

ANNEXES

1.5 Plan d'action Pluri-annuel

Diagnostic

- 2. 2. Validation de la mesure PID : article E&T
- 2. 3. Gaz du sol : (a) rapport N. Luzé, (b) article soumis au J. Contaminant Hydrology
- 2. 4. Préleveur ciblé et mesures de COV : rapport d'avancement
- 2. 5. Mesures en continu d'épaisseurs de flottant : article E&T
- 2. 6. Mesures acoustiques : (a) rapport de stage d'IUT et (b) rapport de licence professionnelle de K. Senvardar

Traitement

- 3. 2. Mesure des flux de métaux dans les sols : article Environmental Monitoring Assessment
- 3. 3. Estimation des flux à différentes échelles : (a) Article L/S dans E&T et (b) article soumis à J Hazardous Materials
- 3. 4. Cf Thèse F. Coutelot
- 3. 5. Article revue bibliographique tensioactifs dans Reviews in Environment and Biotechnology
- 3. 6. Rapport bibliographique interne sur l'ISCO
- 3. 7. Comparatif techniques de traitements au laboratoire : (a) article expérimentations en batch soumis à Remediation journal, (b) rapport A. Ricaud, (c) article expérimentations en colonnes à soumettre à Groundwater Monitoring and Remediation
- 3. 8. Comparatif traitement échelle pilote 3D : article à soumettre à J. Contaminant Hydrology
- 3. 9. Comparatif traitement thermique : rapport interne
- 3. 10. Injection de mousse en colonne : article Transport in Porous Media
- 3. 11. Comportement de la mousse en milieu hétérogène : rapport interne

Risques

- 4. 2. Gestion des terres excavées : rapport transmis au groupe de réflexion
- 4. 3. Modèles de risque de volatilisation : rapport interne
- 4. 4. Volatilisation : (a) rapport interne sur l'expérimentation sur site, (b) rapport de E. Ngatchou
- 4. 5. Etude bibliographique sur les bio-essais : article E&T
- 4. 6. Bio-essais tests de terrain : (a) caractéristiques des sites étudiés, (b) rapport final indice bio essais, (c) rapport comparaison test Omega 3, (d) rapport comparatif site St Cyprien
- 4. 7. Bio-analytique lien toxicité -molécules : (a) Article site créosote à soumettre (b) Article site PCB à soumettre

Thèses (à télécharger sur Agora)

1. Thèse Fanny Coutelot
2. Thèse Estefania Del Campo
3. Thèse Florie Jousse
4. Thèse Maximilien Delafoulhouze

ANNEXE 1.5

Plan d'Action Pluri-annuel

Fondation partenariale InnovaSol

Plan d'action Pluriannuel

Version du 11/06/2010

Ce document présente les trois volets du Plan d'Action Pluriannuel qui va structurer les activités de la Fondation partenariale InnovaSol pendant la durée de son mandat.

Les trois volets constitutifs sont les suivants :

- La Recherche Développement et Innovation
- La Veille
- La Communication

1. La Recherche Développement et Innovation

Le travail de la fondation vise à apporter un soutien scientifique fort aux problématiques industrielles dans le domaine des sols pollués. Notre objectif sera de maîtriser la mobilité des polluants dans des milieux hétérogènes, de mieux caractériser leurs impacts pour améliorer l'efficacité des traitements.

Actuellement la maîtrise des pollutions passe par une meilleure caractérisation des milieux très hétérogènes que sont les sites pollués. Toutes les techniques, classiques et novatrices seront utilisées pour réduire fortement les incertitudes sur la localisation et le type de contamination. Par ailleurs la compréhension de la mobilité réelle des polluants in situ permettra d'améliorer significativement les méthodes de traitement. Les approches multi-échelles (laboratoire -> pilote de terrain) appliquées sur plusieurs méthodes seront les garantes du choix des techniques les plus performantes.

En parallèle, un travail approfondi sur l'écotoxicologie nous aidera à mieux définir des objectifs de réhabilitation réalistes et respectueux des milieux.

En amont de ces questions la Fondation consacrera un effort important aux nouveaux capteurs ou techniques de mesures in situ. A l'aval, l'ensemble des informations rassemblées sur les sites d'études permettra d'établir des bases plus solides pour l'analyse des risques et la gestion financière des opérations de réhabilitation.

Projet 1 – Caractérisation in situ des sols et des eaux

Il s'agit de tester, voire développer des techniques de caractérisation de sols qui sont soit plus rapides, soit applicables in situ, soit apportant des informations nouvelles sur les sites. On utilisera des capteurs ou méthodes existants, ou en développement dans les laboratoires de la fondation ou d'autres. Ce projet pourra être en appui aux projets suivants pour fournir des données fiables ou, à l'inverse, utiliser les sites des autres projets, pour tester un nouveau capteur.

Projet 2 – Lixiviation et immobilisation

Il s'agit d'établir une méthodologie fiable permettant d'estimer un taux de lixiviation maximal d'un sol pollué si celui-ci reste en place. A partir de la littérature et des tests des méthodes normées une approche pragmatique sera développée. Il s'agit de développer une expertise interne qui puisse servir de base de comparaison avec les tests classiques. Cette approche sera utilisée sur des sols contaminés en métaux et en HAP. Sur les sols contaminés en métaux montrant des taux de lixiviation élevés, on testera des méthodes d'immobilisation pouvant être appliquées in situ . L'immobilisation est conçue comme un technique applicable aux concentrations élevées et complémentaire à la phytoremédiation.

Projet 3 – Traitement de polluants en phase organique

L'objectif de ce thème est de mettre au point une ou des techniques de réhabilitation permettant de diminuer de façon très significative (+ de 90%) les émissions liées à une source de pollution organique en phase. Pour cela nous comparerons plusieurs techniques existantes (pompage, ajout de surfactant, thermique, oxydation...) afin d'établir à la fois le domaine d'application de chacune, mais aussi la stratégie de mise en œuvre ainsi que les rendements potentiels. Nous utiliserons à la fois des expériences en colonnes, sur pilotes de laboratoires et sur site.

Projet 4 – Ecotoxicologie

Sur de nombreux sites, le risque lié à la pollution vis à vis des écosystèmes est souvent évoqué, voire calculé, rarement mesuré. En raison de la complexité de la question, celle-ci ne peut être traitée dans sa totalité au sein de la fondation. En premier lieu nous testerons de nombreux bio-tests pour déterminer ceux qui sont le mieux adaptés à une problématique donnée (type de polluant, doses, suivi..). Ce type de test pourrait être utilisé en complément à d'autres approches pour étayer une stratégie de gestion de site. Par ailleurs, nous souhaitons développer une analyse approfondie de l'origine de la toxicité par des méthodes combinant analyse de toxicité cellulaire et caractérisation chimique détaillée. Ici il s'agit de mieux cibler les molécules à étudier sur site pour obtenir une meilleure évaluation de l'écotoxicité.

Projet 5 – Maîtrise des risques et optimisation des coûts

Ce thème est transversal à un certain nombre d'actions précédentes. Ici l'objectif est de déterminer des stratégies pertinentes pour aborder l'investigation, le traitement et le suivi d'un site. Deux questions seront abordées : (i) quels outils permettent de mieux maîtriser les risques liés aux sites tout au long de leur vie ? et (ii) comment utiliser conjointement l'étude de risque et la connaissance des techniques de traitement pour optimiser les coûts liés à la gestion des sites.

2. La veille et le retour d'expérience

Ce volet viendra compléter le volet scientifique, dont la veille sera réalisée au travers des projets.

L'activité de veille s'intéressera spécifiquement au retour d'expériences d'opérations réelles (diagnostics ou dépollution) qui pourront émaner soit des membres fondateurs, soit d'une activité de veille menée au travers des publications, des revues professionnelles et des actes de colloques et manifestations.

Le rendu de la veille sera structuré en base de données accessible aux membres via un extranet.

Les thèmes de veille seront définis précisément au début du mandat de la Fondation par le Comité de direction. Ils seront revus régulièrement par le Comité

3. La communication

Communiquer sur les résultats de ses travaux est un objectif majeur d'InnovaSol et une composante intrinsèque d'une structure de Fondation.

Le Plan de communication comportera 4 volets :

- La communication scientifique
- La communication de prise de position
- La communication promotionnelle
- La communication interne

La communication scientifique :

Chaque projet fera l'objet de rapports techniques qui seront diffusés en interne.

La valorisation scientifique des résultats utilisera ensuite les voies classiquement utilisées dans ce domaine, après accord de toutes les parties :

- Publication dans des revues à comité de lecture,
- Présentations dans des colloques
- Thèses

Une journée technique annuelle sera organisée à partir de la deuxième année. Chaque journée s'intéressera à un thème en relation avec les travaux de la Fondation avec l'objectif de restituer des résultats et d'ouvrir le débat vers l'extérieur.

La communication de prise de position :

Elle vient en complément de la communication scientifique et vise à faire connaître la position de la Fondation sur les différents sujets liés à la gestion des sols pollués.

Elle prendra notamment la forme d'articles publiés dans les revues professionnelles.

Par ailleurs, une lettre électronique sera mise en place pour permettre de diffuser ces prises de positions auprès des acteurs du domaine.

Enfin, la Fondation s'attachera au travers de ses membres à être présente dans les groupes de réflexion et les réseaux nationaux et européens travaillant sur le sujet.

La communication promotionnelle :

Elle vise à faire connaître de manière générale les activités de la Fondation selon deux voies :

- Une communication permanente au travers d'un site internet regroupant les différents volets (actualité, travaux scientifique, prise de position...)
- Une communication via les médias au travers de reportages audiovisuels et écrits. Ces reportages couvriront systématiquement les manifestations organisées par la Fondation. Ils porteront également sur des actions spécifiques sur lesquelles les membres de la Fondation souhaitent particulièrement communiquer.

La communication interne :

Supportée par un intranet intégré au site de la Fondation, elle mettra à disposition des membres toutes les informations relatives au fonctionnement de la Fondation.

Enfin la communication interne passera également par la tenue de réunions semestrielles du Comité de Direction et du Comité scientifique

L'ensemble de la communication de la Fondation sera supportée par une charte graphique.

Annexe : Fiches projets

Projet 1 – Caractérisation in situ des sols et des eaux

Objectifs

Il s'agit de tester, voire développer des techniques de caractérisation de sols qui sont soit plus rapides, soit applicables in situ, soit apportant des informations nouvelles sur les sites. On utilisera des capteurs ou méthodes existants, ou en développement dans les laboratoires de la fondation ou d'autres. Ce projet pourra être en appui aux projets suivants pour fournir des données fiables ou, à l'inverse, utiliser les sites des autres projets, pour tester un nouveau capteur.

Démarche

Deux orientations majeures sont envisagées au cours du projet :

- Tester de nouveaux types d'analyses permettant de faire un meilleur tri sur site et donc d'économiser en coût d'analyse ou de prendre des décisions plus rapidement. Il peut s'agir de capteurs de terrain ou de méthodes extractives simples, applicables sur site.
- Tester des capteurs cumulatifs, qui peuvent rester sur site et être analysés après plusieurs mois afin d'avoir une information intégrative sur la durée de temps choisie. Sur la durée, il peut aussi être envisagé de tester des capteurs pouvant donner des alertes en fonction de certains seuils.

Quelles que soient les nouvelles méthodes envisagées, celles-ci seront associées à des mesures de laboratoire classiques afin de certifier leur validité. Par ailleurs, afin de fiabiliser les analyses de terrain, la notion de représentativité des échantillons sera toujours prise en compte dans les diverses démarches.

Les méthodes à tester peuvent évoluer au cours du projet en raison de la mise sur le marché de nouveaux appareils ou capteurs.

Mesure in situ

Différents exemples de mesures in situ peuvent être envisagés. En ce qui concerne les métaux, les méthodes de fluorescence X portables doivent absolument être testées et comparées aux données de laboratoire pour définir leur validité. Pour les organiques, il s'agit de tester la mesure directe de gaz sur site (par micro-GC), ou la mesure par pompage des gaz du sol, avec ou sans chauffage. Il est aussi possible d'utiliser des méthodes d'extraction simples de terrain (p.ex. mallette Secomam pour les HAP). Selon les problématiques, certaines techniques de repérage des phases organiques (flottant, coulant) peuvent demander une validation.

En présence d'un besoin de données sur des profondeurs importantes, nous pourrions être amenés à tester les capteurs associés aux géoprobes. Les mesures seront effectuées en majorité sur les sites dédiés aux projets 2 et 3.

Capteurs cumulatifs, capteurs d'alerte

Il existe différents capteurs cumulatifs à positionner in situ qui ont été testés pour les eaux de surface (ex. POCIS, DGT, DET...) il conviendrait d'établir leur fiabilité pour les eaux souterraines, mais peut-être aussi de tester des mises en place directe dans le sol. Ces données seront comparées aux tests de lixiviation et aux données écotoxicologiques.

Par ailleurs, plusieurs méthodes de détermination de profils verticaux de teneurs en polluants, comme par exemple les capteurs par diffusion, sont appliquées sur site, nous testerons ces méthodes sur un ou plusieurs sites montrant de forts gradients de concentrations verticaux.

Selon les avancées du marché, notamment sur les limites de détection des capteurs in situ, nous sélectionnerons divers capteurs pouvant faire l'objet d'un suivi en continu. Ces capteurs seront

testés en parallèle de mesures régulières dans les eaux ou l'air, pour déterminer s'ils peuvent être utilisés en tant que système d'alerte.

Stratégie d'échantillonnage

Sur différents sites, nous testerons des stratégies d'échantillonnage diverses, avec notamment des densités de points variées. A l'aide de schémas d'échantillonnage emboîtés, il sera possible de déterminer la pertinence de stratégies d'échantillonnage peu denses, mais aussi la validité de techniques d'interpolation (notamment géostatistique).

Tâches

- Comparaison entre fluoX et mesures de laboratoire
- tests de capteurs intégrateurs sur les eaux souterraines
- adaptation de capteurs intégrateurs à la mesure sur les sols

Moyens

capteurs

Projet 2 – Lixiviation et immobilisation

Objectifs

Il s'agit d'établir une méthodologie fiable permettant d'estimer un taux de lixiviation maximal d'un sol pollué si celui-ci reste en place. A partir de la littérature et des tests des méthodes normées une approche pragmatique sera développée. Il s'agit de développer une expertise interne qui puisse servir de base de comparaison avec les tests classiques. Cette approche sera utilisée sur des sols contaminés en métaux et en HAP. Sur les sols contaminés en métaux montrant des taux de lixiviation élevés, on testera des méthodes d'immobilisation pouvant être appliquées in situ . L'immobilisation est conçue comme un technique applicable aux concentrations élevées et complémentaire à la phytoremédiation.

Démarche

Le projet comprendra trois phases majeures :

- une phase de caractérisation des sols contaminés, ceci sur des sites qui peuvent atteindre plusieurs hectares. Il s'agit donc de mettre en oeuvre des techniques rapides et robustes
- une phase de tests de laboratoire visant à définir les risques présentés par les sols contaminés en terme d'écoulements vers les eaux souterraines et à tester des protocoles de traitement permettant de limiter ces risques
- une phase de test sur site, permettant de valider la technique optimale, et d'évaluer son coût selon le contexte d'application.

Les études seront menées sur trois sites présentant des problématiques différentes (cendres, arsenic, mercure..), avec la même démarche sur chacun des sites.

Caractérisation

La caractérisation des sites représente un aspect important du travail. En effet, une bonne caractérisation peut déjà conduire à des économies importantes, car il est possible de limiter ainsi l'ampleur des mises en décharge de sols. Souhaitant mettre en place des méthodes de caractérisation rapides et robustes, nous favoriserons les méthodes de terrain. Nous suggérons la méthode suivante :

- sondages rapides au pénétromètre léger jusqu'à des profondeurs de 1m sur un maillage assez fin,
- en parallèle des mesures géophysiques de surface seront testées (résistivité EM, polarisation provoquée),
- analyse des échantillons recueillis sur le terrain à l'aide d'un outil de fluorescence-X portable (pour les métaux), ou de techniques d'extraction (organiques)
- prélèvement d'une partie des échantillons pour analyse comparative en laboratoire à l'aide d'une procédure d'extraction simplifiée (applicable sur d'importantes séries),
- analyse statistique et géostatistique des données de terrain pour définir les volumes contaminés,
- étude des distributions verticales afin de mettre en évidence d'éventuels déplacements de métaux.

Par ailleurs les données obtenues par géophysique seront comparées aux données mesurées sur le terrain et au laboratoire afin de déterminer les potentialités de la géophysique pour une exploration extensive du sol de surface.

Tests de laboratoire

L'objectif des tests de laboratoire est de quantifier les flux de polluants lixiviables dans les sols prélevés et, pour les métaux, de mettre en place des techniques d'immobilisation.

En premier lieu, il sera nécessaire de tester sur une partie des échantillons prélevés, les techniques classiques de lixiviation (normes françaises, allemandes, européennes). Il s'agit d'établir les différences d'efficacité des méthodes existantes et de déterminer si elles présentent le même comportement sur des sols différents. Cette partie sera soutenue par une synthèse de la bibliographie conséquente sur ce domaine, notamment en ce qui concerne les métaux. Les aspects expérimentaux seront aussi dédiés aux HAP sur lesquels nettement moins d'information est disponible.

Afin de caractériser le taux de lixiviation des polluants en conditions "non modifiées" nous proposons la démarche suivante :

- à partir d'échantillons de terrain, réalisation de plusieurs colonnes de petites dimensions pour chaque profil de sol. Les colonnes prélevées à des profondeurs croissantes sont reliées par des tubes avec possibilité de prélèvement,
- le protocole de fabrication et mise en place des colonnes sera défini à partir des nombreuses données de la littérature et des normes existantes (notamment en Allemagne)
- injection d'eau en goutte à goutte à la surface des colonnes superficielles avec prélèvement intermédiaire et en bas de la série,
- l'eau injectée sera composée, dans un premier temps, d'eau pure, puis d'eau légèrement acide et contenant un sel neutre de type NaNO_3 .
- les eaux provenant de chaque point de prélèvement seront analysées pour leurs teneurs en métaux mais aussi pour les paramètres majeurs (pH, Eh, ions)
- pour les métaux, la série de composition des eaux sera modélisée (Phreeqc) afin de déterminer s'il existe des phases minérales contenant des métaux avec lesquelles les eaux sont en équilibre,
- sur certaines séries de colonnes, des essais d'injection d'eau de façon irrégulière (proche du régime des pluies) seront testées et comparées aux séries avec injection continue.

Tous les moyens seront mis en œuvre afin que la démarche soit simple, reproductible, et réalisable aisément par d'autres laboratoires. Ces données seront comparées aux extractions normalisées afin de mieux cerner le risque de lixiviation associé aux sols.

La phase de mesure par injection d'eau sera utilisée pour définir les risques que génèrent ces sols. L'analyse des données sera liée aux mesures de terrain selon deux axes : (i) déterminer s'il existe, pour certains métaux, un lien entre les teneurs totales mesurées en fluorescence X et les flux lixiviés, et (ii) s'il existe un lien entre ces mêmes flux de métaux et les gradients verticaux de teneur en métaux au sein des profils de sols. De la même manière, les concentrations dans les lixiviats seront comparées aux concentrations des substances fixées sur les capteurs in situ (projet 1).

Afin de tester différents réactifs permettant d'immobiliser les métaux nous opterons pour la procédure suivante :

- test en "batch" de mélange des échantillons de sols les plus contaminés avec des solutions favorisant la fixation des métaux (phosphates, sulfures, fer sous différentes formes, aluminium, silicium...). On utilisera uniquement des apports sous forme de solution, afin de pouvoir les injecter par la suite,
- les mélanges réactifs ayant obtenu le taux d'immobilisation le plus élevé seront ensuite testés sur colonne selon la procédure décrite plus haut. Le réactif est injecté dans la colonne jusqu'à son apparition à l'extrémité, puis après un temps d'attente, de l'eau est de nouveau injectée,
- selon la vitesse de la réaction dans les colonnes, il sera possible d'ajouter un catalyseur de réaction ou au contraire un agent retardant l'immobilisation,

- si les résultats sur colonne ne sont pas assez probants, on testera un chauffage des échantillons qui devrait permettre d'accroître la précipitation des phases solides

Validation de terrain

Sur les sites sélectionnés, des essais d'injection des produits retenus seront réalisés. Afin de valider la procédure d'injection, nous proposons l'approche suivante :

- sélectionner une zone contaminée de quelques dizaines de m²,
- réaliser des sondages pour déterminer les teneurs totales et prélever des échantillons à différentes profondeurs
- mettre en place des colonnes selon le protocole de la section précédente et mesurer les flux lixiviés
- injecter sur le terrain le réactif d'immobilisation, attendre une à plusieurs semaines,
- refaire les prélèvements et les colonnes à l'équivalent de celles réalisées avant injection et mesurer les flux lixiviés

La comparaison des flux lixiviés avant et après injection du réactif permettra de quantifier de façon précise l'effet de la méthode d'immobilisation préconisée.

Le rendement de cette méthode sera comparé à une approche de traitement sur site, soit avec des réactifs selon la méthode batch soit par des méthodes thermiques ou d'autres méthodes connues des propriétaires de sites. Un retour sur site sera effectué après 1 puis 2 ans pour valider la fixation à long terme.

Au cours des campagnes de terrain et des travaux de laboratoire, le temps de travail associé aux différentes tâches sera noté afin de pouvoir remonter à des coûts potentiels des opérations si elles sont réalisées par des entreprises.

Tâches

- Mise au point des colonnes et prélèvement
- Mesures de terrain géophysique
- Prélèvement de terrain avec analyse sur site
- Batch
- Colonnes
- Modélisation des résultats
- Prélèvement et injection de terrain
- Colonnes avec sol avant et après injection

Moyens

- pénétromètre portable ou fixé sur véhicule
- fluorescence X de Terrain
- analyseur métaux de laboratoire (AAS)
- bloc chauffant d'extraction

Projet 3 – traitement de polluants en phase organique

Objectifs

L'objectif de ce thème est de mettre au point une ou des techniques de réhabilitation permettant de diminuer de façon très significative (+ de 90%) les émissions liées à une source de pollution organique en phase. Pour cela nous comparerons plusieurs techniques existantes (pompage, ajout de surfactant, thermique, oxydation...) afin d'établir à la fois le domaine d'application de chacune, mais aussi la stratégie de mise en œuvre ainsi que les rendements potentiels. Nous utiliserons à la fois des expériences en colonnes, sur pilotes de laboratoires et sur site.

Démarche

Plusieurs techniques de traitement de sources organiques ont été proposées, mais aucune n'est extrêmement développée. En effet, le traitement de ce type de zones se heurte à de nombreuses difficultés. En premier lieu, il est difficile de localiser précisément la zone source et d'estimer son volume, donc de dimensionner le traitement. Ensuite, la teneur résiduelle en substance organique dans une nappe reste souvent élevée même en présence d'un écoulement. Enfin, l'hétérogénéité du milieu est accentuée en présence d'une phase organique car la présence du produit conduit à une nette réduction de la perméabilité et limite donc la pénétration de tout type de fluide.

Face à ces difficultés il existe deux grands types de techniques : (i) celles qui vont favoriser la mobilité de la substance (pompage, thermique, injection de surfactant ou de cosolvant) et (ii) celles qui vont essayer de détruire la substance in situ (oxydation in situ, thermique haute température). Ces deux techniques ont un point commun : la difficulté à atteindre l'ensemble de la zone contaminée.

Au vu de l'ampleur de la tâche et de la faible bibliographie consacrée aux applications sur site, nous proposons d'aborder la question d'une façon assez large, en comparant les différentes techniques, et en tentant de quantifier leurs rendements

Techniques à explorer

Nous proposons d'explorer une série de techniques, avec des degrés différents. S'il s'avère qu'une des techniques est très difficile à appliquer ou donne des résultats médiocres au laboratoire, elle pourra être abandonnée lors des phases suivantes. Les techniques à explorer sont les suivantes :

- Pompage : dans un certain nombre de situations (notamment en présence de LNAPL) le pompage simple au sein de la phase organique peut donner de bons résultats. Il convient de voir comment l'optimiser.
- Accumulation passive : installer un dispositif (membrane, tube..) hydrophobe qui va stocker les hydrocarbures. En présence d'une phase visqueuse ou de pollutions de faibles dimensions, ce dispositif peut devenir compétitif.
- Injection de surfactant/cosolvant : Il est possible d'améliorer nettement le système de pompage par l'injection de surfactants ou de cosolvant qui vont conduire à une bien plus grande mobilisation du polluant et donc à une efficacité accrue. Les essais effectués démontrent que le verrou principal est la quantité de solvant ou de surfactant nécessaire.
- Oxydation chimique : il s'agit d'injecter un oxydant fort (eau oxygénée, persulfate, permanganate, réactif de Fenton) qui va oxyder le polluant organique. Appliquée sur de nombreux sites, la limite est la mauvaise connaissance du trajet du produit injecté et un coût en oxydant assez élevé.

- Traitement thermique : le chauffage du sol favorise la vaporisation des composés qui sont ensuite récupérés dans la phase gaz du sol à l'aide d'un réseau de drains ou de piézaires. Rarement appliquée, mais souvent avec succès, cette technique souffre certainement de l'image du coup énergétique.
- Injection de vapeur : processus qui est plus puissant que le précédent car l'ajout de vapeur va conduire à un déplacement de la phase organique, on peut donc aussi récupérer de la phase huile dans des forages. La difficulté d'application majeure est la maîtrise de la trajectoire de la vapeur.
- Encapsulation : il s'agit de précipiter un solide sur quelques cm autour de la zone source afin d'éliminer tout transfert vers la nappe. Ce processus peut être suivi d'un pompage à l'aide de surfactants très simplifié car dans une zone fermée. Technique très peu appliquée peut-être en raison de la difficulté de réaliser une précipitation de solide in situ.

Caractérisation de la source

Pour chaque traitement d'une source, meilleure est la connaissance du volume, plus le traitement sera rentable économiquement. Malheureusement, une connaissance détaillée est extrêmement difficile car de nombreuses approches ne sauront pas faire la différence entre une zone contenant 10% de phase huile et une zone en contenant 90%.

Nous proposons quatre techniques complémentaires à appliquer sur site :

- la plus classique est la méthode qui consiste à réaliser des sondages (de type geoprobe) suivis d'analyses. Outre le coût des sondages, les prix sont grevés par le coût analytique. En présence d'un type de polluant connu, nous testerons des méthodes simples d'analyses sur site (extraction sur site et fluorimétrie p.ex.) pour minimiser ces coûts.
- Une autre méthode appliquée sur certains sites américains consiste à établir un bilan de flux de polluant à l'aval de la zone source sur une ligne de piézomètres. Il existe des relations empiriques entre la quantité dans la zone et les flux sortants. Cette méthode a un certain nombre de variantes (traceur lipophiles, pompage intégral) qui ont déjà fait l'objet de tests dans la littérature.
- La géophysique, et notamment la polarisation provoquée, peut constituer une approche complémentaire, car elle semble être sensible à la présence d'une phase non chargée dans le milieu poreux. Elle sera comparée aux autres approches sur un des sites tests.
- L'analyse du Radon du sol en surface. Un article a en effet montré une relation nette entre la présence d'une phase flottante et des concentrations en radon réduites en surface.

Selon la configuration des sites, nous essaierons de comparer au moins deux méthodes sur un site donné.

Expériences de laboratoire

Les expériences de laboratoire seront réalisées sur des colonnes en verre contenant du sable. L'hydrodynamique des colonnes sera caractérisée avant injection d'une quantité connue de phase organique proche de l'entrée de celle-ci. Chaque expérience sera réalisée en duplicat. Le témoin consistera en une colonne dans laquelle on injectera de l'eau en continu et où l'on suivra les concentrations de polluants en sortie. On réalisera ensuite un plan d'expérience où l'on fera varier les facteurs suivants :

- le traitement : oxydation, thermique, surfactant, vapeur. L'encapsulation conduisant à un bouchage de la colonne, sera testée différemment : on ne mesurera que la baisse de perméabilité.
- Le type de sol : sable, sable –limoneux, limon

- Les paramètres du traitement tels que température, concentration en oxydant, type de surfactant, pression de vapeur, qui seront donc différents selon le traitement. Des gammes de paramètres a priori seront tirées de la littérature.

L'efficacité du traitement sera déterminée par la proportion de polluant restituée en sortie de colonne mais aussi le temps de sortie et le ratio entre pourcentage sorti et quantité de ressource (surfactant, température..) utilisée.

Suite à ces expériences en colonne, nous obtiendrons donc un premier tri : il sera possible de déterminer les paramètres optimaux pour l'utilisation de chaque méthode. Par ailleurs, il est possible que certaines méthodes s'avèrent dès ce point là trop peu satisfaisantes, elles seront donc abandonnées.

Ensuite, nous mettrons en place des tests sur pilote, de type pilote vertical en deux dimensions (quelques cm de large, quelques dm de long et de haut) en milieu saturé. Le pilote comprend un certain nombre de "piézomètres" qui permettent de réaliser des injections et des mesures. Comme sur les colonnes, une quantité connue de polluant sera injectée dans le pilote et laissée pour stabilisation pendant quelques jours. A cet instant on mettra en place une circulation d'eau et une mesure en continu à l'aval de la source. Ce point permettra de tester les approches reliant quantité de polluant dans la source et flux sortant.

L'étape suivante consistera à tester chacune des techniques optimisée précédemment dans les colonnes. Le bilan de matière à l'échelle du pilote permettra de déterminer l'efficacité de la technique considérée en deux dimensions. La visualisation des expériences constituera un aspect important du travail, afin de comprendre les limites du procédé et comment l'améliorer. Sur les procédés les plus performants, des expériences successives seront effectuées afin d'optimiser la technique.

Pour le procédé d'encapsulation, il sera possible, en deux dimensions de faire une comparaison directe avec les autres approches, en deux temps. Dans un premier temps, il sera possible de caractériser l'efficacité de l'encapsulation grâce au bilan de flux de polluant sortant de la zone source. Dans un deuxième temps, en présence d'une zone isolée, il sera possible de mettre en place un pompage au sein de cette zone pour évaluer la quantité extractible.

L'efficacité des traitements dépend fortement de l'hétérogénéité du milieu et il est donc difficile d'extrapoler directement les résultats obtenus en colonne et sur le pilote à un site précis. Aussi, nous concevrons un test spécifique centré sur la variabilité des taux d'élimination du polluant à partir de carottes de sols du site. La variabilité locale du taux d'élimination, obtenue sur diverses prises d'échantillons sera comparée aux résultats du pilote pour estimer les taux d'élimination sur site.

Tests de terrain

Les tests de terrain auront lieu sur plusieurs sites. Sur chaque site sélectionné nous proposons la démarche suivante :

- Caractérisation de la zone source selon les méthodes présentées ci-avant.
- Pour chacune des techniques testées, installation de trois piézomètres, deux dans la zone source à un ou 2 mètres l'un de l'autre sur un axe perpendiculaire à l'écoulement et un juste à l'aval de ces deux piézomètres (1 m ou 2) en dehors de la zone contenant une proportion importante de phase organique. Pour le traitement thermique, les 2 piézomètres amont sont remplacés par des électrodes thermiques
- Lors du forage de ces piézomètres, carottage et analyses permettront de quantifier la phase organique.
- Sur le forage aval, un suivi régulier des concentrations à plusieurs profondeurs sera utilisé pour établir le flux de pollution sortant. Une partie des échantillons seront aussi utilisés pour établir la signature isotopique du polluant.

- Eventuellement isoler des sections de forages à l'aide de packers afin de ne travailler que sur les zones présentant une phase organique identifiée.
- Mettre en place la technique de traitement sélectionnée. Le dimensionnement (flux de ressources, durée..) sera effectué au préalable à l'aide des expériences de laboratoire et des teneurs en polluant mesurées.
- Au cours du traitement suivre les teneurs en polluants à l'aval des piézomètres d'injection et de pompage. Ceci permettra d'établir un nouveau bilan de flux sortant de la zone traitée. Les teneurs seront suivies pendant plusieurs mois après le traitement.
- Pour différencier les phénomènes de destruction et de déplacement hors zone de traitement, on utilisera les mesures isotopiques. En effet, s'il y a destruction de polluant les signatures isotopiques seront modifiées.
- A la fin du traitement on réappliquera la technique de caractérisation appliquée en début de test sur la zone traitée pour faire un bilan d'efficacité du traitement.

Tout au long des tests de terrain, les ressources matérielles, logistiques et en personnel, utilisées seront comptabilisées afin d'établir un coût estimatif de la technique.

Tâches

- tests sur colonnes
- tests sur pilote
- caractérisation des sites
- suivi et bilan de flux avant traitement
- traitement in situ avec plusieurs techniques en parallèle
- suivi pendant et après traitement
- analyses isotopiques

Moyens

- colonnes
- pilotes
- matériel géophysique
- géoprobe
- analyseur GC
- analyseur TOC
- analyseur HPLC
- forages sur site
- station d'injection de réactifs et de vapeur
- sondes thermiques

Projet 4 – Ecotoxicologie

Objectifs

Sur de nombreux sites, le risque lié à la pollution vis à vis des écosystèmes est souvent évoqué, voire calculé, rarement mesuré. En raison de la complexité de la question, celle-ci ne peut être traitée dans sa totalité au sein de la fondation. En premier lieu nous testerons de nombreux bio-tests pour déterminer ceux qui sont le mieux adaptés à une problématique donnée (type de polluant, doses, suivi...). Ce type de test pourrait être utilisé en complément à d'autres approches pour étayer une stratégie de gestion de site. Par ailleurs, nous souhaitons développer une analyse approfondie de l'origine de la toxicité par des méthodes combinant analyse de toxicité cellulaire et caractérisation chimique détaillée. Ici il s'agit de mieux cibler les molécules à étudier sur site pour obtenir une meilleure évaluation de l'écotoxicité.

Contexte

Malgré les progrès constants réalisés dans le domaine des analyses physico-chimiques, notamment en spéciation et sur les relations structure moléculaire/effet (QSAR), il est encore difficile d'évaluer le risque généré par la concentration d'une substance dans un milieu réel et en conditions de mélange.

Parallèlement, il existe un certain nombre d'outils biologiques (biomarqueurs, bioindicateurs, bioessais) dont la réponse au contact d'une matrice sol rend compte d'une exposition ou d'un effet induit par la matrice sans que l'on puisse déterminer la cause précise.

Devant ce double constat, la complémentarité entre les deux approches ne fait plus aucun doute. Néanmoins, de nombreuses questions subsistent concernant les tests écotoxicologiques en termes d'outils d'aides à la décision («bruit de fond» de la réponse, seuil acceptable de cette réponse, signification de la réponse et possibilité d'extrapolation aux niveaux supérieurs [de l'individu vers l'écosystème...et l'homme]...)

Bien qu'une attention particulière soit portée à l'introduction de substances dangereuses dans le milieu, il est devenu indispensable de s'orienter vers des méthodes de "screening" moléculaires en raison de la multiplicité des polluants présents. Leur identification nécessite de disposer de moyens analytiques performants couplés à des outils de diagnostic de toxicité potentielle car l'analyse chimique seule ne suffit pas. Une des difficultés rencontrées pour une évaluation correcte de l'état de contamination de ces systèmes provient du caractère multi-contaminants (multi-sources, multi-classes chimiques). En effet, en mettant en œuvre une analyse chimique, il est nécessaire pour obtenir de bonnes performances en termes de sensibilité et de spécificité, d'effectuer des choix et de cibler les composés à analyser (analyses orientées), ce qui peut donc conduire à passer à côté de composés majoritaires et toxiques si on ne les a pas pré-sélectionnés. De plus, les coûts analytiques limitent fortement le nombre de substances étudiées.

Pour pallier ces limites, il apparaît intéressant de se tourner vers une évaluation biologique des effets potentiels, en utilisant les bio-essais. En effet les bio-essais, dont certains sont spécifiques de mécanismes d'action (biotests cellulaires), peuvent être plus rapides, plus économiques et surtout plus pertinents pour évaluer la toxicité potentielle globale des cocktails de substances réellement présentes dans l'environnement.

Par ailleurs, une progression dans le domaine de l'écotoxicologie pourrait permettre de mieux situer la problématique actuelle de la réutilisation des terres, avec particulier la notion de retour à des fonctionnalités de sol (approche pédologique et microbiologique)

Démarche

Le but est donc de développer une approche combinant analyses chimiques et bio-tests de toxicité dans une logique de suivi de la qualité chimique des sols. Les extraits de sols sont fractionnés et

les fractions testées quant à leur toxicité. Le travail n'a pas pour ambition d'évaluer les conséquences potentielles pour les écosystèmes mais uniquement d'évaluer le niveau de toxicité et définir la nature des substances toxiques présentes dans les sols selon les effets mis en évidence sur les fractions obtenues (effect directed analysis ou EDA). La stratégie privilégiée est l'utilisation de tests standardisés (Microtox®, DR et ER-CALUX® et le SOS Chromotest) qui ont déjà été largement validés aussi bien pour la mesure de la toxicité de composés purs que celle de mélanges complexes de polluants. Ces tests diffèrent par leur sensibilité et la nature des réponses mesurées, en les combinant on peut espérer augmenter la gamme des composés toxiques détectés et abaisser le seuil de détection de la toxicité. Néanmoins compte tenu de la très grande variété des substances potentiellement présentes, nous avons fait le choix de cibler notre analyse sur les composés CMR (cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques) qui sont bien représentés dans le milieu et qui font peser un risque à long terme sur les biocénoses.

Nous proposons la démarche détaillée suivante :

- Une première étape bibliographique sera utilisée pour sélectionner une batterie d'une dizaine de tests comprenant des tests courants, ou des tests plus récents, si des résultats montrent qu'ils sont très prometteurs. Lors de cette sélection on recherchera en priorité des approches intégrées (biomarqueurs /bioessais, multi espèces), qui soient relativement simple à mettre en œuvre. On privilégiera les approches pour lesquelles il existe une échelle permettant de quantifier la réponse et pour lesquelles une estimation de la variabilité naturelle est disponible
- Au cours d'une deuxième étape, nous sélectionnerons une vingtaine de sols (à partir des prélèvements et des analyses provenant des projets 1 et 2) qui seront soumis à un panel d'analyses très large. Ces sols seront contaminés en métaux, molécules organiques ou en mélange des deux.
- Parmi ces sols, on en sélectionnera 3 ou 4 comme étant représentatifs des pollutions rencontrées chez les membres fondateurs et comme étant fortement pollué et entraînant une mortalité complète de la végétation et de la faune. Ces sols serviront de « sols de référence » à l'image des matériaux de référence utilisés en analytique. Les sols de référence seront utilisés en gamme de dilution pour positionner les intervalles de réponses des différents marqueurs.
- Dans un deuxième temps, la gamme des autres sols sera utilisée directement comme milieu de culture pour le test considéré. Il sera ainsi possible pour le même sol de comparer différents tests et de déterminer ainsi le domaine d'applicabilité des différents tests.
- En parallèle, à partir des essais de lixiviation effectués sur des colonnes de sols, il sera possible de comparer le niveau d'écotoxicité et le taux de contamination de l'eau de drainage. Les niveaux d'écotoxicité seront aussi comparés aux mesures des capteurs in situ.
- Sur les sols présentant des taux de contamination moyens et des réponses à certains biotests, on déterminera les substances à l'origine de la réponse. Pour cela, différents extraits organiques seront également testés selon la technique EDA. Dans un premier temps, nous mettrons en œuvre des biotests cellulaires de type « CALUX » sur les séries d'extraits.
- Les extraits organiques montrant des réponses significatives lors des bio-tests, seront ensuite soumis à des séparations successives et seront analysés en détail avec les méthodes appropriées (GC/MS, LC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS, GC/TOF, LC/TOF) permettant de détecter l'ensemble des composés.

La comparaison directe de la composition chimique du sol, des extraits organiques ou des lixiviats avec les tests écotoxicologiques est pertinente car ces mesures sont complémentaires. Cependant, il sera intéressant de faire apparaître des situations pour lesquelles des compositions chimiques réputées toxiques ne le sont pas. Ceci pourrait mettre en évidence des surestimations de toxicité à partir des mesures chimiques. Dans la situation inverse, il serait peut-être important de chercher

des substances toxiques qui ne sont pas couramment analysées pour remplacer des analyses dirigées peu utiles.

Si cela est possible, il pourrait être intéressant de développer un des tests les plus simples afin de l'utiliser comme pré-screening lors d'analyses de sol, afin de limiter les frais d'analyses.

Tâches

- Etude bibliographique
- Essai en dilution sur les sols de références
- Test de l'ensemble des sols avec la batterie
- Traitement des données
- Tests Calux
- Analyses fines d'extraits organiques

Moyens

- Sols pour les essais
- Matériel analytique de laboratoire (GC/MS, LC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS, GC/TOF, LC/TOF)
- Salle d'exposition pour les tests

Projet 5 – Maîtrise des risques et optimisation des coûts

Objectifs

Ce thème est transversal à un certain nombre d'actions précédentes. Ici l'objectif est de déterminer des stratégies pertinentes pour aborder l'investigation, le traitement et le suivi d'un site. Deux questions seront abordées : (i) quels outils permettent de mieux maîtriser les risques liés aux sites tout au long de leur vie ? et (ii) comment utiliser conjointement l'étude de risque et la connaissance des techniques de traitement pour optimiser les coûts liés à la gestion des sites.

Démarche

Le travail sera effectué sur l'ensemble des sites sur lesquels la fondation interviendra et, si possible, d'autres sites des membres fondateurs pour lesquels une documentation suffisante sera présente.

Sur chaque site, les mesures régulières effectuées sur site seront compilées ainsi que les actions de gestion effectuées sur site. En parallèle, on utilisera les données des mesures intégratrices (cf projet 1) pour certains sites. A partir de ces données on pourra, selon un schéma conceptuel donné, estimer l'évolution des risques vis à vis de l'air, de l'eau et du sol au cours du temps pour un site donné. Dans ce contexte, les notions d'atténuation naturelle peuvent être abordées.

Cet historique sera ensuite soumis à plusieurs grille d'analyses. Une première lecture sera orientée vers le risque. Notre objectif est de fiabiliser les analyses de risque. A partir des données historiques, on cherchera à déterminer les incertitudes sur les mesures et leurs effets sur l'estimation des risques. L'accent sera mis sur le rôle des variations naturelles des concentrations, et celui des travaux effectués sur les sites, sur l'estimation des risques

Par ailleurs, sur certains sites, nous mettrons en place des mesures spécifiques (notamment de flux de polluants) permettant d'estimer notamment les risques pour l'air et les eaux de surface, de façon directe. On comparera ces données aux approches classiques afin de déterminer ce qu'elles apportent en terme d'estimation des risques. Les mesures directes seront intégrées dans le calcul du risque pour réduire d'autant les incertitudes.

Sur les sites suivis dans les projets 2 et 3, on pourra comparer les mesures in situ, les capteurs en continu et les analyses écotoxicologiques pour obtenir une meilleure approche du risque.

Un suivi bibliographique et des contacts internationaux seront utilisés pour essayer de mieux qualifier les risques écosystèmes sur les sites concernés.

A partir des données des différents sites, une lecture économique de type coût-avantage sera effectuée. Plusieurs questions seront abordées telles que :

- Quel investissement de caractérisation d'une source pollution est rentable pour optimiser le traitement?
- Comment mieux gérer les frais liés aux prélèvements et aux analyses ?
- Etablir la relation entre le degré d'élimination d'une source de pollution et le coût du traitement.
- Quels sont les coûts environnementaux (notamment en CO₂) associés aux différentes techniques de traitement utilisées?
- Comment estimer le coût de la terre en fonction de ses fonctionnalités ?

Tâches

- inventaire des sites potentiellement intéressants
- collecte de données historiques

- calcul des risques et de leur évolution temporelle sur les sites
- comparaison entre risques estimés et flux mesurés
- utilisation de la base de données pour optimiser les investissements en fonction d'une problématique donnée

Moyens

- mesure de certains flux sur sites (air, eau souterraine vers rivière...)

ANNEXE 2.2

Article

Éléments de validation de la Mesure sur site avec un PID

**Environnement et Technique
Décembre 2012**

Éléments de VALIDATION DE LA MESURE sur site avec un PID



O. ATTEIA⁽¹⁾, B. SCHRAAUWERS, M. MONTBRUN, M. DRAGA,
Fondation Innovasol, Université de Bordeaux

Objectif

Les détecteurs à photo-ionisation (PID) sont très utilisés pour réaliser des cartographies des composés organiques volatiles (COV) sur les sols des sites industriels mais paradoxalement il existe peu d'études concernant l'utilisation de ces capteurs pour l'analyse des gaz du sol.

Il s'agit de mettre en place un protocole d'utilisation d'un détecteur de gaz de type PID sur le terrain qui doit rester rapide, mais donner des résultats les plus fiables possibles.

Le protocole proposé se base sur des échantillons de sols de nature variée dopés artificiellement en polluants, la mesure au PID se faisant sur le gaz à l'équilibre avec le solide. Cette étude a permis de tester la mesure sur du solide, mais aussi de valider le protocole de réalisation (conditionnement de l'échantillon, réalisation des mélanges), ainsi que de tester l'influence de paramètres comme la température et l'humidité du sol. Une comparaison des mesures obtenues avec le PID avec des analyses réalisées en chromatographie en phase gazeuse a été effectuée.

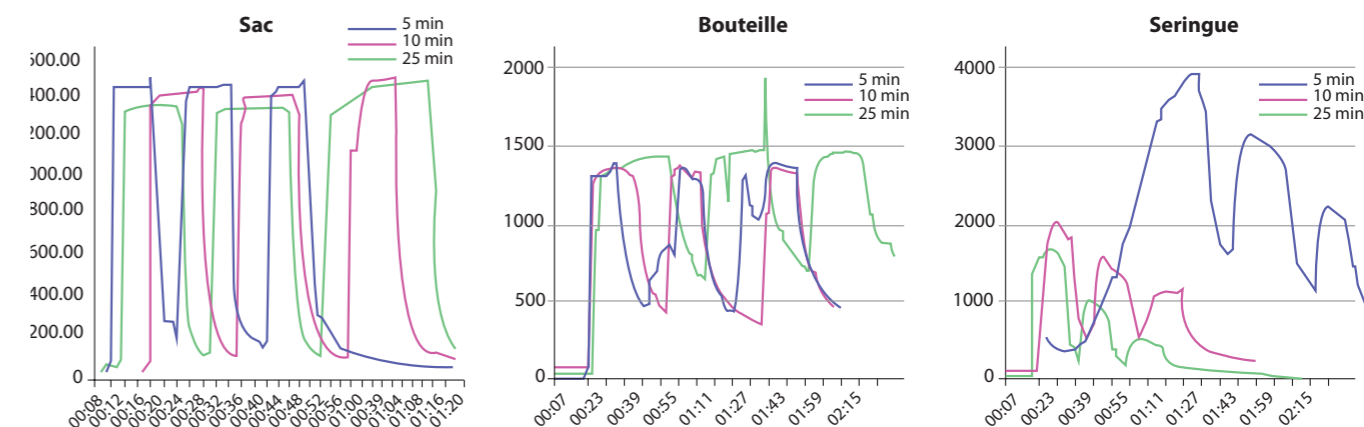
Substances détectables	Substances non détectables
Benzène	Oxygène
Toluène	Azote
Chlorure de vinyle	Dioxyde de carbone
Hexane	Anhydride sulfureux
Ammoniac	Monoxyde de carbone
Isobutylène	Méthane
Carburéacteur A	Fluorure d'hydrogène
Styrène	Chlorure d'hydrogène
Alcool allylique	Fluor
Mercaptans	Hexafluorure de soufre
Trichloroéthylène	Ozone
Perchloroéthylène	
Oxyde de propylène	
Hydrogène phosphoré	

Le PID

Le PID utilise l'ionisation comme base de détection. Il est composé d'une lampe à ultraviolets qui émet des photons qui sont absorbés par le composé dans une chambre d'ionisation. Les ions produits au cours de ce processus sont recueillis par des électrodes. Le courant généré fournit une mesure de la concentration du/des COV mais ne permet pas d'identifier le type de composé mesuré. La capa-

acité d'une substance à être ionisée est mesurée par son énergie d'ionisation, exprimée en électronvolts (eV). Cette échelle de mesure va généralement de 7 à environ 16. Il existe aujourd'hui 3 puissances de lampes disponibles 9,8 ; 10,6 ; 11,7 eV. Une lampe de puissance X peut ioniser tous les composés d'énergie d'ionisation inférieure à cette puissance. En général les composés contenant une chaîne de 6 à 10 atomes de carbone peuvent être détectés avec un PID.

Figure 1 : Comparatif de teneurs mesurées en PID par trois techniques de prélèvement



Méthode d'échantillonnage



La méthode classique de terrain consiste à prélever de la terre souillée dans un sac en plastique souple et à mesurer la composition de l'air de ce sac suite à un malaxage de la terre dans celui-ci. Cette méthode paraissant un peu "approximative", nous avons décidé de la comparer à d'autres techniques. Deux autres méthodes d'échantillonnage ont été testées : la bouteille et la seringue.

L'utilisation d'une bouteille contenant le sol pollué avait pour objectif de garantir l'étanchéité du système. Cette bouteille est connectée à un circuit dans lequel est inséré le PID. La méthode avec la seringue avait pour objectif d'être plus simple et applicable que la méthode bouteille sur le terrain. Il s'agit simplement d'insérer du sol contaminé dans une seringue sans piston qui est connectée directement au PID.

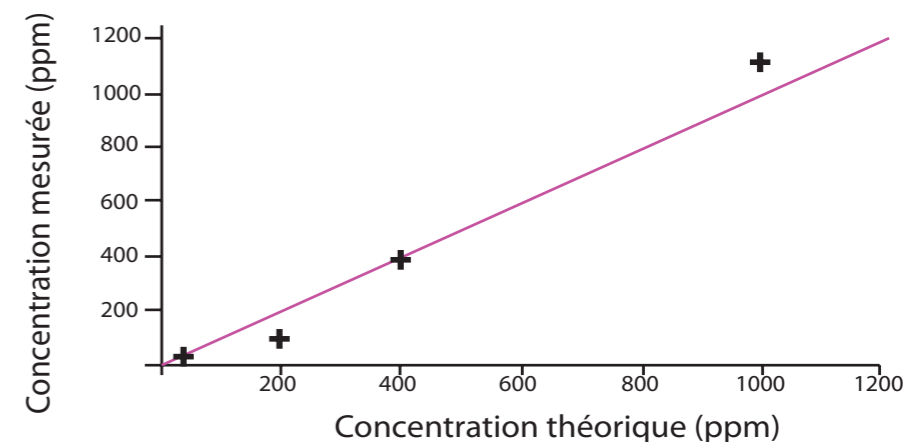
La comparaison a porté sur la rapidité des mesures et sur la reproductibilité de celles-ci. Les résultats sont sans appel. La seule technique qui permette d'obtenir des résultats rapides et reproductibles est la technique du sac. En ce qui concerne l'utilisation de la bouteille, le circuit joue le rôle d'absorbeur de gaz, la mesure est donc très longue à obtenir. Par la suite ce circuit peut aussi relarguer des gaz et donc contaminer les échantillons suivants. Même en changeant les tuyaux, nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats reproductibles (figure 1). En ce qui concerne la seringue, les teneurs ne sont pas constantes durant la mesure. Ceci semble dû au fait que l'air qui passe à travers la seringue ne s'équilibre pas instantanément et de plus la pompe du PID a du mal à aspirer à travers la seringue, conduisant à une pression certainement variable et donc à une

concentration mesurée variable. La reproductibilité obtenue sur la méthode au sac permet aussi de confirmer que la méthode de préparation des échantillons est fiable. Par ailleurs, ces graphes démontrent que le temps d'équilibrage avant la mesure est de l'ordre de une à deux minutes.

Linéarité et limite de détection

La seconde étape a consisté à tester la linéarité de la méthode. Pour cela nous avons préparé des échantillons de sols contaminés par des doses croissantes de polluant (ici de l'essence). Sur ces échantillons, la linéarité n'est pas excellente. Ceci pouvant être dû à la préparation des échantillons, nous avons testé des sacs dans lesquels l'essence était additionnée directement dans le sac. Dans ce cas, la figure 2 montre que la réponse du PID est approximativement linéaire.

Figure 2 : Courbe de linéarité des teneurs mesurées en PID dans des sacs contenant des aliquotes croissantes d'essence.



→ Afin d'affiner la courbe, il faudrait améliorer la technique de réalisation des étalons qui est soumise à une erreur non négligeable en présence de substances volatiles. Cependant, ces résultats nous semblent satisfaisants pour des mesures de terrain.

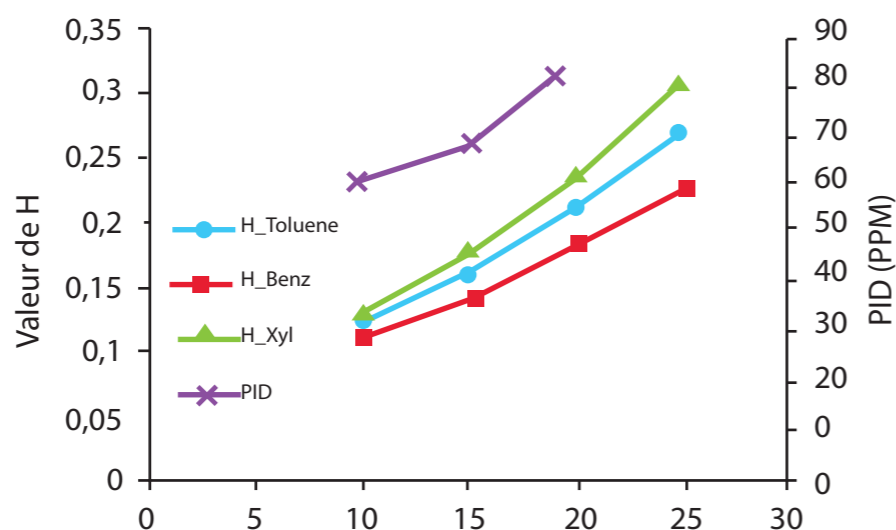
L'appareil étudié permet de mesurer des concentrations inférieures au ppm, aussi nous avons essayé de tester la limite de détection. Pour cela nous avons utilisé de l'eau contaminée à l'essence dans une coupelle afin d'obtenir des teneurs faibles. Le tableau 2 montre des résultats assez disparates. Il apparaît que selon les sacs, les valeurs peuvent être inférieures au ppm ou rester proches du ppm. Il semble donc que le sac relargue une quantité notable de polluant. Par ailleurs nous avons noté que la valeur dans l'air « non contaminé » pouvait varier entre 0 et 1 ppm. Il ne semble donc pas pertinent de vouloir mesurer des teneurs inférieures au ppm.

Effet de la température

La mesure sur le terrain étant fortement dépendante de la température, nous avons testé l'effet de ce paramètre sur la mesure. La figure 3 indique clairement un effet de la température. Cependant l'équilibre entre un sol humide pollué et le ciel gazeux est régi par la constante de Henry et celle-ci varie avec la température. Elle est différente pour chaque gaz, ainsi que sa variation avec la température. L'EPA américaine fournit un outil qui permet de calculer l'effet de la température sur la volatilisation des gaz. Les chiffres fournis par cet outil sont reportés sur la figure 3. Il apparaît que l'effet de la température sur la constante de Henry est du même ordre de grandeur que la variation de mesure observée. Une validation très précise, nécessitant de tenir compte des proportions des différents composés dans le mélange utilisé, est hors de propos pour cet article et n'a pas de sens sur le terrain.

Protocoles	Moyenne (ppm)	Ecartype
Sac + sable	0,91	0,09
Sac 1 seul	1,47	0,08
Sac 2 seul	1,62	0,12
Sac 3 seul	0,58	0,04
Sac 4 - 10 min attente	0,33	0,02
Sac 4 - 5 min attente	0,29	0,03
Sac 4 seul - mesure instantanée	0,25	0,06
Sac 5 - 2e balayage N ₂	-0,04	0,05
Sac 5 avec balayage N ₂	0,05	0,04
Sac 6 avec balayage N ₂	0,6	0,33

Figure 3 : Effet de la température sur la mesure PID dans des sacs de sols contaminés artificiellement, comparée aux variations des constantes de Henry des composés les plus volatils



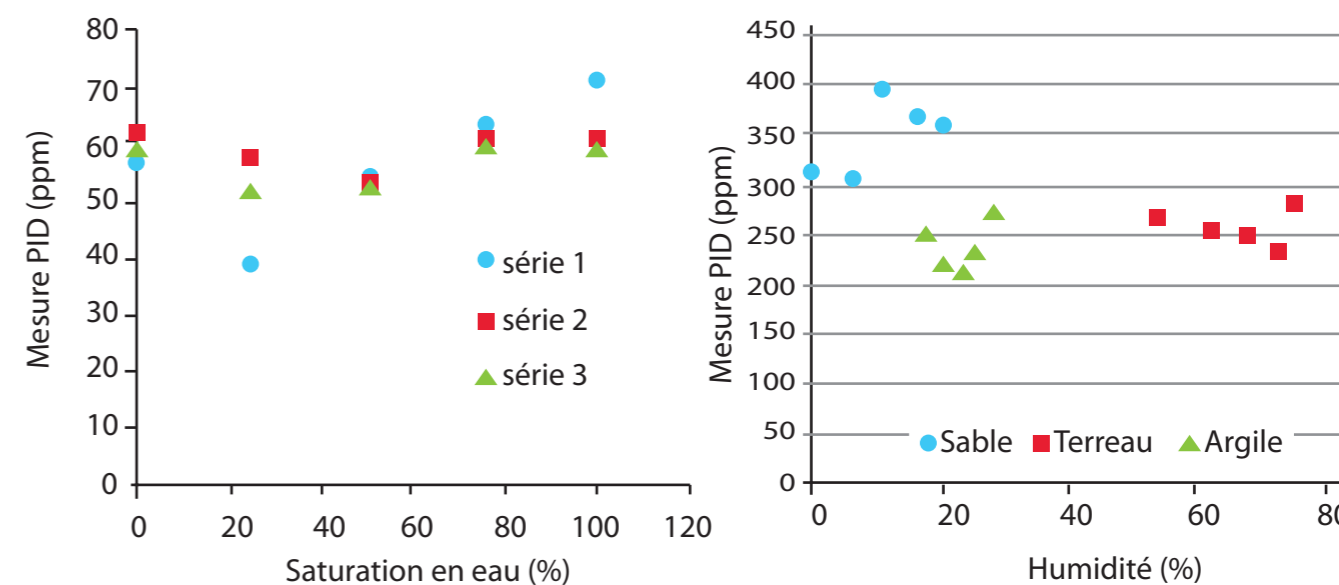
Si la mesure elle-même ne semble donc pas être sensible à la température, il convient cependant de tenir compte de l'effet "constante de Henry" pour comparer des résultats obtenus en hiver et en été.

Effet de l'humidité

Certains auteurs reportent un effet de l'humidité du sol sur la mesure au PID. Nous avons testé cet effet sur plusieurs types de sol et avec plusieurs méthodes de réalisation de sols

contaminés à une humidité donnée. En effet, il est difficile de réaliser un sol contaminé ayant une humidité et une teneur en polluant définies. Les méthodes de préparation consistaient à additionner le polluant sur le sol sec et humidifier ensuite, à réaliser l'opération inverse, ou à réaliser la pollution sur une aliquote de sol mélangée ensuite au volume final ayant une humidité donnée. Selon la méthode de préparation les résultats sont assez différents. Nous ne présentons ici que la méthode avec addition de

Figure 4 : Effet de l'humidité sur la mesure PID dans des sacs de sols contaminés artificiellement. Gauche : comparatif de trois séries sur le même sol (terreau) en présence de fioul. Droite : comparaison de la même dose de white spirit sur trois sols différents à des humidités différentes



polluant sur un sol humidifié au préalable qui est la seule à donner des résultats cohérents. Les résultats décrits en figure 4 montrent que des sols ayant des humidités différentes conduisent à des teneurs très similaires. L'effet de l'humidité paraît donc secondaire sur la mesure. Notons de plus que les mesures effectuées sur des sols très différents (sable, argile, terreau) sont assez proches. Sur du court terme il ne semble donc pas y avoir d'effet très net de la sorption sur la mesure.

Certains auteurs ont montré un effet de la teneur en eau du sol, sur le terrain. Cet effet pourrait provenir non pas de la mesure mais plutôt du fait que la pluie précédent la mesure à conduit à un lessivage de la pollution accessible à la volatilisation.

Comparaison à des mesures en CPG

Curieusement cette étape a été l'une des plus difficiles à réaliser car il est très dur, au laboratoire, d'obtenir exactement la même concentration dans un sac et dans un flacon headspace passant au GC, pour des raisons de mélange de gaz. La méthode qui

semble la plus adaptée consiste à prendre dans le sac contenant le gaz enrichi, à prélever une faible quantité à la seringue qui est injectée dans un flacon headspace et de calculer ensuite le facteur de dilution dans ce flacon.

A l'aide de cette méthode, nous avons pu comparer de façon semi-quantitative les mesures au PID et celles effectuées en chromatographie. Cette comparaison est semi-quantitative car le PID donne une somme de composés qui ont chacun un facteur de correction différent alors que la CPG détaille tous les pics.

Conclusions et recommandations

A partir des analyses que nous avons faites, il semble que le PID utilisé avec un prélèvement sur sac en plastique soit un instrument assez fiable, tout au moins le modèle testé (la marque peut être communiquée sur demande). Nous n'avons cependant pas comparé différents modèles, qui pourraient montrer des valeurs différentes pour un même sac comme cela a été montré par d'autres auteurs. Il convient cependant de conserver à

l'esprit que les valeurs mesurées restent relatives, peuvent être utilisées pour localiser des pollutions, mais pas pour déterminer précisément des concentrations dans l'air du sol.

D'après les mesures que nous avons effectuées quelques recommandations peuvent être données pour une utilisation optimale du PID (hormis les conseils d'utilisation fournis par le fabricant) :

- noter la température de l'air le jour de la mesure pour corriger s'il s'agit de comparaisons temporelles
- normalement la mesure doit se stabiliser au bout d'une à deux minutes, si ce n'est pas le cas, vérifier le PID
- la mesure ne doit pas être comparée à des teneurs dans le sol, car il faut tenir compte du potentiel de volatilisation
- les mesures en dessous de 1 ppm ne sont pas significatives sur le terrain
- attendre une redescende complète des valeurs du PID entre deux mesures
- en cas de tests comparatifs avec de l'air prélevé dans un flacon headspace il se peut que ce dernier ne soit pas vraiment à l'équilibre. ●

Note :

⁽¹⁾ Auteur correspondant

ANNEXE 2.3a

Rapport de stage

**Diagnostic et caractérisation d'une
pollution en phase organique**

Nicolas Luzé

2013



Mémoire de fin d'étude

Diagnostic et caractérisation d'une pollution en phase organique

Master 2 « Géoressources et Environnement » Spécialité Ressources en eau

17/09/2013

Etudiant : Mr Nicolas Luzé

Tuteur de stage et d'entreprise : Mr Olivier Atteia

Résumé

Les diagnostics de pollution par les hydrocarbures sont, dans la plupart des cas d'études, principalement restreints à des indices de pollutions visuelles ou olfactives au travers de sondages de sols ou bien de relevés piézométriques attestant la présence ou non d'hydrocarbures. L'objectif principal de ce rapport et de ce stage de 6 mois a été d'étudier les indices secondaires capables de pouvoir attester la présence d'hydrocarbures dans les sols. Un objectif secondaire a été de caractériser au mieux la pollution en elle-même ainsi que les sols en présence sur la zone d'étude.

Pour répondre à l'objectif premier de l'étude, deux principaux suivis dans les gaz du sol ont, dans un premier temps, été réalisés : la mesure des TCOV (Composés Organiques Volatils Totaux) par un détecteur PID et également la mesure de l'activité du Radon. Suite à de nombreuses interrogations pour l'interprétation de ces analyses et le comportement des piézaires, de nouvelles analyses ont été réalisées concernant la composition des gaz du sol en polluants et les concentrations en CO₂ et O (potentiels indicateurs d'une biodégradation des hydrocarbures dans les sols).

La caractérisation de la pollution et des sols a principalement concerné des relevés piézométriques sur la zone d'étude avec dans la plupart des cas, présence de flottant au sein des piézomètres. A ce sujet, des cartes piézométriques ont été tracées pour les différentes campagnes. Un suivi en continu de l'épaisseur de flottant et du niveau d'eau a été réalisé pour comprendre au mieux les interactions entre les hydrocarbures présents et les fluctuations du niveau d'eau de la nappe.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier la Fondation Innovasol de m'avoir accueilli pendant ce stage de fin d'étude et plus particulièrement Mr Olivier Atteia avec qui les échanges scientifiques ont été très enrichissants pendant ces 6 mois et du reste pendant ces deux années passées au sein du Master « Géoressources et environnement ».

Merci à Florie Jousse pour m'avoir appris la patience avec l'appareil de chromatographie gazeuse et bien sur pour sa bonne humeur à toute épreuve. J'espère que mes travaux lui seront d'une grande aide pour la suite de sa thèse.

Merci à Marian Montbrun de m'avoir éclairé et aidé pour la réalisation des campagnes de terrain ainsi que pour les montages réalisés pendant ce stage.

Je vais faire un remerciement général à Sarah, Fanny et bien sur Alex pour m'avoir soutenu et orienté pendant ce stage.

Enfin, voilà, je veux également remercier l'institut EGID, les enseignants-chercheurs et le personnel pour ces deux années riches en enseignements, partages et amicalités.

Merci à mes tous mes amis, et bien sur merci à tous mes camarades du Master 2 de l'EGID : Pierre Houiller, Maxime Peyre, Gauthier Lafon, Antoine Garcia et j'en passe et des meilleurs.

Sommaire

I°) Introduction	7
I.1°) Présentation de la fondation.....	7
I.1.1°) Généralités	7
I.1.2°) L'organisation de la fondation	7
I.1.3°) Domaines d'activités et missions de la Fondation.....	7
I.2°) Contexte environnemental de la zone d'étude.....	9
I.2.1°) Contexte géographique.....	9
I.2.2°) Contexte géologique	9
I.2.3°) Contexte hydrogéologique et hydrologique.....	10
I.2.4°) Contexte climatique	12
I.2.5°) Utilisation de la ressource en eaux	12
I.2.6°) Sites BASIAS/BASOL	12
I.2.7°) Contexte écologique	13
II°) Contaminants et migration des contaminants (Bibliographie).....	14
II.1°) les polluants et leurs caractéristiques	14
II.1.1°) Les différents types de contaminants	14
II.1.2°) Les propriétés des NAPLs	14
II.2°) Les caractéristiques du sol	15
II.2.1°) La granulométrie.....	15
II.2.2°) La porosité	16
II.2.3°) La perméabilité	16
II.2.4°) La capillarité.....	16
II.3°) Migration et piégeage des contaminants	16
II.3.1°) Migration des NAPLs	16
II.3.2°) Piégeage de NAPLs.....	19
II.3.3°) Comportement du LNAPL dans les piézomètres et distribution dans le sol	21
III°) Diagnostic et caractérisation de la pollution	23
III.1°) Sondages de sols.....	23
III.1.1°) Analyses granulométriques	24
III.1.2°) Essais de perméabilité.....	25
III.2°) Suivi et investigations dans les piézomètres.	26
III.2.1°) Suivi en continu au niveau du piézomètre T9.....	27
III.2.2°) Cartes piézométriques et évolution de l'épaisseur de flottant	32
III.3°) Suivi des gaz du sol	47
III.3.1°) Suivi des COV par le PID	48

III.3.2°) Suivi du Radon	51
III.3.3°) Suivi quantitatif des gaz du sol et mesure du CO ₂ et O ₂	55
IV°) Systèmes de dépollutions	59
1°) Pompage-écrémage.....	59
2°) Sparging	61
Conclusion	63
Bibliographie	64

Table des figures

Figure 1 : Organigramme de la fondation INNOVASOL (site internet www.innovasol.org)	7
Figure 2 : Localisation géographique de la zone d'étude (site internet www.infoterre.fr)	9
Figure 3 : Contexte géologique (site internet www.infoterre.fr)	10
Figure 4 : Contexte hydrologique (site internet www.infoterre.fr)	11
Figure 5: Variation du niveau d'eau dans la Garonne (site internet www.vigicrues.fr)	11
Figure 6 : Modèle conceptuel de la migration des LNAPLs (Lefevre, 2004)	17
Figure 7 : Mécanismes de piégeage des saturations résiduelles (Wardlaw, non publiée)	20
Figure 8 : Modèle conceptuel de la distribution de LNAPL dans le sol ainsi que dans un piézomètre .	21
Figure 9 : Schéma de correspondance entre la distribution de LNAPL dans le piézomètre et le sol (Lefevre 2004).....	22
Figure 10 : Localisation des sondages réalisés	23
Figure 11 : Montage pour les essais de perméabilité à l'eau et à l'air.....	25
Figure 12 : Localisation des piézomètres	26
Figure 13 : Schéma du dispositif au niveau du piézomètre T9	27
Figure 14 : Graphe de l'évolution du niveau statique (épaisseur de flottant et niveau d'eau) dans le piézomètre T9.....	29
Figure 15 : Graphe des précipitations et du niveau d'eau	31
Figure 16 : Carte piézométrique du 23/04/2013	34
Figure 17 : Carte piézométrique du 06/06/2013	35
Figure 18 : Carte piézométrique du 13/06/2013	36
Figure 19 : Carte piézométrique du 27/06/2013	37
Figure 20 : Carte piézométrique du 11/07/2013	38
Figure 21 : Carte piézométrique du 13/08/2013	39
Figure 22 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 23/04/2013.....	41
Figure 23 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 06/06/2013.....	42
Figure 24 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 13/06/2013.....	43
Figure 25 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 26/06/2013.....	44
Figure 26 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 11/07/2013.....	45
Figure 27 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 13/08/2013.....	46
Figure 28: Localisation des piézaires	47
Figure 29 : Schéma de principe d'un détecteur PID (Source : INRS).....	48
Figure 30 : Graphe des variations des concentrations en TCOV mesurées par le PID en fonction des campagnes	51
Figure 31 : Graphe des variations de l'activité du Radon par unité de volume en fonction des campagnes	54
Figure 32 : Schéma d'illustration des transferts de gaz dans la zone non saturée.....	55
Figure 33 : Photographie du matériel de prélèvement du gaz au sein des piézaires	55
Figure 34 : Cartographie des résultats μ -GC de la campagne du 23/09/2013	56
Figure 35 : Cartographie des résultats des analyses GC	58
Figure 36 : Dispositif gravitaire pour le suiveur de nappe	60
Figure 37 : Graphe de remontée de l'épaisseur de flottant après écrémage	61

Table des tableaux

Tableau 1 : Données météorologique de la ville de Bordeaux (site internet france.meteofrance.com)	12
Tableau 2 : Résultats des analyses granulométriques	24
Tableau 3: Résultats des analyses de masses volumiques	32
Tableau 4 : Masses volumiques pour chaque piézomètre	33
Tableau 5 : Caractéristiques des polluants et facteur de réponse du PID	49
Tableau 6: Résultats des mesures PID	50
Tableau 7 : Résultats des analyses Radon	53

I°) Introduction

I.1°) Présentation de la fondation

La présentation de la fondation partenariale INNOVASOL permet de comprendre son organisation, ses différents domaines d'activité ainsi que l'intérêt de sa création.

Toutes ces informations sont disponibles sur le site internet de la fondation partenariale INNOVASOL (www.innovasol.org/).

I.1.1°) Généralités

La fondation INNOVASOL a été créée officiellement le 2 Décembre 2010. Son objectif majeur consiste en la mise à disposition d'outils pour la gestion des sites pollués, afin d'améliorer la relation Recherche-Industrie, les échanges et retours d'expériences entre les différents opérateurs.

Les membres fondateurs de ce colloque scientifique sont : L'Université Michel Montaigne de Bordeaux 3, le Conseil régional d'Aquitaine, Total, SNCF, EDF et GDF SUEZ.

I.1.2°) L'organisation de la fondation

Un conseil d'administration, un comité scientifique et de direction structure la fondation. Ceux ci sont détaillés dans l'organigramme suivant:

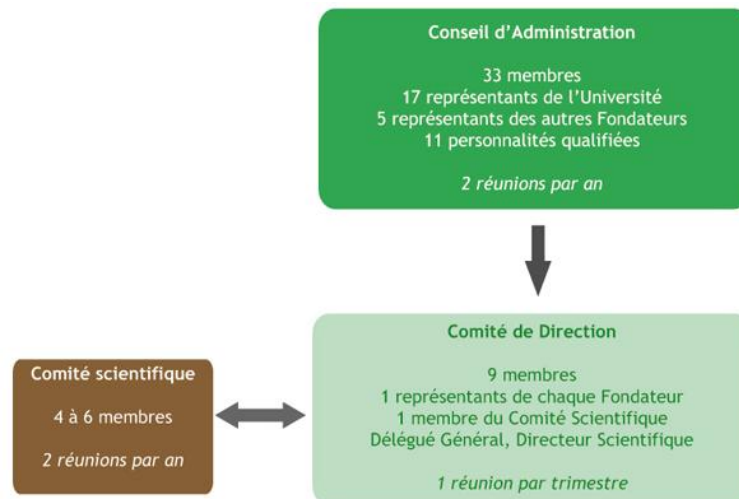


Figure 1 : Organigramme de la fondation INNOVASOL (site internet www.innovasol.org)

I.1.3°) Domaines d'activités et missions de la Fondation

Cinq (5) projets scientifiques ont initialement été proposés :

- Projet 1 : Caractérisation in situ des sols et des eaux
- Projet 2 : Lixiviation et immobilisation
- Projet 3 : Traitement de polluants en phase organique
- Projet 4 : Ecotoxicologie
- Projet 5 : Maîtrise des risques et optimisation des coûts

Au travers de ces cinq projets, des travaux de veille, des retours d'expérience et de communication (présentations, publications et thèses) seront également développés.

Le programme de la fondation s'échelonne sur cinq ans et vise à :

- réaliser un programme de recherche (méthodes et outils) afin de fiabiliser l'analyse et la prise de décision sur la caractérisation du sol mais aussi sur les techniques de dépollution et mesures de gestion ;
- augmenter le volume de connaissance dans le domaine de la gestion des sites et sols pollués ;
- structurer un retour d'expérience pour la réalisation des dépollutions en donnant accès à l'expertise scientifique ;
- favoriser les échanges d'expérience et de compétences entre les secteurs publics et privés ;
- participer aux groupes de travail nationaux dans le domaine ;
- publier et communiquer sur les résultats du comité scientifique ;
- organiser des manifestations (colloques, journées d'information...) ;
- développer des réseaux de coopération nationaux voire internationaux.

I.2°) Contexte environnemental de la zone d'étude

L'étude du contexte environnemental a pour objectif de comprendre toutes les spécificités de la zone étudiée. Plusieurs aspects sont pris en compte : tout d'abord, l'aspect géographique puis géologique et hydrogéologique ainsi que tous les contextes climatiques, écologiques pour appréhender au mieux la pollution et donc sa dépollution. Dans certains cas, la dépollution n'a pas lieu d'être car l'impact et les enjeux de celle-ci sont moindres sur l'environnement (humains et/ou faunistiques et floristiques). Pour le cas spécifique de l'étude réalisée pendant ce stage, l'enjeu majeur est de trouver quels sont les moyens et les outils qui peuvent être adoptés pour caractériser la pollution mais aussi pour optimiser la technique de dépollution.

I.2.1°) Contexte géographique

Le site étudié lors de ce stage est localisé sur la Gare Saint-Jean de Bordeaux dans le département de la Gironde (figure 2).



Figure 2 : Localisation géographique de la zone d'étude (site internet www.infoterre.fr)

I.2.2°) Contexte géologique

D'après la carte géologique de Pessac (n°827) et de Bordeaux (n°803) au 1/50 000 ainsi que leurs notices explicatives, la zone d'étude (figure 3) est localisée dans les formations fluviatiles actuelles (Fyb). Ces dépôts argilo-sableux correspondent aux marais qui bordaient la Garonne au niveau du site. D'après la notice de la carte géologique, il s'agit principalement d'argiles grisâtres plus ou moins sableuses.



Figure 3 : Contexte géologique (site internet www.infoterre.fr)

La présence de la gare SNCF a cependant fortement anthropisé les terrains superficiels. Des remblais sont maintenant présents au niveau de la zone d'étude afin de stabiliser la mise en place des rails. Les sondages réalisés antérieurement à ce stage (d'avril à septembre 2013) montrent une forte hétérogénéité lithologique (les transects réalisés pour mesurer les saturations résiduelles en hydrocarbures illustrent bien ces hétérogénéités).

I.2.3°) Contexte hydrogéologique et hydrologique

Contexte hydrogéologique global

Le contexte global hydrogéologique est clairement connu dans la région de Bordeaux. D'après la notice de la carte géologique de Bordeaux n°803 au 1/50 000, les nappes d'eaux pouvant être rencontrées au niveau de la zone d'étude sont :

- La nappe libre contenue dans les formations superficielles alluvionnaires ;
- Les nappes captives isolées de l'Oligocène, de l'Eocène...

Contexte hydrogéologique et hydrologique local

La présence de la Garonne à environ 1 500 m au Nord-Est du site (figure 4) influe sur le contexte hydrologique mais aussi également sur l'hydrogéologie de la zone d'étude. Un cours d'eau de plus petite envergure (le ruisseau d'Ars) passe lui à environ 500 m au Sud de la zone d'étude. Ce cours d'eau se jette dans la Garonne et est partiellement artificialisé.

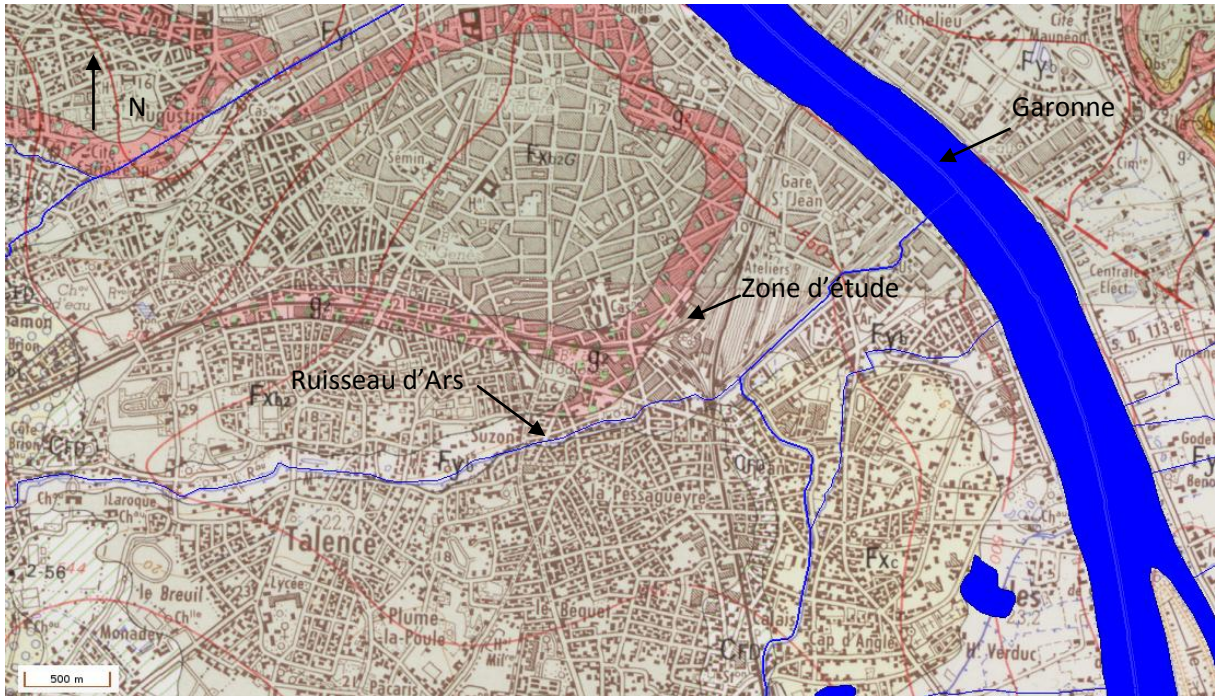


Figure 4 : Contexte hydrologique (site internet www.infoterre.fr)

En effet, le niveau d'eau de la Garonne est assujéti à la marée. La figure 5 illustre le battement du niveau d'eau pendant une période de 5 jours. Une variation du niveau d'eau de quelques mètres en moins de 12h est possible et influe sur le niveau statique des abords de la Garonne. Un calcul de l'amortissement de l'onde de crue est envisageable pour quantifier cette onde de crue dans les sols. Néanmoins, l'étude vise à suivre en continu l'évolution du niveau statique de la nappe libre au niveau de la zone d'étude réalisée au cours de ce stage (partie III.2.1 Diagnostic et caractérisation de la pollution Suivi en continu de l'épaisseur de flottant et du niveau statique de la nappe). Elle permettra de mettre en exergue l'influence peu quantifiable de la marée au niveau de la zone d'étude.

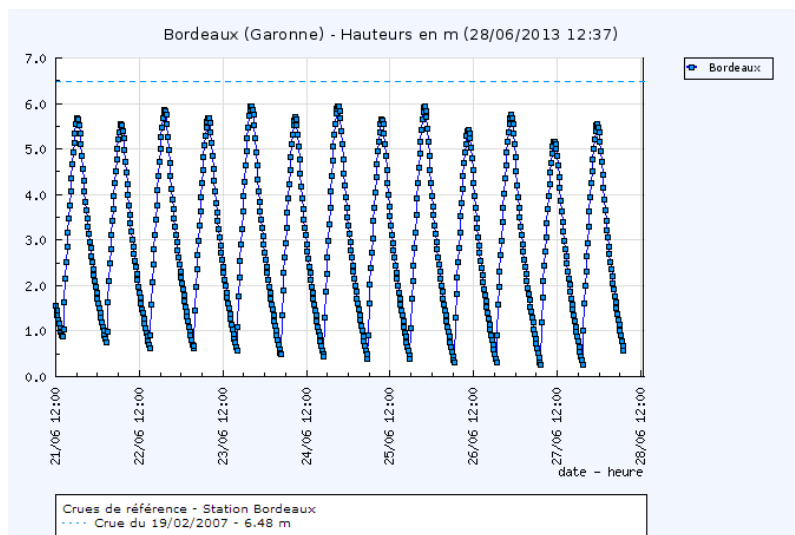


Figure 5: Variation du niveau d'eau dans la Garonne (site internet www.vigicrues.fr)

Les campagnes de relevés de l'épaisseur du niveau de flottant ainsi que du niveau statique de la nappe permettront de renseigner au mieux l'écoulement des eaux souterraines au niveau de la zone d'étude (étude temporelle réalisée sur 5 campagnes en 6 mois).

I.2.4°) Contexte climatique

La zone d'étude est localisée sur la ville de Bordeaux. La ville de Bordeaux est soumise au climat océanique. Le tableau ci-dessous permet d'illustrer les données moyennes interannuelles disponibles sur Météo France. La température moyenne annuelle est de 13,3 °C tandis que les précipitations moyennes annuelles sont de 984,1 mm. Ces moyennes ont été calculées entre les années 1971 à 2000 (données Météo France).

Tableau 1 : Données météorologique de la ville de Bordeaux (site internet france.meteofrance.com)

Mois	jan.	fév.	mar.	avr.	mai	juin	juil.	août.	sep.	oct.	nov.	déc.	année
Température minimale moyenne (°C)	2,8	3,4	4,6	6,6	10,3	13	15,1	15,2	12,5	9,5	5,5	3,8	8,5
Température moyenne (°C)	6,4	7,6	9,6	11,6	15,4	18,3	20,8	20,9	18,1	14,2	9,4	7,3	13,3
Température maximale moyenne (°C)	10	11,7	14,5	16,5	20,5	23,5	26,4	26,6	23,7	18,8	13,4	10,7	18,1
Précipitations (mm)	92	82,6	70	80	83,9	63,8	54,5	59,5	90,3	94,1	106,9	106,7	984,1
Record de froid (°C)	-16,4	-15,2	-9,9	-5,3	-1,8	2,5	4,8	1,5	-1,8	-5,3	-12,3	-13,4	-16,4
Record de chaleur (°C)	20,2	26,2	29,8	31,1	35,4	40	39,2	41,9	37,6	32,2	25,1	22,5	41,9

Les données météorologiques de la station de la ville Mérignac ont cependant été récupérées depuis le début de l'année 2013. Ces données seront ultérieurement utilisées et traitées dans la partie Diagnostic et caractérisation de la pollution.

I.2.5°) Utilisation de la ressource en eaux

Le système aquifère multicouche du bassin versant Adour-Garonne est fortement utilisé pour l'alimentation en eau potable. La nappe libre est quant à elle utilisée principalement pour l'agriculture et l'industrie.

La zone d'étude est localisée sur la gare de Bordeaux, la principale utilisation dans la zone d'étude pourrait donc être l'industrie (l'alimentation en eau potable est pourvue par les systèmes aquifères profonds de l'Oligocène, Eocène, etc). Cependant aucun captage industriel n'est présent aux abords de la zone d'étude

I.2.6°) Sites BASIAS/BASOL

Plusieurs sites BASIAS et BASOL sont à proximité de la zone, cependant leur géoréférencement reste très approximatif. L'objectif de l'étude de ces six (6) mois de stage est de diagnostiquer et de caractériser une pollution à travers différentes techniques. Le recensement des sites BASIAS ou BASOL n'a donc pas une place très importante dans ce sujet. Mais, il faut savoir que dans certains cas, la pollution sur un site peut provenir de pollutions de sites à proximité. Hors dans le cas présent, la pollution est uniquement liée à l'activité sur le site.

I.2.7°) Contexte écologique

Le site étudié ne fait pas partie d'une zone écologique particulière.

Seul la Garonne fait partie de la zone Natura 2 000 au titre de la Directive Habitats. La Garonne étant située au plus proche à environ 1 500 m au Nord-Est.

Maintenant que le contexte global environnement est présenté, il est temps de s'intéresser réellement à l'étude des contaminants et toutes les caractéristiques qui pourront être utile pour réaliser une dépollution efficace.

II° Contaminants et migration des contaminants (Bibliographie)

L'objectif de cette partie est de mettre en place les éléments à prendre en compte lors du diagnostic et de la caractérisation de la pollution mais aussi pour permettre une optimisation de la technique de dépollution. Cette partie a pour but de définir tous les éléments indispensables à prendre en compte lors de la caractérisation de la pollution que ce soit aussi bien sur les polluants en eux-mêmes mais aussi sur les caractéristiques du sol.

II.1°) les polluants et leurs caractéristiques

II.1.1°) Les différents types de contaminants

Au niveau de la zone d'étude, les principaux contaminants observés sont de type hydrocarbures ou HCT (Hydrocarbures totaux) et proviennent tous de l'exploitation du pétrole. Ces HCT se décomposent en plusieurs groupes suivants la fraction de distillation du pétrole et leurs usages :

- Le gaz naturel dont les composés organiques sont le méthane et l'éthane (1 atome de carbone C1 et deux atomes carbonés C2) utilisés comme gaz combustibles ;
- Le gaz liquéfié (propane C3 et butane C4) utilisés en pétrochimie et comme gaz combustible.
- Les éthers de pétrole (pentane C5 et hexane C6) utilisés comme solvants ;
- Les essences (de C5 à C10) utilisées comme essence dans l'aviation et les voitures ;
- Le naphta (de C6 à C10) utilisés comme solvants ou fluides de nettoyage ;
- Les kérosènes (de C5 à C16) utilisés comme carburants dans l'aviation ;
- Le gasoil ou diésel (principalement de C9 à C16) utilisés comme carburant ;
- Les paraffines (supérieur à C20) utilisés comme carburants marins et fuels lourds ;
- Les goudrons (supérieur à C20 également) utilisés pour l'asphalte et les bitumes.

Les termes C1, C2, etc. indiquent le nombre d'atomes de carbones présents sur la plus longue chaîne carbonée présente dans le composé ou molécule.

En toxicologie, on sépare tous ces composés carbonés suivants leurs états liquides/solides et gazeux. En effet, les chaînes carbonées de C1 à C4 sont principalement gazeuses. Les chaînes carbonées de C5 à C8 sont liquides mais volatils. Les chaînes C9 à C16 sont liquides mais peu volatils tandis que les chaînes carbonées supérieures à C16 sont solides.

Cette famille des hydrocarbures est souvent comprise dans le vocabulaire chimique et des sites et sols pollués dans le terme NAPL (« Non Aqueous Phase Liquids » c'est-à-dire en français Liquide Organique Non Aqueux). En effet ces liquides ne sont peu voire pas solubles et miscibles dans l'eau et ceci découle directement de leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette famille des NAPLs comprend également la famille des solvants chlorés

II.1.2°) Les propriétés des NAPLs

Dans la littérature scientifique, deux types de NAPLs sont distingués et ceci suivants leurs propriétés et caractéristiques physico-chimiques : les LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids) et les DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids). La différence entre ces types de polluants est principalement dû à leurs différences de densité et donc de leurs masses volumiques. Afin d'illustrer les différences

entre ces deux familles, toutes les propriétés influant sur le comportement dans le sol vont être développées ci-dessous :

- La masse volumique ρ d'un composé se définit comme le rapport de sa masse par son volume. Les composés dont la densité (rapport entre la masse volumique du composé et la masse volumique de l'eau) est inférieure à 1 sont donc des composés plus légers que l'eau, ils flottent donc à la surface de la nappe libre : ce sont les LNAPLs. Les composés dont la densité est supérieure à 1 sont alors plus lourds que l'eau, ils se retrouvent donc dans les parties inférieures de la nappe : ce sont les DNAPLs.
- La solubilité d'un composé est la quantité maximale (en mole ou en gramme) d'un soluté dissous dans un volume unitaire de solution. La valeur de solubilité est dépendante à la fois de la nature du solvant et du soluté mais aussi des conditions de température. Si la concentration du soluté dans un solvant est égale à la valeur de solubilité du composé défini pour une température, on dit que la solution est saturée. La solubilité d'un polluant permettra de déterminer également l'existence et l'extension de panaches de contaminants dissouts.
- La viscosité d'un NAPL est la mesure de la résistance à l'écoulement de ce NAPL. Dans un milieu poreux, la viscosité contrôle le degré de pénétration et la vitesse d'étalement du NAPL. Plus la viscosité est élevée et plus le composé sera semi-solide et aura tendance à moins facilement s'écouler. Deux types de viscosités sont définis dans la littérature : la viscosité dynamique et la viscosité cinématique. La viscosité dynamique d'un fluide indique la force interne exercée par ce même fluide en opposition à son déplacement. La viscosité cinématique d'un fluide se définit comme le rapport entre la viscosité dynamique et sa masse volumique.
- La tension superficielle est une force naturelle résultant de la cohésion des molécules d'un composé. Ceci crée une enveloppe qui occupe la plus petite surface possible. Les NAPL à faible tension superficielle s'étalent plus rapidement. Le facteur influant principalement sur la tension superficielle est la température. Plus la température augmente et plus la tension superficielle diminue : le fluide aura donc tendance à plus facilement s'étaler.

Les propriétés des polluants ayant été explicité dans cette partie, il est important maintenant de présenter les caractéristiques du sol à prendre en compte pour la caractérisation de la pollution mais aussi pour la mise en œuvre de la dépollution.

II.2°) Les caractéristiques du sol

Tous les types de sols sont composés à la fois de solide, liquide et de l'air. Chacune de ces trois composantes possèdent des paramètres permettant de différencier et de caractériser tous les types de sols. Cette partie a pour but de présenter les différents éléments importants pour la caractérisation de la pollution mais aussi pour mettre en place la technique de dépollution la plus efficace.

La matrice solide dans tous les types de sols est soit consolidées ou non consolidées. La consolidation tient compte du fait de la présence de liens entre les grains composant la structure solide.

II.2.1°) La granulométrie

La distribution granulométrique permet d'obtenir des informations sur la taille effective des éléments composant la matrice solide. Elle permet d'accéder à la géométrie des particules

composant le milieu solide et donc globalement la structure du milieu. Plusieurs coefficients peuvent être calculés et permettent de classer tous les types de sols (exemple : le coefficient d'uniformité ou de Hazen qui est le rapport entre le décile 60 % de tamisage et le décile 10 permettant d'illustrer l'étalement granulométrique de la courbe granulométrique). L'analyse granulométrique du sol se fait de deux manières : soit par tamisage, soit par granulométrie laser. Dans le cadre de ce stage, seule l'analyse par tamisage a été effectuée. Les résultats des analyses granulométriques effectuées sur les carottages de sols sont présentés dans la partie II.1 Sondages de sols.

II.2.2°) La porosité

La plupart des sols contiennent une certaine proportion de vides pouvant être occupé par un fluide comme l'eau, un NAPL, ou bien de l'air dans la zone non saturée. La porosité est définie comme le rapport entre le volume de vide sur le volume total d'un élément représentatif. Plusieurs types de porosité sont déclinés : porosité résiduelle, porosité effective ou porosité efficace. Cette dernière peut être assimilée à la partie qui permet l'écoulement ou le transfert de fluide dans l'espace contrairement à la porosité résiduelle qui elle bloque les fluides. La porosité s'exprime pour la plupart du temps en pourcentage (%).

II.2.3°) La perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux se définit comme sa capacité ou son aptitude à se laisser traverser par un fluide (gaz ou liquide) sous l'effet d'un gradient de pression. De nombreux facteurs influent sur la perméabilité comme la texture du sol, sa consistance, etc. La perméabilité des milieux poreux a été très largement étudiée et plusieurs ordres de grandeurs sont disponibles suivant les principaux types de sols. On peut mesurer à la fois la perméabilité en laboratoire mais aussi sur le terrain grâce à des essais de pompage ou de traçage pour connaître la vitesse d'écoulement des fluides dans le milieu poreux. La perméabilité s'exprime comme une vitesse c'est un rapport entre une distance et un temps (souvent en m/s).

II.2.4°) La capillarité

La capillarité d'un sol peut se décrire comme le phénomène d'interaction entre un fluide et la surface du solide. Ce phénomène est due aux forces de cohésion moléculaire d'un liquide et donc à la tension superficielle du fluide (définie dans le paragraphe I.1.b). La capillarité d'un sol permet alors au dessus de la nappe libre d'avoir un lieu où l'humidité dans le sol est plus élevée.

Les différents paramètres importants pour caractériser le milieu mais aussi la pollution en elle-même ayant été présentés, il est important maintenant de comprendre comment les polluants se déplacent et quels sont les facteurs influant sur cette migration.

II.3°) Migration et piégeage des contaminants

II.3.1°) Migration des NAPLs

Le terme de migration veut ici désigner le déplacement des polluants au sein du milieu poreux. Plusieurs phénomènes rentrent en compte dans la migration des contaminants au sein de la zone non saturée mais aussi de la zone saturée. Étant donné que le site étudié est pollué aux hydrocarbures et plus précisément au diesel ou gasoil, le chapitre qui suit d'intéressera

forme de « flaques » au dessus des zones moins perméables et migreront latéralement jusqu'à atteindre les bords de la couche ou une hauteur suffisante (pression d'entrée) qui leur permettra de vaincre les forces capillaires (Yra, 2006).

L'écoulement à la surface de la nappe se fait elle identiquement à celle de la nappe libre c'est-à-dire par différence de charge dans l'espace.

La migration des NAPLs peut se faire sous deux autres formes que l'écoulement comme citées précédemment : la volatilisation et la biodégradation. Ces deux types de migrations n'impliquent pas directement la phase organique des composés mais prennent en compte l'équilibre entre air du sol et composé organique pour la volatilisation et la présence de micro-organismes dans le sol pour la biodégradation.

La volatilisation

La volatilisation est un mécanisme qui implique le partage d'un polluant en phase liquide et une phase gazeuse. Cette voie de transfert est donc un mécanisme non destructif mais permet de diminuer la partie en phase liquide de la pollution (ici LNAPL).

La loi de Henry indique que la concentration en phase gazeuse d'un composé est directement proportionnelle à la concentration en phase liquide. Il s'agit d'un équilibre entre phase liquide et gazeuse mais dont la cinétique de réaction n'est pas instantanée.

$$H = \frac{C_a}{C_l}$$

Avec : H : Constante de Henry (atm.m³/mole)

C_a : Concentration dans l'air (atm)

C_l : Concentration dans l'eau (moles/m³)

Le phénomène de volatilisation est cependant dépendant d'un grand nombre de facteurs : concentration du composé en profondeur, la constante de Henry, les différents facteurs de diffusion dans l'air du milieu poreux, la température, etc. Tous les facteurs ne sont pas présentés ici car le but n'est pas d'étudier spécifiquement la volatilisation mais de présenter ce facteur qui peut influencer sur la diminution de la quantité de polluant en phase liquide.

Etant donné que l'air atmosphérique n'est pas composé naturellement par ces composés volatils et du fait du brassage continu avec le vent, il y a transfert gazeux entre les concentrations les plus fortes au niveau de la zone de flottant et la surface.

Ce phénomène peut donc être accentué pour des aspects de dépollution.

La biodégradation

Avant tout, il est important de dire que cette partie a été retranscrite à l'aide d'un cours de l'Université d'Ottawa.

La biodégradation se définit comme la décomposition de composés ou matière organique par des micro-organismes naturellement présents dans l'environnement.

Le phénomène de biodégradation permet de diminuer la quantité de polluant pouvant être présent dans le sol. La biodégradation consiste à l'oxydation complète (avec consommation d'O₂ ou d'autres accepteurs d'électrons) ou la minéralisation en CO₂ et H₂O au travers de différentes étapes grâce à des enzymes spécifiques générées par les cellules.

Tous les micro-organismes ne peuvent pas dégrader tous les composés présents dans les hydrocarbures (ici LNAPLs). La biodégradation dépend de plusieurs facteurs :

- Le potentiel génétique ou de l'expression des gènes de la communauté de micro-organismes présents dans le sol.
- La biodisponibilité du contaminant ou solubilité du composé (car plus un composé est soluble et plus il est facilement pris en charge par les micro-organismes).
- La structure moléculaire du composé (si le composé est naturel, il est plus facilement dégradé).
- La toxicité du contaminant.

Les micro-organismes les plus efficaces naturellement pour éliminer les hydrocarbures sont les bactéries et mycètes (ou champignons). La dégradation peut être aérobie ou bien anaérobie (présence ou non d'oxygène). La dégradation aérobie (présence d'O₂) est dans la plupart des cas plus rapide que la dégradation anaérobie.

Plusieurs facteurs environnementaux sont cependant déterminants pour la biodégradation :

- La température : à des températures faibles, les taux de dégradation sont souvent faibles en raison de l'augmentation de la viscosité et une volatilité moindre des hydrocarbures.
- L'Oxygène : c'est l'accepteur d'électrons le plus efficace, ce qui favorise les réactions de biodégradation. Dans les milieux aquifères, la quantité d'oxygène est limitée et les micro-organismes peuvent utiliser d'autres accepteurs d'électrons.
- Les nutriments (principalement azote et phosphate) : en concentration relativement faible dans les aquifères. C'est pourquoi dans de nombreux cas, un apport de nutriments permet d'augmenter la biodégradation.
- Le pH : dans de nombreuses études, les taux de dégradation les plus élevés sont observés à des pH quasi neutres (pH aux alentours de 8).
- La saturation en eau : dans la zone saturée (saturation en eau de 100 %), la diffusion de l'oxygène est plus lente (conditions anaérobies possibles). La dégradation est optimale pour des saturations en eau entre 40 et 80 %.

Tout comme la volatilisation, la biodégradation devient un axe très important pour la réhabilitation de sites pollués aux composés organiques.

Les avantages de cette dépollution naturelle (mais pouvant être stimulée) sont : coûts et mise en œuvre minimes, pas de transport et d'exposition aux contaminants, s'effectue à température ambiante. Les désavantages sont par contre : nécessités de biostimulation des bactéries, réalité de l'efficacité (population de micro-organismes adaptés aux polluants ou oxydation partielle des contaminants).

Plusieurs aspects peuvent être adoptés pour la biostimulation des micro-organismes :

- Le « bioventing » consistant à injecter de l'O₂ pour augmenter la dégradation aérobie des contaminants (possibilité de rajouter également des nutriments) ;
- Le « bioslurping » ou pompage des contaminants liquide (diminution de la pollution donc diminution de la dégradation microbienne) ;
- Le « biosparging » ou injection d'air pressurisé dans le cas d'un milieu plus imperméable.

II.3.2°) Piégeage de NAPLs

La migration des LNAPLs dans le sol laisse une phase résiduelle de ces composés au sein de la matrice poreuse. Cette phase résiduelle est alors immobile. L'objectif de cette partie est de synthétiser les principaux mécanismes de piégeages des LNAPLs.

La mouillabilité des milieux influe fortement sur les mécanismes de piégeages des NAPLs et il est important pour la suite de cette présentation de définir trois types de conditions : milieu mouillable à

l'eau, milieu mouillé préférentiellement par un NAPL et enfin un milieu dont la mouillabilité est intermédiaire. La figure 7 illustre les principaux processus de piégeage des NAPLs.

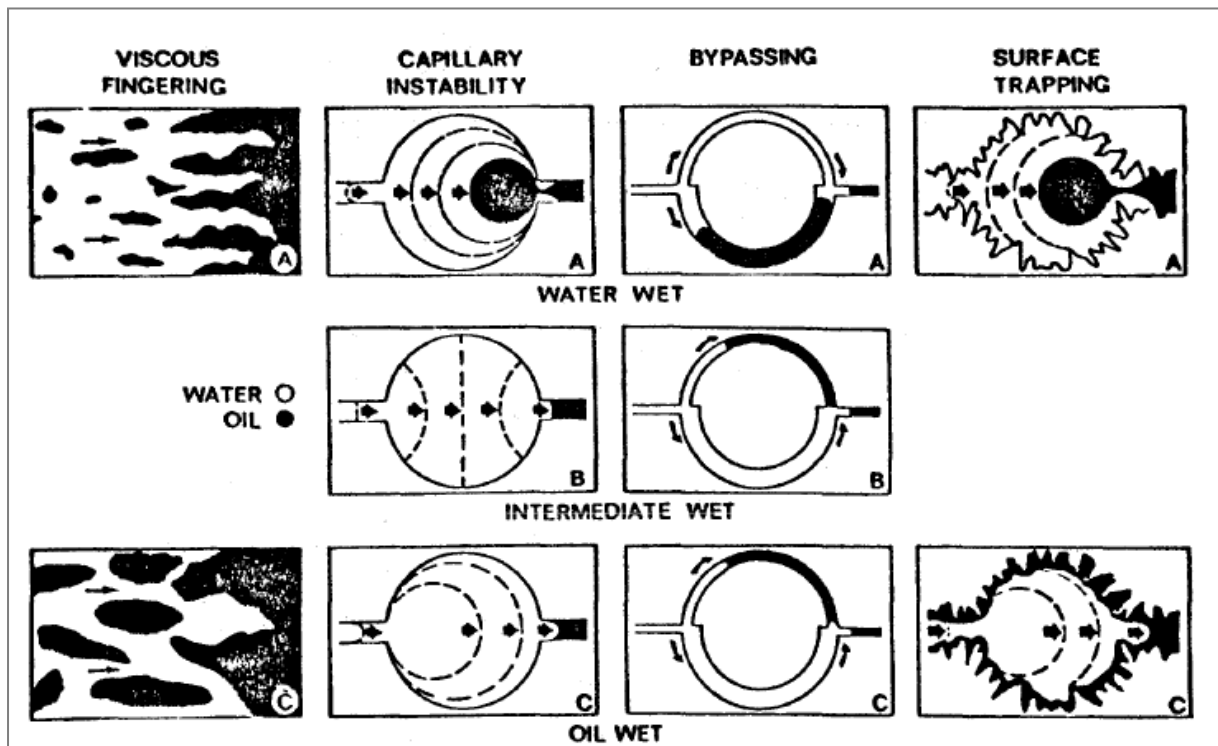


Figure 7 : Mécanismes de piégeage des saturations résiduelles (Wardlaw, non publiée)

Quatre mécanismes de piégeage sont considérés : l'instabilité de déplacement (viscous fingering), l'instabilité capillaire (capillary instability), contournement (bypassing) et le piégeage de surface (surface trapping). La condition, cependant représentée au sein de cette figure, est que le NAPL est déplacé par de l'eau selon les conditions de mouillabilité du milieu.

L'instabilité de déplacement est un processus dépendant des propriétés relatives des fluides, sens de déplacement, densité et viscosité. Cela provoque un abandon derrière le front de déplacement de lentilles de NAPL non balayées par le fluide de déplacement. Ce type de processus est potentiellement présent dans les mouillables à l'eau ou au NAPL mais de plus larges domaines non balayés se retrouvent dans les milieux mouillants à l'eau.

Le processus d'instabilité capillaire est uniquement retrouvé dans les milieux mouillables à l'eau. Lorsque l'eau déplace le NAPL, l'eau a tendance à rester au contact des particules solides. Quand le fluide passe par une sortie de pore de plus faible diamètre, il y a rupture ou snap off à l'orifice de la sortie de pore et une partie de NAPL se retrouve au centre du pore.

Le contournement se produit lorsque deux voies de diamètres différents au sein du milieu poreux se rejoignent. Le piégeage du NAPL se fait car l'eau qui se déplace passe par la voie la plus rapide coupant ainsi la voie au NAPL devenant alors isolé et piégé. Ce phénomène est bien entendu dépendant du débit et de la forme des conduits.

Le piégeage de surface retient les NAPLs au sein des irrégularités des surfaces minérales du milieu poreux. Dans des conditions de mouillabilité au NAPL, ce phénomène est très important car il contient une grande quantité de contaminants.

La présentation de ces mécanismes de piégeage du NAPL permet d'illustrer tous les causes de cette forme résiduelle de LNAPL au sein du milieu poreux saturée ou non. Ceci permettra de mieux comprendre quelles sont et pourquoi les meilleures solutions à mettre en place pour optimiser la dépollution.

L'un des moyens les plus efficaces pour récupérer cette forme résiduelle est de diminuer les forces capillaires ou bien d'augmenter les forces gravitationnelles ou visqueuses mais par quel moyen ? Nous verrons cela dans la partie systèmes de dépollution.

II.3.3°) Comportement du LNAPL dans les piézomètres et distribution dans le sol

Les épaisseurs de flottant (LNAPL) présent dans les piézomètres n'est pas directement relié à l'épaisseur de flottant présent réellement dans le sol. Le but étant fondamentalement de connaître le volume de LNAPL libre (non résiduel) présent au toit de la nappe.

L'étude de la distribution complexe entre l'épaisseur de LNAPL libre dans les puits et dans le sol est complexe et doit intégrer plusieurs composantes. La figure suivante montre un modèle conceptuel de la distribution du LNAPL dans les puits et le sol.

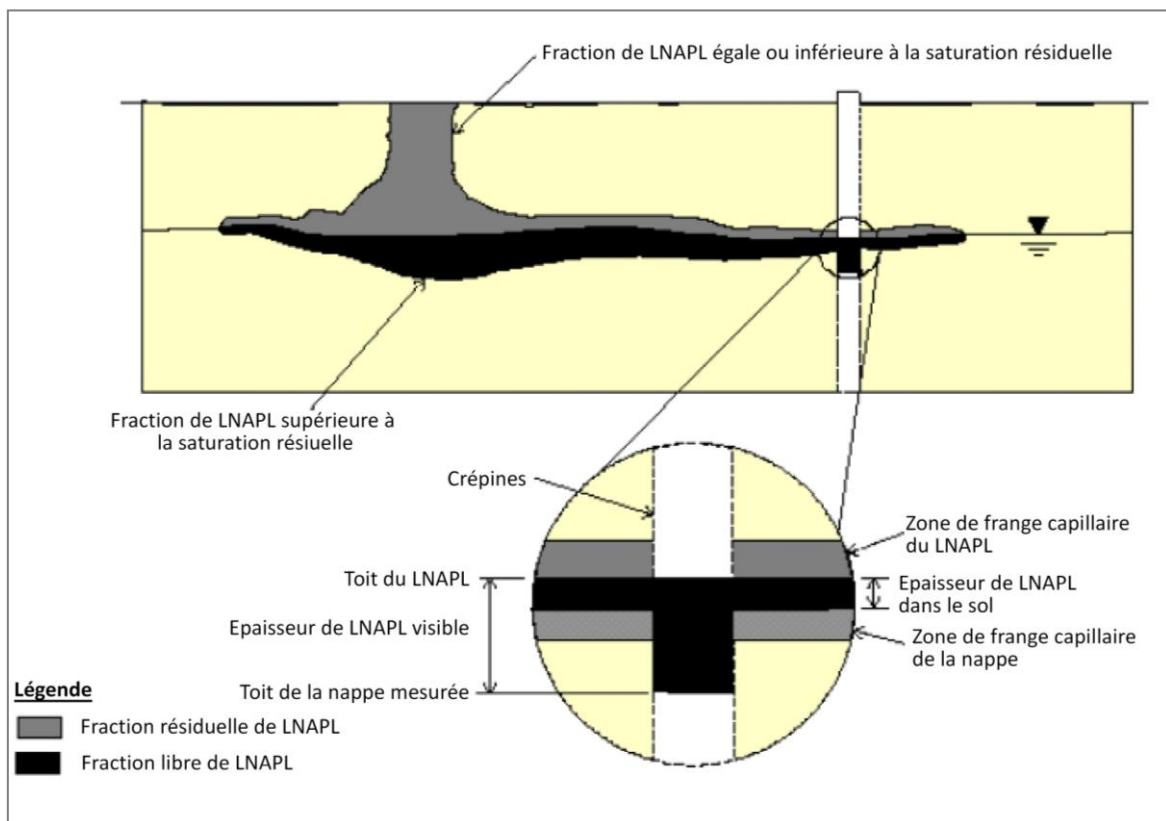


Figure 8 : Modèle conceptuel de la distribution de LNAPL dans le sol ainsi que dans un piézomètre
(Weidmeyer et al., 1998 modifié)

Cette figure montre que l'épaisseur de LNAPL libre dans le sol est inférieure à l'épaisseur de LNAPL libre mesurable dans le piézomètre. Le calcul du volume de LNAPL libre réellement présent dans le sol à partir des épaisseurs visibles dans les puits d'observations et son extension spatiale est donc surestimé.

La figure suivante montre la correspondance entre la distribution de LNAPL dans le piézomètre et le sol et prend en compte la saturation en eau, en LNAPL et en air dans le sol. A travers cette figure, il faut considérer le comportement capillaire des systèmes air-LNAPL et LNAPL-eau car le LNAPL se trouve au toit de la nappe entre l'air et l'eau.

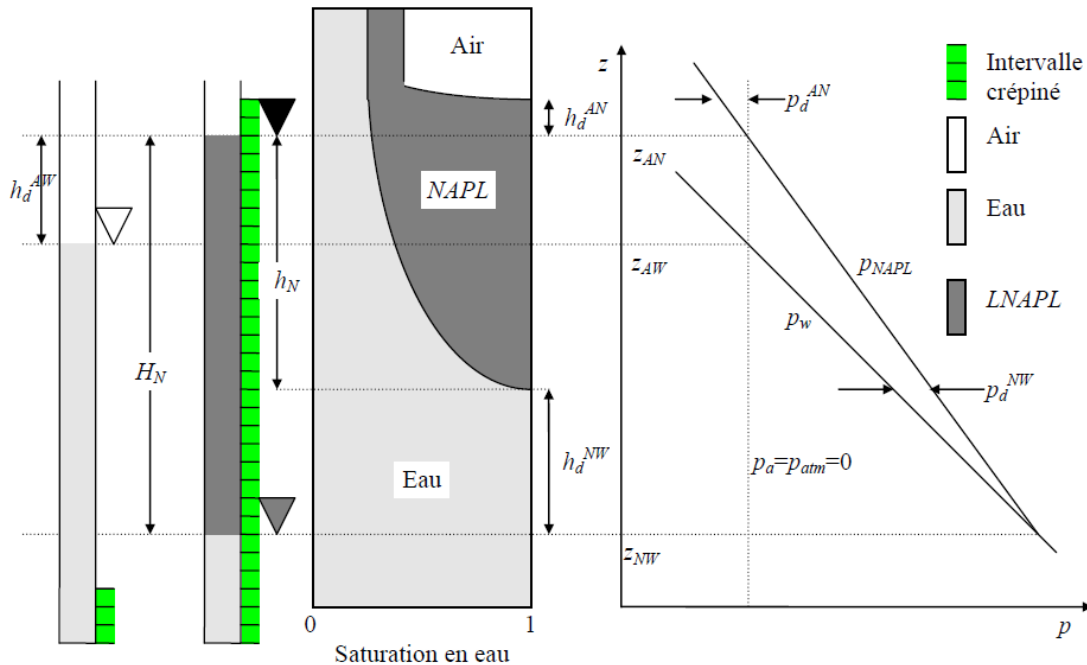


Figure 9 : Schéma de correspondance entre la distribution de LNAPL dans le piézomètre et le sol (Lefevre 2004)

Le calcul précis du volume en LNAPL libre dans le sol est très complexe à réaliser car il faut intégrer à la fois toutes les propriétés du sol mais aussi des fluides LNAPL et eau. Un aspect cependant important qui ressort de cette partie est la localisation de la phase libre au dessus de la nappe et la différence entre les hauteurs de flottant mesurées dans les piézomètres. Un point important à soulever ici se place plus dans l'aspect de fluctuation de la nappe libre et donc les variations d'épaisseur de flottant associé. Cette fluctuation importe car elle permet de localiser les zones où il est fortement probable de retrouver du LNAPL sous forme résiduelle (soit au sein de la zone saturée ou bien dans la zone vadose).

L'aspect important est de diagnostiquer et caractériser la pollution afin de comprendre son extension spatiale, les propriétés physico-chimiques de la pollution mais aussi des caractéristiques physique du sol et de la nappe (sens d'écoulement), ceci afin d'adopter la meilleure technique de dépollution.

III.1.1°) Analyses granulométriques

Lors des analyses lithologiques sur le terrain, huit (8) différents types de faciès ont été observés :

- Sables et graviers de couleur noir ;
- Sables limoneux et présence de graviers de couleur beige ;
- Sables argilo-limoneux de couleur rouille ;
- Sables argilo-limoneux de couleur beige ;
- Sédiments argilo-limoneux et présence de graviers de couleur beige ;
- Sédiments argilo-limoneux et présence de graviers de couleur gris ;
- Sédiments argilo-limoneux de couleur rouille ;
- Sédiments argilo-limoneux de couleur beige ;

Des analyses granulométriques ont été effectuées sur chacun des différents types de faciès. Afin de ne pas détériorer toutes les carottes, chacune des analyses a été faite avec environ 7 cm de carottes.

Tableau 2 : Résultats des analyses granulométriques

Faciès	Echantillon	d10 (mm)	d50 (mm)	d60 (mm)	Coefficient d'uniformité ou de Hazen
Sédiments argilo-limoneux et présence de graviers de couleur gris	T2 (358 - 365)	0,074	0,217	0,293	3,959
	T2 (315 - 322)	0,07	0,315	0,437	6,243
Sédiments argilo-limoneux de couleur beige	Tbat (83 - 90)	0,084	0,342	0,518	6,167
	Tbat (60 - 105)	0,106	0,437	0,725	6,840
Sables argilo-limoneux de couleur rouille	T2 (99 - 105)	0,164	1,38	1,91	11,646
	4.3 (90 - 97)	0,072	0,24	0,351	4,875
Sables limoneux et présence de graviers de couleur beige	P3 (193 - 200)	0,05	0,229	0,343	6,860
	P3 (213 - 220)	0,088	0,274	0,382	4,341
Sédiments argilo-limoneux de couleur rouille	4.3 (90 - 97)	0,072	0,24	0,351	4,875
	T6 (99 - 105)	0,069	0,814	1,39	20,145
Sables et graviers de couleur noir	1.3 (60 - 67)	0,237	1,672	2,138	9,021
	4.2 (113 - 120)	0,096	0,332	0,454	4,729
Sables argilo-limoneux et présence de graviers de couleur beige	P3 (360 - 367)	0,088	0,274	0,358	4,068
	T45 (173 - 180)	0,091	0,352	0,491	5,396
Sables argilo-limoneux de couleur beige	CB18 (205 - 212)	0,072	0,257	0,358	4,972
	CB18 (173 - 180)	0,095	0,3	0,403	4,242

Les analyses granulométriques par tamisage ne sont pas réellement en concordance par rapport aux interprétations de faciès qui ont été réalisées sur le terrain. En effet, par exemple, les analyses correspondant au faciès sables et graviers de couleur noir (qui semble correspondre à la classe granulométrique la plus élevée de tous les faciès) voit son d_{50} (ou médiane de tamisage) être inférieur à des faciès comme les sédiments argilo-limoneux de couleur rouille.

Entre deux analyses granulométriques au sein du même faciès, le tableau montre la différence ou hétérogénéité qu'il peut se produire. Seul les analyses sur les sables argilo-limoneux de couleur beige, les sédiments argilo-limoneux et présence de graviers de couleur beige et les sédiments argilo-limoneux de couleur beige ont un coefficient d'uniformité proche. Ces trois analyses ont été effectuées au sein de carottes issues du même sondage. Les autres analyses ayant été effectuées au travers de carottes issus de sondages différents mais dont les analyses de textures sur le terrain semblaient être similaires. Les analyses granulométriques par tamisage montrent alors de fortes différences voire, dans le cas des sédiments argilo-limoneux de couleur rouille, une différence très importante.

Ces analyses permettent de conclure de la très forte hétérogénéité granulométrique sur le site entre les faciès mais aussi au sein des mêmes faciès.

Des essais de perméabilité sur les carottes à l'eau mais aussi à l'air vont permettre de localiser suivant les sondages (spatialement) et la profondeur les zones de plus importante ou plus faible perméabilité.

III.1.2°) Essais de perméabilité

Les essais de perméabilité à l'air mais aussi à l'eau vont être amorcés sur plusieurs faciès différents après ce stage. Ceci afin de quantifier les lieux de plus forte perméabilité et ainsi déduire les endroits où des essais pilote de sparging (injection d'air ou d'ozone) vont pouvoir être réalisés sur le terrain (sous condition que les résultats en laboratoire soient satisfaisants). Ces essais de perméabilité permettront également de déduire des valeurs de porosité au sein des carottes de prélèvement et donc des différents types de faciès.

Le montage de la figure 11 a été développé pour être adaptable à toutes les carottes.

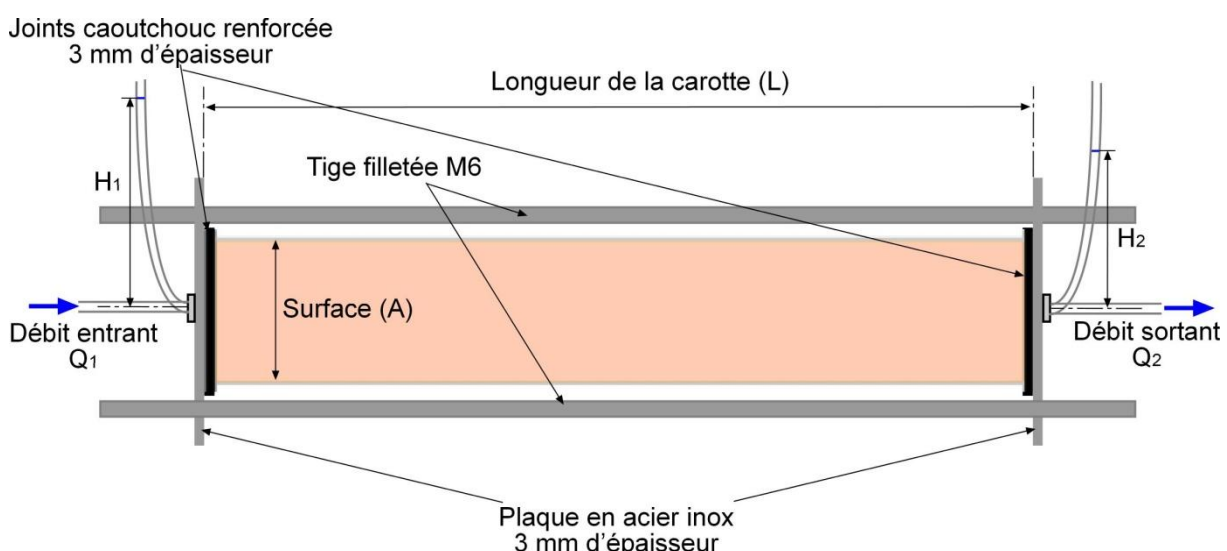


Figure 11 : Montage pour les essais de perméabilité à l'eau et à l'air

Le protocole pour réaliser les essais de perméabilité est le suivant :

- 1°) Montage du système
- 2°) Saturation à l'eau
- 3°) Réalisation de l'essai de perméabilité à l'eau

4°) Réalisation de l'essai de perméabilité à l'air

Les calculs permettant d'obtenir les conductivités hydrauliques ne sont pas présentés ici car à la date de rédaction de ce rapport, aucun essai n'a été réalisé. Cependant à titre informatif, l'équation utilisée est l'équation de Darcy (équation d'écoulement en milieu poreux en une dimension).

Maintenant, que les caractéristiques du sol ont été au mieux développées, il est important de diagnostiquer au mieux la pollution au travers deux principales méthodes : le suivi direct du sens d'écoulement des eaux souterraines et l'évolution de l'épaisseur de flottant ainsi que du suivi des gaz du sol.

III.2°) Suivi et investigations dans les piézomètres.

Plusieurs piézomètres sont installés sur le site d'étude. La figure 12 indique leurs positions. Tous ces piézomètres ont été nivelés et cartographiés par rapport au piézomètre P3.

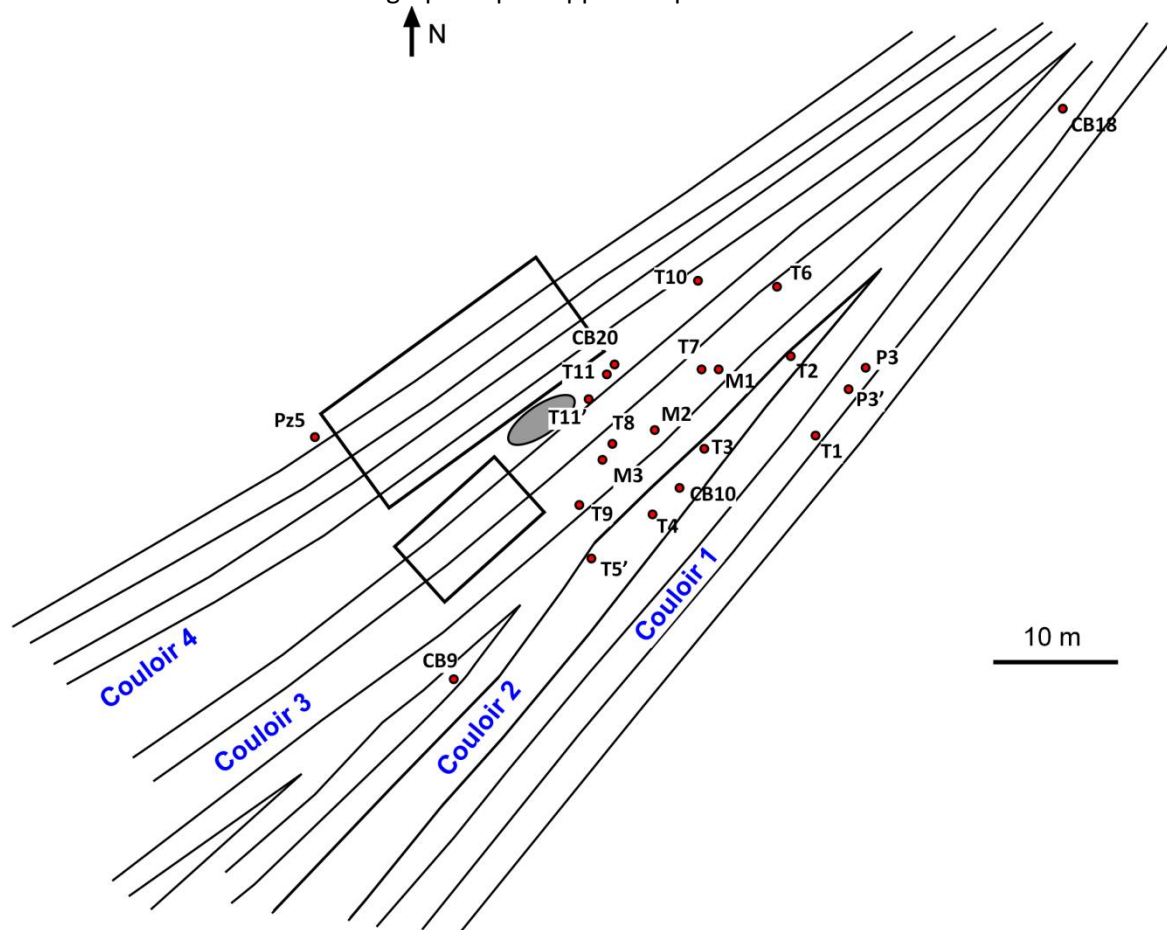


Figure 12 : Localisation des piézomètres

Deux principales investigations ont été réalisées pendant ce stage : un suivi en continu de l'épaisseur de flottant et du niveau de la nappe au niveau du T9 ainsi qu'un relevé du niveau piézométrique au sein de tous les piézomètres pour connaître le sens d'écoulement des eaux souterraines et avoir des informations sur les caractéristiques physico-chimiques du polluant.

III.2.1°) Suivi en continu au niveau du piézomètre T9

Pour réaliser le suivi en continu de l'épaisseur de flottant ainsi que le niveau d'eau, le système suivant a été mis en place au niveau de T9 (figure 13).

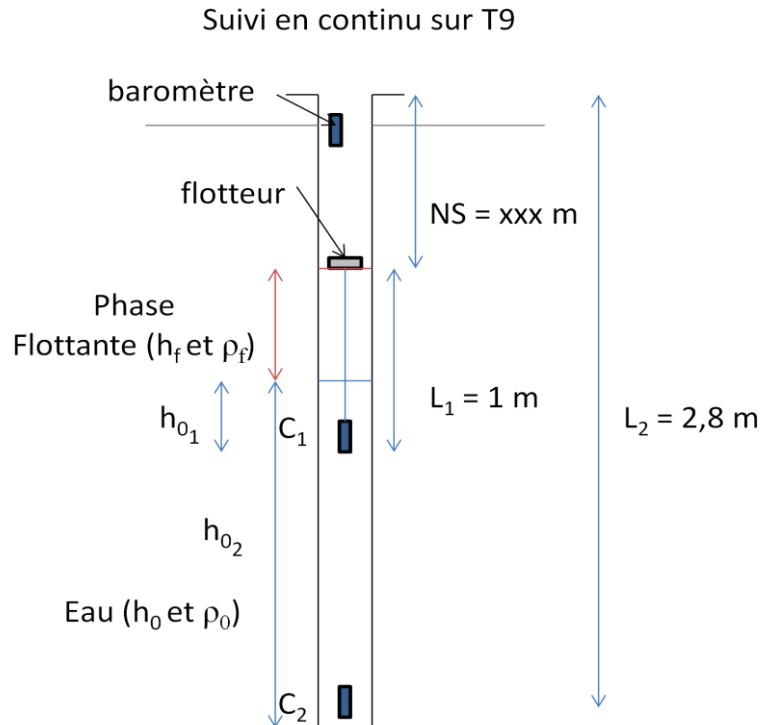


Figure 13 : Schéma du dispositif au niveau du piézomètre T9

Les deux (2) capteurs C_1 et C_2 sont des enregistreurs de pressions et permettent à l'aide d'un baromètre d'obtenir la hauteur de fluide présents entre le capteur et la surface au niveau du piézomètre. Voici les deux équations que ces capteurs enregistrent :

- Pour C_1 : $P_{C_1} = P_{atm} + h_f * \rho_f * g + h_{o_1} * \rho_0 * g$
- Pour C_2 : $P_{C_2} = P_{atm} + h_f * \rho_f * g + h_{o_2} * \rho_0 * g$

Avec :

- P_{C_1} : Pression enregistrée avec le capteur 1 (en mbar) ;
- P_{C_2} : Pression enregistrée avec le capteur 2 (en mbar) ;
- P_{atm} : Pression enregistrée avec le baromètre (en mbar) ;
- h_f : Épaisseur de flottant (en m) ;
- ρ_f : Masse volumique du flottant en T9 (ici 830 kg/m^3) ;
- h_{o_1} : Épaisseur d'eau entre le capteur 1 et la phase flottante (en m) ;
- h_{o_2} : Épaisseur d'eau entre le capteur 2 et la phase flottante (en m) ;
- ρ_0 : Masse volumique de l'eau (ici $1\,000 \text{ kg/m}^3$) ;
- g : Constante de la pesanteur (ici $9,81 \text{ m/s}^2$) ;
- L : Longueur entre le flotteur et le capteur 1 (1 m).

Le but est de calculer l'épaisseur de flottant et le niveau d'eau, on cherche donc à avoir h_f et h_{o_2} ainsi que la somme des deux :

- Pour h_f , on a :
$$h_f = \frac{100 * \frac{P_{C_1} - P_{atm}}{g} - L * \rho_o}{\rho_o - \rho_w}$$

- Pour h_{o_2} , on a
$$h_{o_2} = \frac{100 * \frac{P_{C_2} - P_{atm}}{g} - h_f * \rho_f}{\rho_o}$$

Le facteur 100 présent dans les équations est un facteur pour permettre le changement de dimension entre les mbar des pressions enregistrées et la constante de pesanteur g.

L'enregistrement des trois capteurs (baromètre, C_1 et C_2) a été programmé toutes les deux (2) heures. Cependant, afin de limiter le nombre de données et de les lissées, une moyenne de 5 données a été réalisée c'est-à-dire donc une donnée de hauteur ou d'épaisseur toutes les 10 h.

La figure suivante montre les graphes d'évolution de la hauteur du niveau d'eau ainsi que la variation d'épaisseur de flottant dans le temps depuis le 12/04/2013 à 16 h.

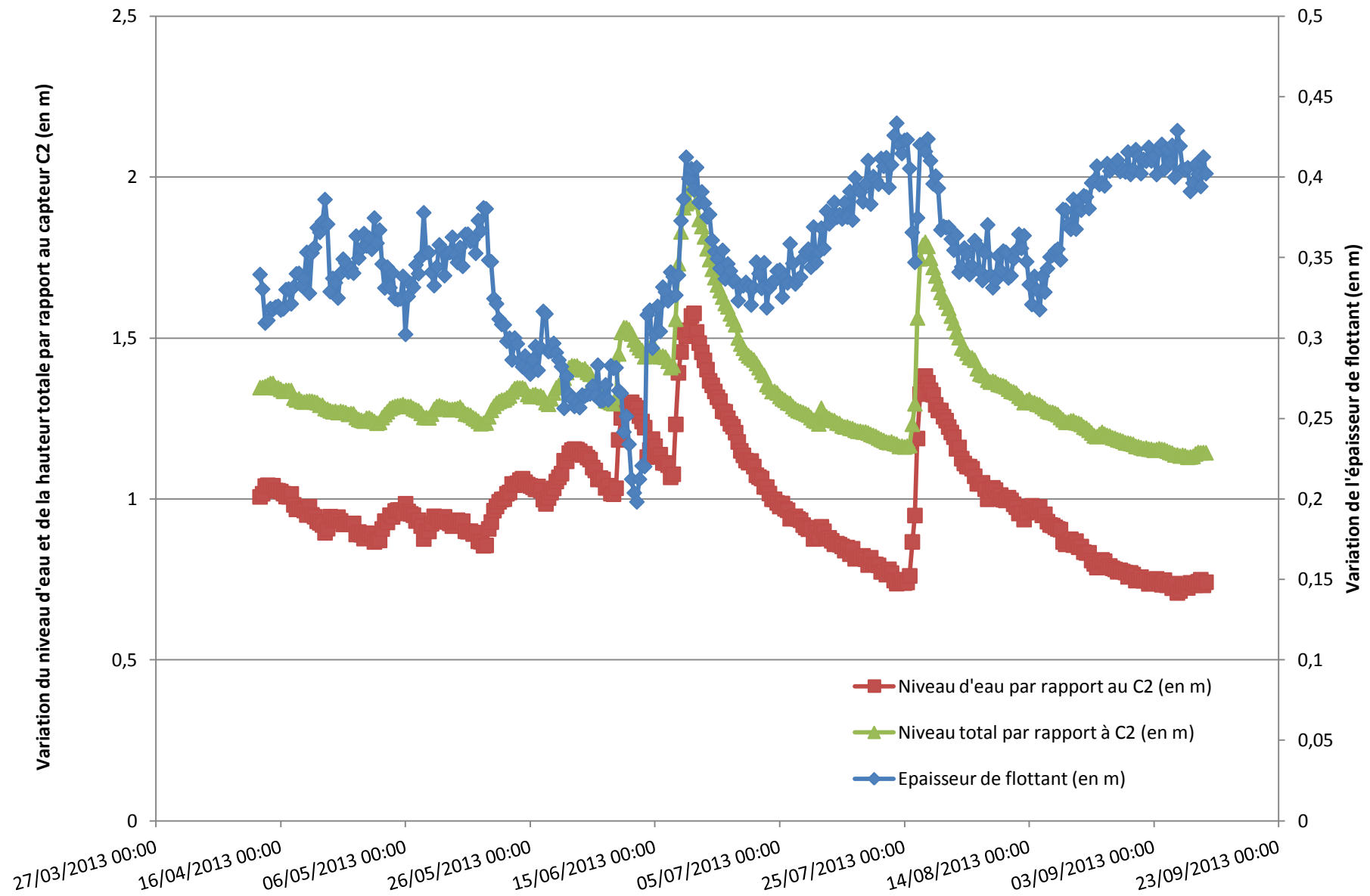


Figure 14 : Graphe de l'évolution du niveau statique (épaisseur de flottant et niveau d'eau) dans le piézomètre T9

Il faut cependant faire attention au fait que l'échelle entre la variation totale du niveau (flottant + eau) et du niveau d'eau n'est pas la même que l'échelle de variation de l'épaisseur de flottant. La tendance globale visible sur ce graphe est que la variation de l'épaisseur de flottant diminue puis augmente lorsque le niveau d'eau diminue. Ceci s'explique par le fait qu'une partie de flottant initialement présente lors d'un niveau de basse eau se retrouve piégé sous forme résiduelle au sein de la partie saturée. De plus, le flottant présent lors de la remontée peut occuper le milieu poreux non saturée au dessus. La première phase de diminution est la conséquence de la mise à l'équilibre de la phase flottante avec le milieu poreux puis il y a augmentation car la phase flottante peut occuper plus d'espace au sein du milieu.

Le suivi en continu du niveau d'eau en T9 a également permis d'obtenir une vitesse d'infiltration moyenne lors de forts épisodes de précipitation. Ceci grâce aux données pluviométriques issues de la base de données de la station de Mérignac. La figure suivante montre le graphe du niveau d'eau par rapport au capteur 2 et les données de précipitations de la station de Mérignac sur une période allant du 12/04/2013 au 11/09/2013.

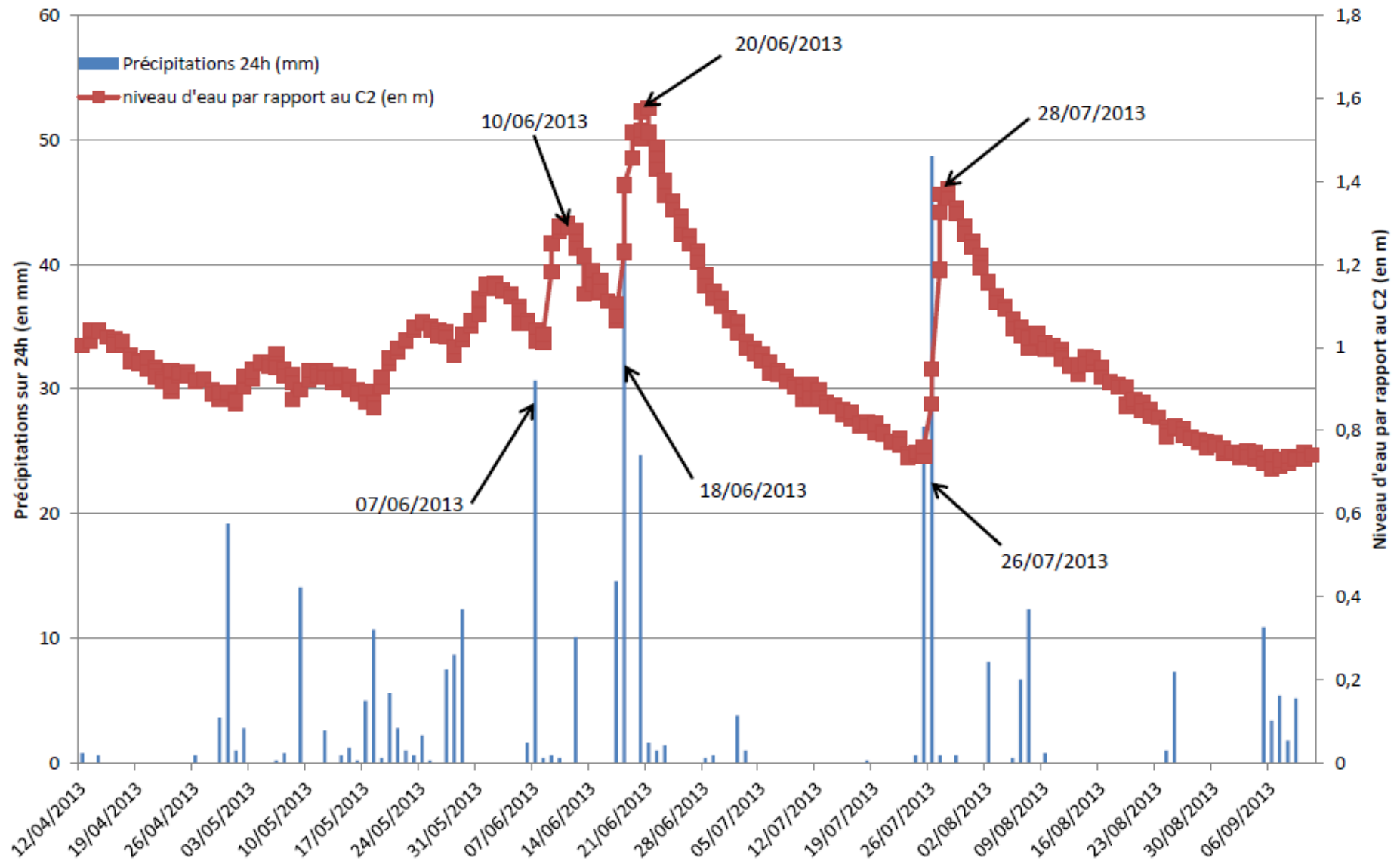


Figure 15 : Graphe des précipitations et du niveau d'eau

Plusieurs évènements pluvieux peuvent être utilisés pour calculer de façon globale la vitesse d'infiltration au niveau du piézomètre T9 :

- Pour l'évènement du 07/06/2013 (30,7 mm en 24 h), le niveau d'eau de la nappe libre a été à son maximum le 10/06/2013, c'est-à-dire 3 jours plus tard. Le capteur C2 étant situé à 2,8 m au dessous du sol, il aura fallu 3 jours aux précipitations pour parcourir 1,8 mètre. La vitesse d'infiltration est donc de 0,6 m/jour ou 60 cm/jour.
- Pour l'évènement du 18/06/2013 (43,9 mm en 24 h), le niveau d'eau de la nappe libre a été à son maximum le 20/06/2013, soit 2 jours plus tard. Il aura fallu 2 jours aux précipitations pour parcourir environ 1,7 m. La vitesse d'infiltration est alors de 0,85 m/jour.
- Pour l'évènement du 26/07/2013 (48,7 mm en 24 h), le niveau d'eau de la nappe libre a été à son maximum 2 jours plus tard. La vitesse d'infiltration est de 0,95 m/jour.

Il est important de noter que plus les précipitations ont été importantes, plus la vitesse d'infiltration elle aussi est importante. Ceci s'explique par le fait que la pression en eau contrôlant l'infiltration augmente lorsque les précipitations elles aussi augmentent : la vitesse d'infiltration est alors d'autant plus élevée. Cependant, les valeurs de vitesses d'infiltration au niveau du piézomètre T9 sont de l'ordre 0,6 à 0,95 m/jour ce qui exprimé en mètres par secondes donne de 7.10^{-6} à 1.10^{-5} m/s. Cet ordre de grandeur est très proche des valeurs possibles de conductivité hydraulique. Selon les différentes classifications des conductivités hydrauliques suivant la granulométrie, les valeurs calculées ici, correspondent à des sables limoneux dans le cas d'un milieu homogène. Les essais de perméabilité permettront d'avoir réellement les valeurs de conductivités hydrauliques.

III.3.2°) Cartes piézométriques et évolution de l'épaisseur de flottant

Plusieurs investigations dans tous les piézomètres ont été effectuées. Pour pouvoir comprendre l'écoulement des eaux souterraines, des cartes piézométriques ont été réalisées à l'aide du logiciel SURFER et de la méthode de krigeage.

Pour réaliser ces cartes piézométriques il a cependant fallu mesurer les masses volumiques du flottant pour chacun des piézomètres et ceci à l'aide de prélèvements.

Pour chacun des prélèvements, chacune des masses volumiques calculées est présentée à l'aide du tableau 3.

Tableau 3: Résultats des analyses de masses volumiques

Piézomètre	Masse volumique (kg/m ³)
P3	838,78
P3'	843,07
T2	860,58
T3	857,60
T4	850,06
T5'	839,86
T9	838,88
T8	849,33
T7	848,31
T6	854,29
T10	851,17
CB20	839,82
T11'	850,49
	846,88

L'incertitude de mesure calculée pour ces valeurs de masses volumiques est d'environ 13 kg/m^3 pour chacune des mesures.

Les masses volumiques varient entre 830 et 860 kg/m^3 . Cette variation peut donc avoir une influence lors du calcul du niveau équivalent avec l'épaisseur de flottant. Par choix, nous avons estimé par approximation des zones d'équivalence de masses volumiques pour les piézomètres. Le tableau indique pour chacun des piézomètres à combien la masse volumique de flottant correspond.

Tableau 4 : Masses volumiques pour chaque piézomètre

Puits	Masse volumique (kg/m ³)	Puits	Masse volumique (kg/m ³)
CB9	850,06	T8	849,33
CB10	857,60	T9	838,88
CB18	838,78	T10	851,17
CB20	850,49	T11	850,49
T1	843,07	T11*	850,49
T2	860,58	M1	848,31
T3	857,60	M2	857,60
T4	850,06	M3	849,33
T5'	839,86	P3	838,78
T6	854,29	P3*	843,07
T7	848,31	PZ5	pas de flottant

Ces résultats ont été employés pour la réalisation des cartes piézométriques. Voici les différentes cartes piézométriques pour chacune des campagnes (dont les mesures sur le terrain sont présentes en ANNEXE) sont illustrés au travers des figures 14 à 19. Des coupes piézométriques ont été effectuées, pour chacune des cartes piézométriques, entre les piézomètres T9 et T6 et également entre les piézomètres T9 et T6. Ces coupes seront interprétées après les cartes piézométriques mais une synthèse commune est effectuée à la fin des interprétations.

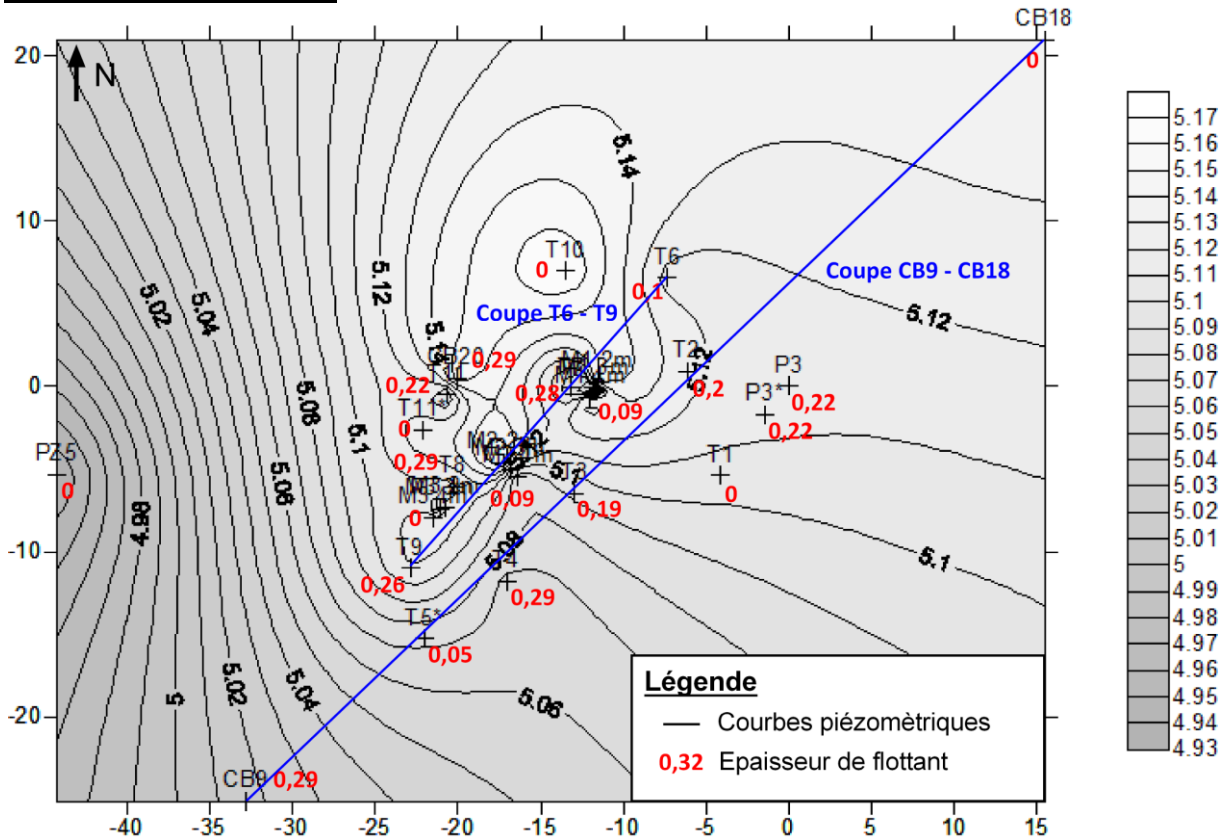
Campagne du 06/06/2013 :

Figure 17 : Carte piézométrique du 06/06/2013

L'écoulement des eaux souterraines (figure 17) est toujours Nord-Est Sud-Ouest avec des zones de recharge cette fois-ci localisées vers T10. Globalement le niveau de la nappe a augmenté de 0,1 m partout sur la carte sauf au dessus de T10. Les épaisseurs de flottant n'ont pas suivi une évolution (augmentation ou diminution) similaire sur l'ensemble des piézomètres. En effet, certains piézomètres ont vu une augmentation de leurs épaisseurs de flottant (ex : P3', T3, et T2). Cependant, ces piézomètres sont relativement isolés car tous les autres piézomètres voient leurs épaisseurs de flottant diminuer. Ceci peut s'expliquer par le fait que le niveau d'eau monte et permet au flottant de prendre plus d'espace dans le milieu poreux au dessus de la zone initiale de flottant. Une partie du flottant reste également sous forme résiduelle en dessous du niveau d'eau.

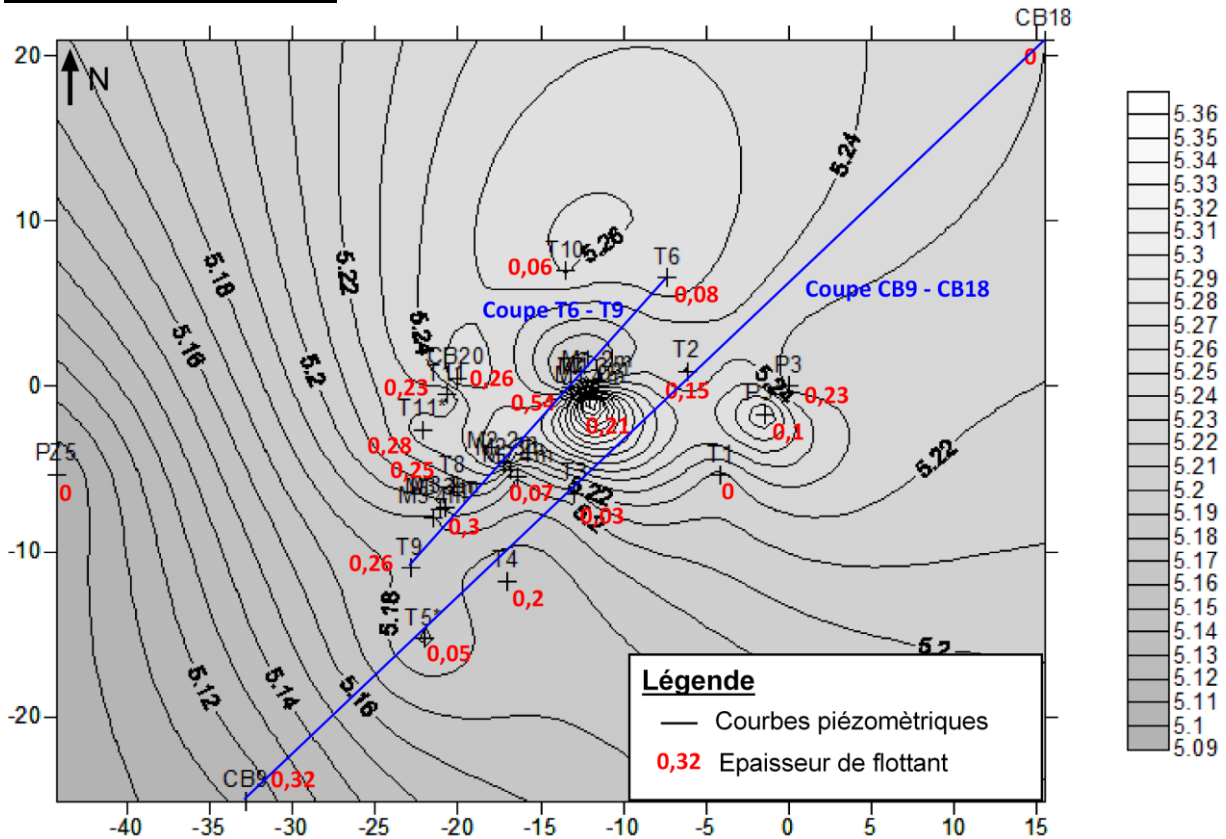
Campagne du 13/06/2013 :

Figure 18 : Carte piézométrique du 13/06/2013

L'écoulement des eaux souterraines lors de cette campagne du 13/06/2013 (figure 18) est encore Nord-Est Sud-Ouest. Le niveau statique global a augmenté de la même façon (environ 10 cm) partout sur la zone d'étude. On repère toujours le dôme piézométrique au niveau de T10 mais également au niveau de M1 et un nouveau au niveau de P3'. Les épaisseurs de flottant ont également diminué de façon globale sur plusieurs piézomètres mais encore une fois certains piézomètres font exception. Cette campagne a été réalisée seulement 3 jours après le niveau maximum enregistré sur les capteurs mis en place dans le piézomètre T9. Les dômes piézométriques sembleraient donc illustrer les zones de recharges préférentielles au niveau de la zone d'étude : ceci n'est bien sûr qu'une hypothèse car une étude spécifique de la conductivité hydraulique verticale permettrait de conforter cette hypothèse. Cependant, il est également possible qu'il y ait comme pour les piézomètres multiniveaux présents des défauts d'étanchéités au niveau des bouchons à la surface permettant alors un ruissellement direct dans les piézomètres.

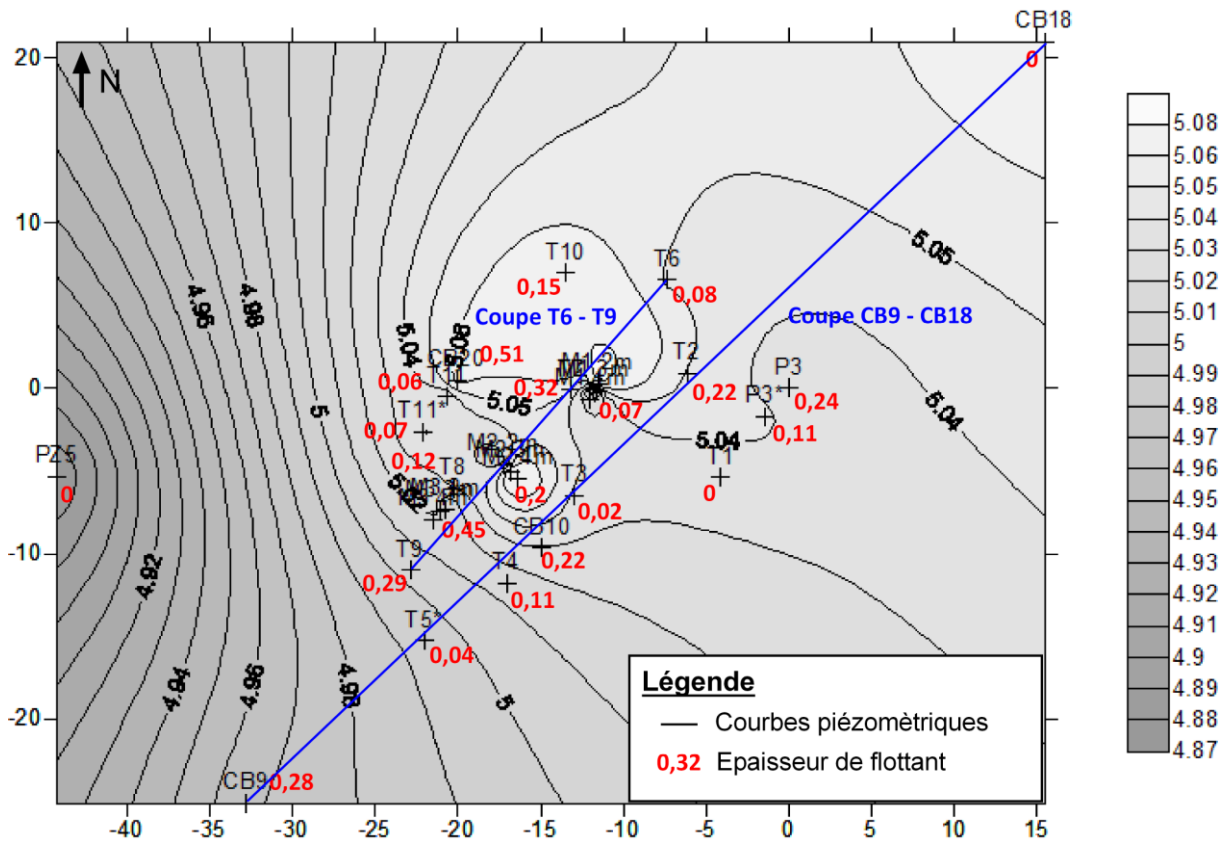
Campagne du 11/07/2013 :

Figure 20 : Carte piézométrique du 11/07/2013

L'écoulement des eaux souterraines lors du 11/07/2013 (figure 20) est globalement Nord-Est Sud-Ouest. Les niveaux mesurés lors de cette campagne (au vue des niveaux enregistrés sur le piézomètre T9) semblent être les niveaux des plus basses eaux mesurés pendant le stage. Des zones ou dômes sont encore une fois présents au niveau des piézomètres multiniveaux et du piézomètre T10.

Synthèse des cartes piézométriques

Les principaux éléments qui ressortent des campagnes piézométriques sont :

- L'orientation générale de l'écoulement des eaux souterraines Nord-Est Sud-Ouest.
- Le point le plus bas est le plus souvent le Pz5 puis le CB9, pourtant le Pz5 ne comporte aucune phase flottante alors que le CB9 comporte à toutes les campagnes entre 0,28 et 0,41 m de phase flottante. L'écoulement des eaux souterraines n'entraîne pas de migration des flottants vers le Pz5 mais plutôt vers le CB9. Les causes sont cependant difficiles à déterminer (hétérogénéité géologique, temps d'arrivée du flottant, problème lors de la cartographie ou bien modification du sens d'écoulement entre la zone centrale et Pz5)
- Le centre de la zone d'étude quant à lui voit plusieurs dômes piézométriques le plus souvent au niveau des piézomètres multiniveaux M1 et M2. Cette répartition n'est toute fois pas identique sur toutes les campagnes. L'hypothèse avancée, pour ma part, est que l'hétérogénéité géologique explique ces zones de plus hautes charges piézométriques (zones de plus faibles conductivités hydrauliques). Il est également possible, au vue des observations faites lors des campagnes de terrains qu'il y ait des zones de recharges en contaminants et/ou en eau due au fait de la présence de deux bâtiments en extrémité Nord-Ouest du T11 et Ouest du T9 visibles sur la figure 10. Enfin, lors des campagnes de terrain, nous avons observés un système d'écoulement des eaux pluviales présent au centre de la zone d'étude. Ce système est potentiellement à l'origine de recharge hydraulique.

Les figures suivantes montrent l'évolution des épaisseurs de flottant et du niveau d'eau au travers des coupes piézométriques réalisés pour chacune des campagnes de terrain. Une interprétation sera explicitée une fois toutes ces coupes présentées.

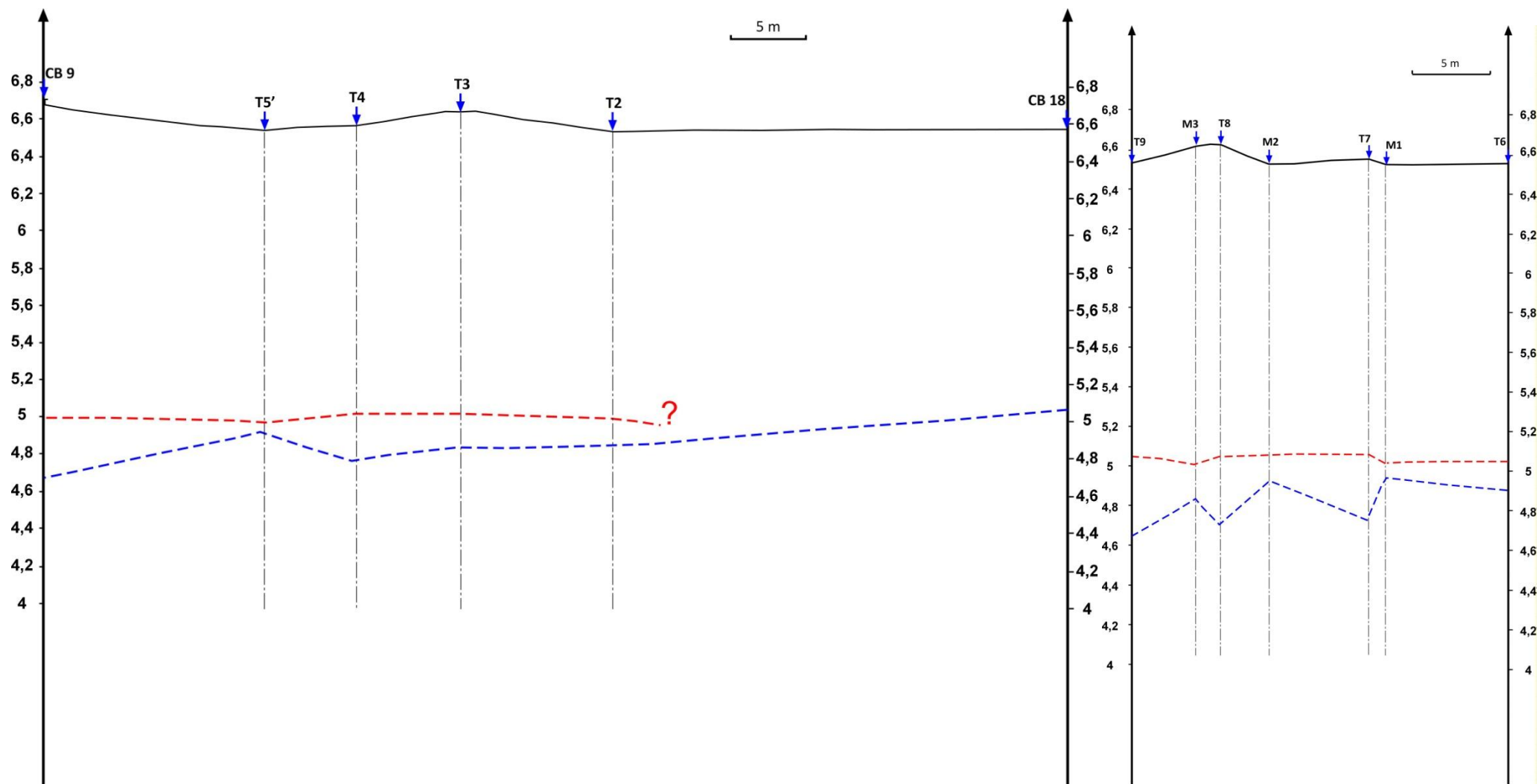


Figure 22 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 23/04/2013

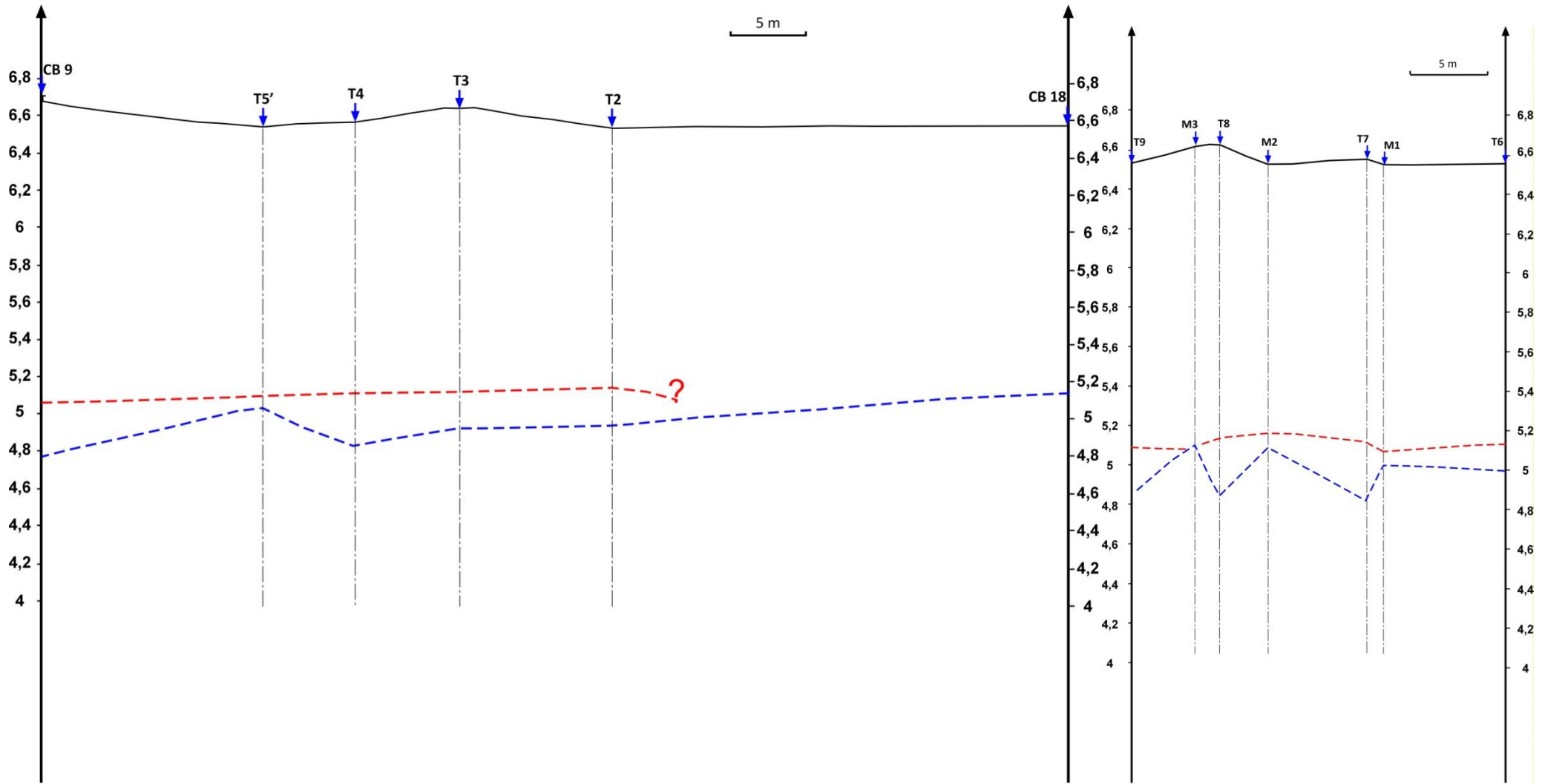


Figure 23 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 06/06/2013

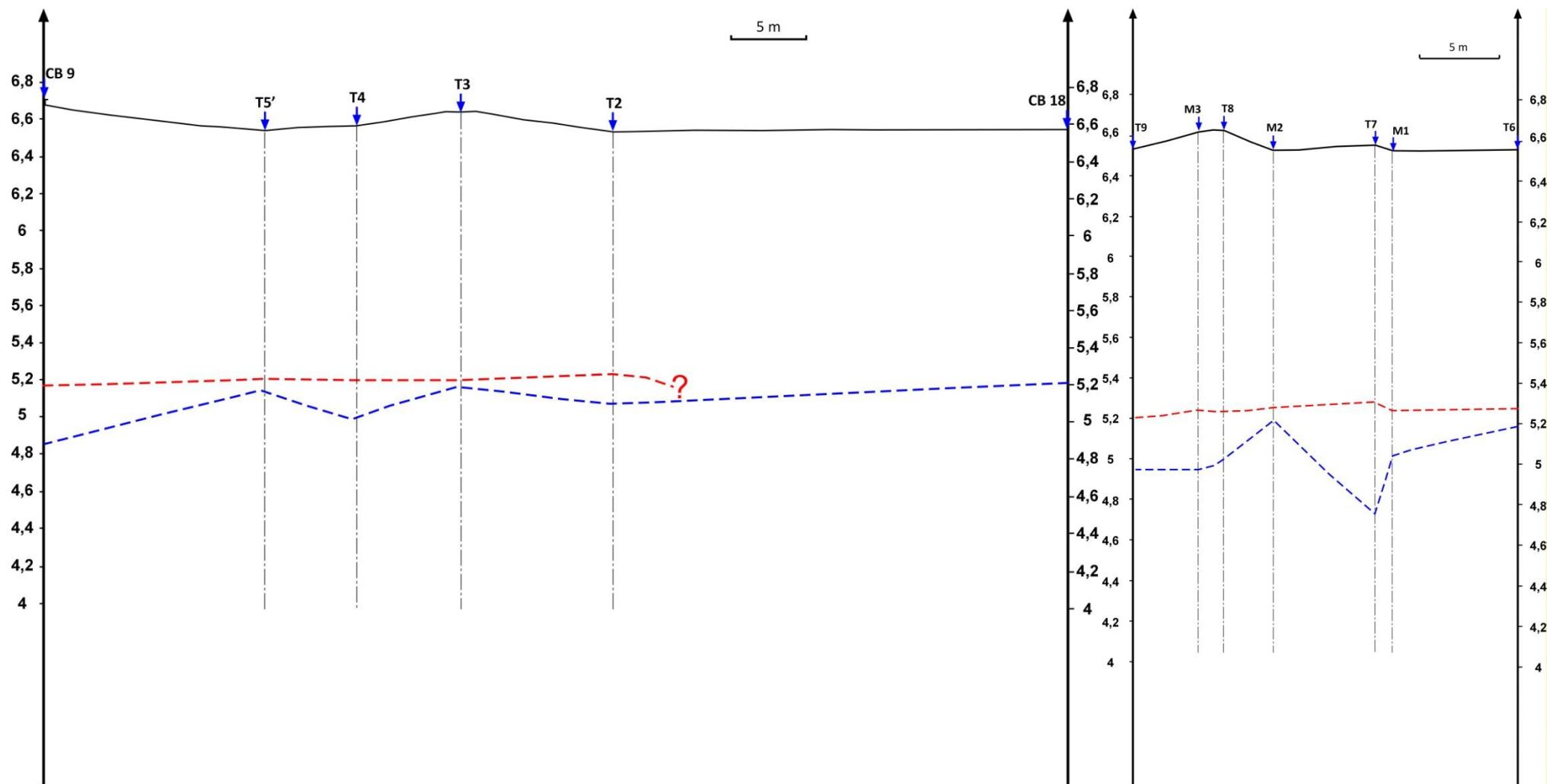


Figure 24 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 13/06/2013

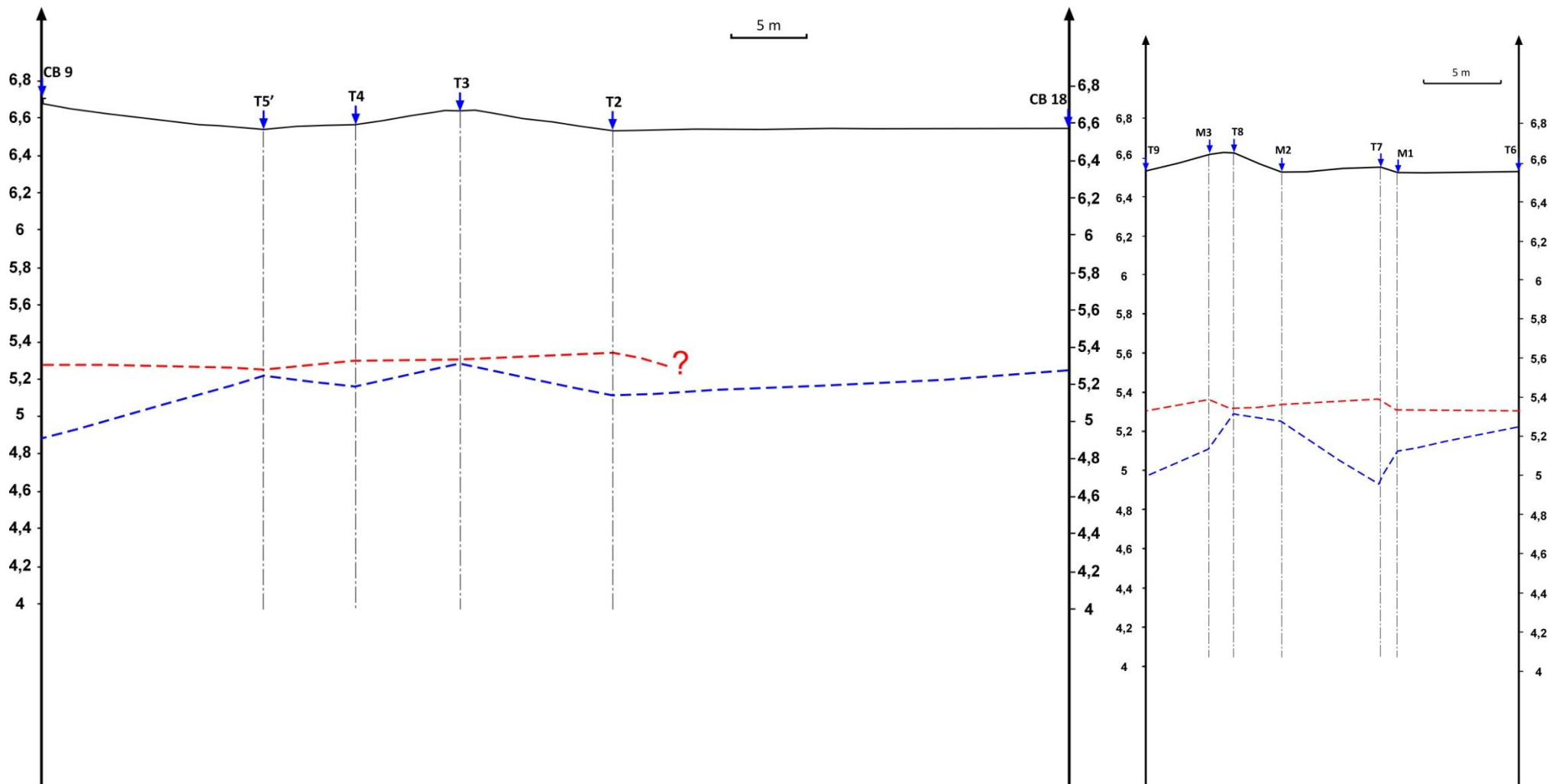


Figure 25 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 26/06/2013

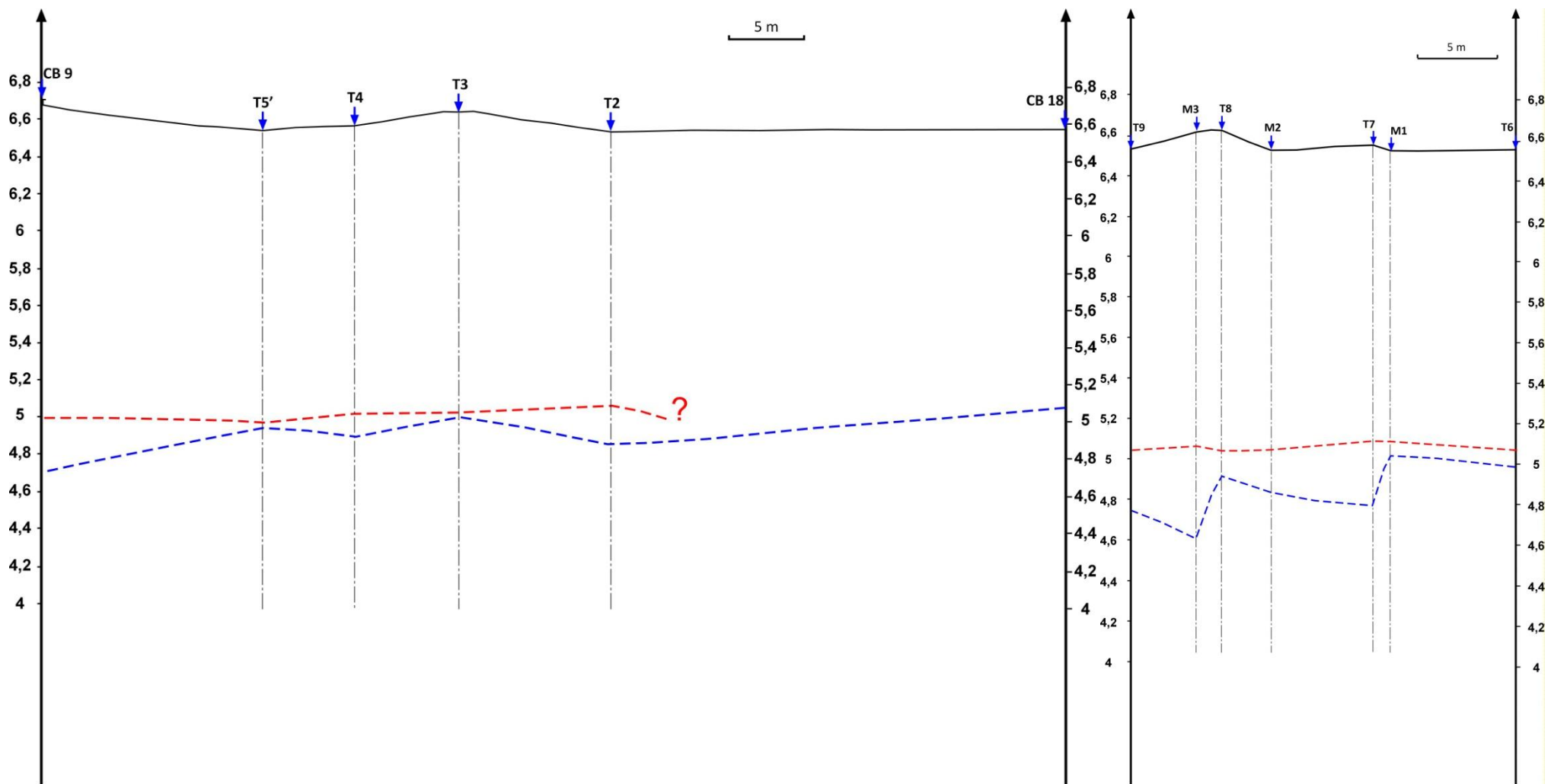


Figure 26 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 11/07/2013

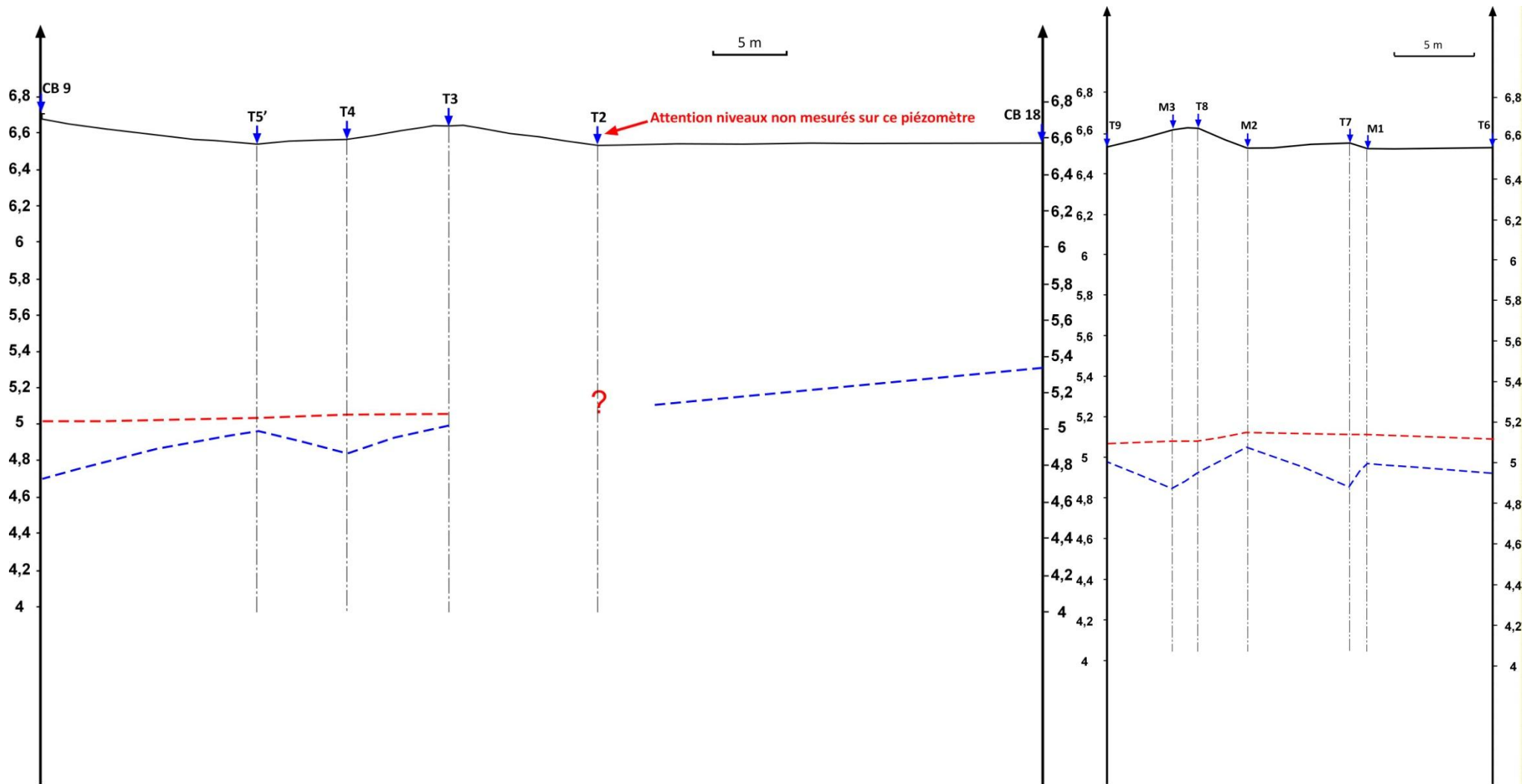


Figure 27 : Coupes piézométriques CB9-CB18 et T9-T6 lors de la campagne du 13/08/2013

Les évolutions de l'épaisseur de flottant et du niveau d'eau retranscrites au travers des différentes coupes réalisés montrent :

- Sur les coupes CB9-CB18, l'ensemble des piézomètres voient le niveau de flottant et le niveau d'eau fluctués de la même manière temporellement. La conclusion faite dans la partie de suivi en continu au niveau du piézomètre T9 (diminution de l'épaisseur de flottant lorsque le niveau d'eau augmente et inversement) est également visible sur ces coupes.
- Sur les coupes T9-T6, l'interprétation est plus complexe. En effet, les niveaux d'eau et de flottant évoluent de manière relativement différente. Les niveaux mesurés au sein des piézomètres multiniveaux M1, M2 et M3 n'ont pas de tendance évolutive commune. De plus les gradients hydrauliques (différence de niveau en eau au sein des piézomètres divisé par la distance entre les piézomètres) est très importante. Une explication possible de ces tendances particulière est encore les hétérogénéités géologiques qui peuvent être très importantes suivant l'implantation des piézomètres ou bien un défaut lors de l'implantation des piézomètres.

III.3°) Suivi des gaz du sol

Une quantité importante de piézairs sont implantés sur le site d'étude. La figure suivante illustre la localisation de ces points de mesure et de prélèvement.

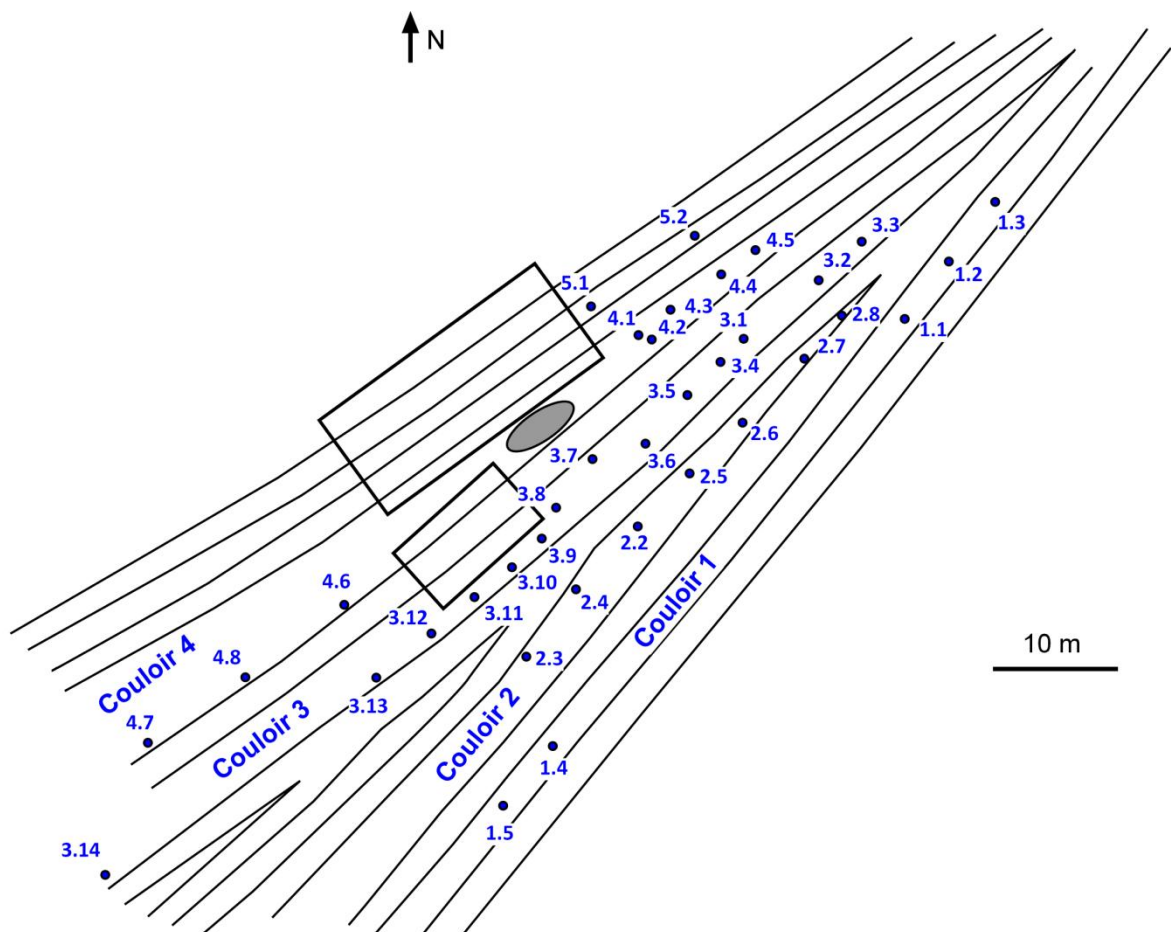


Figure 28: Localisation des piézairs

Deux types d'analyses ont été réalisées sur ces piézairs : Mesure directe au PID et mesure indirecte du gaz Radon. Dans cette partie, une distinction de ces analyses sera tout d'abord effectuée puis

nous aborderons un dernier aspect visant à étudier les concentrations en polluant au travers des prélèvements de gaz et sur des analyses des gaz naturellement présents dans l'atmosphère (O₂ et CO₂).

Remarque : Il faut savoir qu'au sein de tous les piézomètres implantés, plusieurs d'entre eux sont inutilisables soit par le fait qu'ils ont été détériorés au fil des campagnes, soit par le fait que des tests de dépression montrent des résultats non satisfaisants. Ces tests de dépression ont été effectués à l'aide d'une pompe à vide. Ceci permet de montrer si les piézaires sont productifs (pression mesurée stable au court du temps lors de la mise sous vide) ou bien bouchés ou peu productifs (pression mesurée augmentant au cours du temps lors de la mise sous vide). Seuls les piézaires productifs ont été utilisés pour les campagnes de mesure et de prélèvement (PID et mesure Radon). Ces piézaires suffisamment productifs apparaissent dans les tableaux de résultats d'analyses.

III.3.1°) Suivi des COV par le PID

Principe

Le PID (DéTECTEUR par photoionisation) est un appareil qui permet de mesurer en continu *in-situ* de manière semi-quantitative la concentration (en ppm ou mg/L) de composés organiques volatils ou COV. Ces composés sont très largement répandus dans la nature et sont présents dans les composés volatils des hydrocarbures. Cet appareil permet donc de détecter une pollution aux hydrocarbures (cas que nous rencontrons sur la zone d'étude).

Le principe du fonctionnement simplifié du PID peut être illustré à l'aide de la figure suivante :

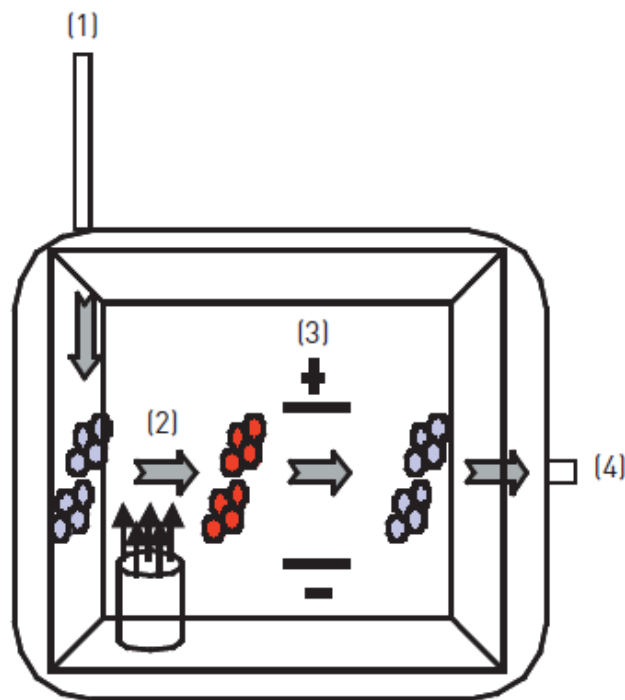


Figure 29 : Schéma de principe d'un détecteur PID (Source : INRS)

Dans ce schéma, les molécules de gaz pénètrent dans l'appareil (1), sont ionisées par le rayonnement UV produit par la lampe (2). Le courant des molécules ionisées est mesuré (3) pour être converti en concentration volumique (ppmv). Les molécules ressortent ensuite de l'appareil (4). Un PID peut détecter toutes les molécules gazeuses dont le potentiel d'ionisation (PI), exprimé en électron-volt (eV), est inférieur à l'énergie des photons émis par la lampe UV. Dans la présente étude, le détecteur

PID utilisé possède une lampe à 10,6 eV. Il est important de préciser que le PID est un appareil non sélectif, il est incapable de discriminer les composés présents dans l'atmosphère analysée.

Le PID possède également un facteur de réponse car cet appareil est non-sélectif. Les valeurs exprimées par l'appareil sont toujours exprimées en équivalent de gaz de calibrage (ou d'étalonnage), ici l'isobutylène (C_4H_8) à une concentration de 100 ppmv dans de l'azote. Dans le cas d'une atmosphère où un seul composé pollué est présent, il est possible de déterminer la concentration réelle du polluant en appliquant l'équation suivante :

$$[\text{polluant réel}]_{ppmv} = [\text{affichée équivalent } C_4H_8]_{ppmv} \times F_{R_{\text{polluant}}}$$

Le tableau ci-dessous indique pour divers composés, leurs potentiels d'ionisation (PI) ainsi que le facteur de réponse (F_R).

Tableau 5 : Caractéristiques des polluants et facteur de réponse du PID

Composé	Potentiel d'ionisation (PI)	Facteur de Réponse (Fr)
Benzène	9,24	0,46
Toluène	8,82	0,5
Ethylbenzène	8,76	0,5
Xylène, all	7,5	0,7
Ethanol	10,43	8,7
Méthanol	10,85	200
Menthol	9	0,5

Tous les composés présentés dans ce tableau sont donc détectable avec un PID dont la lampe a une énergie de 10,6 eV sauf le Méthanol. Pour palier à cette supériorité de potentiel d'ionisation par rapport à l'énergie fourni à la lampe, le facteur de réponse est donc très important. Un facteur de réponse faible correspond donc à une sensibilité plus importante pour ce composé avec le détecteur PID.

Un paramètre important à prendre en compte lors de l'utilisation de ces détecteurs est le temps de réponse des PID pour une pollution donnée. Les détecteurs PID possède un temps de réponse différents suivants le ou les composés analysés mais aussi suivant leurs concentrations. Ceci complique donc la tâche pour les analyses en laboratoire ou *in-situ*.

Protocole

Un étalonnage de l'appareil PID est d'abord primordial avant toute campagne de mesure. La mesure de concentration se fait au bout de 30 secondes de mesure avec le PID dans le piézair. Il faut savoir également que la mesure des COV se fait avant le prélèvement pour la mesure de l'activité du Radon.

Résultats

Les résultats de toutes les campagnes réalisées avec le détecteur PID pour la mesure des gaz du sol sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 6: Résultats des mesures PID

Piézairs	TCOV-PID (ppmv)				
	17/06/2013	26/06/2013	11/07/2013	23/07/2013	11/09/2013
1.5	0	0	0,22	0,1	0,1
2.3	0	0,17	1,8	4,8	
4.6	0	0	0,37	2,3	0,1
4.7	0	0	0,03	0,6	0,1
1.4	0,07	0,22	0,5	0,4	
1.2	0,1	0,35	0,04	2,4	0,1
3.13	0,1	0	0,11	0,27	0,2
3.14	0,1	0	0,08	0,3	
3.7	0,15	0,6	8	11,6	5,8
3.6	0,29	0,01	1,54	4,6	0,9
3.12	0,89	0,09	27	2,2	0,2
3.8	1,03	1,6	27,9	12,5	0,2
4.8	1,23	0,19	0,35	1,3	0,1
3.4	1,52	1,3	8,9	5,5	3,2
5.2	1,81	0	0	0,9	0,1
2.7	1,9	2	3,1	3,1	3
3.2	2,98	2,8	20,4	19,1	5,8
1.1	4,36	1,1	5,6	5	0,9
4.5	12,02	9	17,5	20,6	0,9

L'ordre de grandeur des mesures effectuées est compris entre 0 et 30 ppmv. La figure suivante illustre les variations de concentrations en TCOV (Composés Organiques Volatils Totaux) mesurées avec le PID en fonction des différentes campagnes.

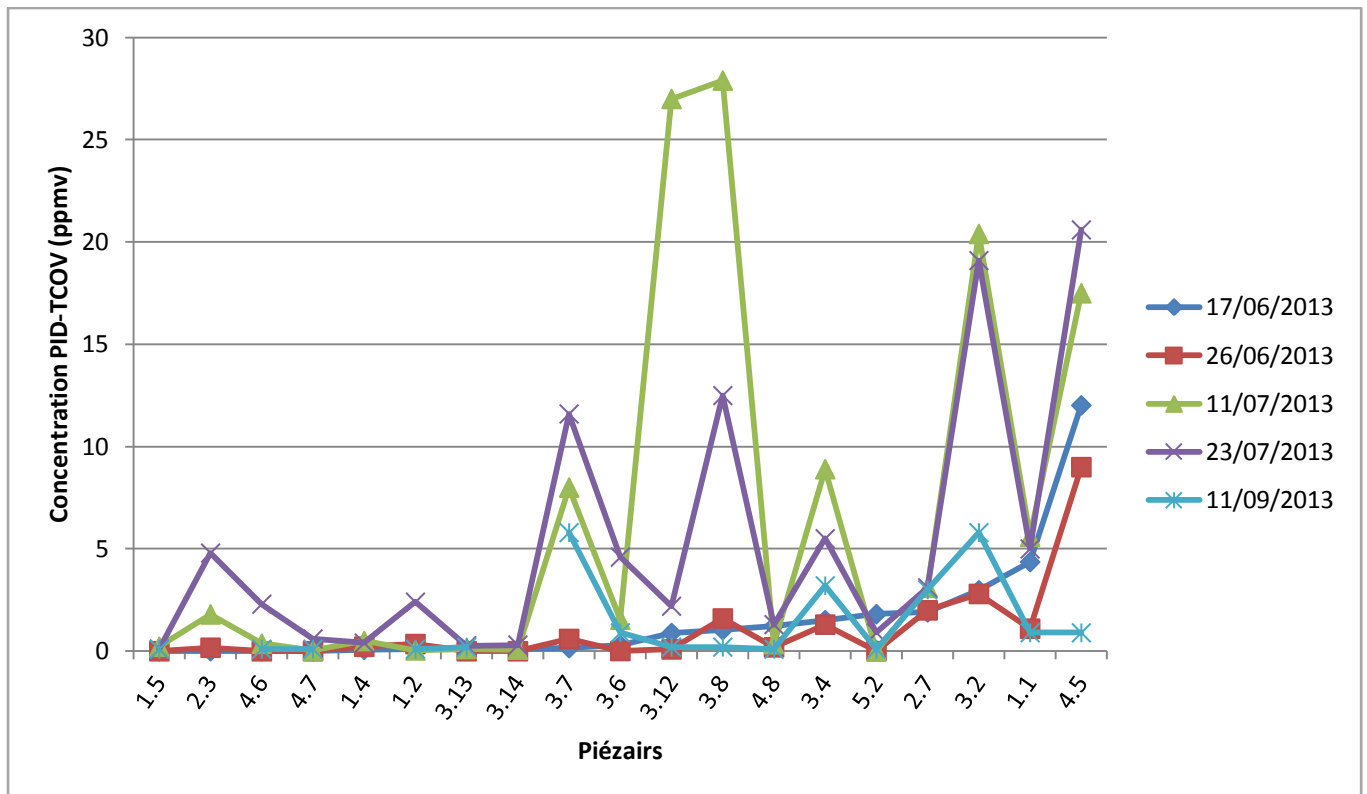


Figure 30 : Graphe des variations des concentrations en TCOV mesurées par le PID en fonction des campagnes

Ce graphe montre les variations de concentrations en TCOV suivant les différentes campagnes de terrain. Des aspects importants non retranscrits sur ce graphe sont les conditions météorologiques pendant lesquelles les campagnes ont été réalisées. En effet, les deux campagnes du 11/07/2013 et du 23/07/2013 ont été réalisées pendant des périodes de fortes chaleurs. Le phénomène de volatilisation est donc susceptible d'avoir été plus important. Ce phénomène est visible sur plusieurs piézaires mais pas sur la totalité. Les différences de comportements des piézaires sont ainsi mises en avant.

Par exemple :

- la concentration mesurée en TCOV sur le piézaires 3.12, le 11/07/2013, indique un potentiel impact en hydrocarbures au niveau de son implantation. Aucun sondage manuel n'a pu être réalisé à ce niveau là du fait de l'hétérogénéité des terrains.
- Les concentrations mesurées sur 5.2 sont très faibles alors qu'il semble bien y avoir un impact aux hydrocarbures à ce niveau. Ceci est identique pour 3.8, où seules les concentrations mesurées le 11/07/2013 et le 23/07/2013 sont importantes et ceci bien que des épaisseurs de flottants ont été mesurées dans les piézomètres T9 et T11' à proximité. Les crépines des piézaires sont situées entre 80 et 100 cm en profondeur par rapport au sol et le flottant a été mesuré au maximum à 150 cm en profondeur soit seulement 50 cm au dessous des points de prélèvements et de mesures.

III.3.2°) Suivi du Radon

Principe

Le Radon est un gaz rare naturellement présent dans l'environnement (atmosphère, milieu poreux). Ce gaz est issu de la désintégration de l'Uranium. Son temps de demi-vie est court (3,8 jours). Du

point de vue toxicologie, ce gaz rare est dangereux pour la santé. Il est considéré comme l'un des agents responsables du cancer du poumon.

Son activité naturelle par volume d'air (souvent exprimée en Becquerels par m³) peut être très variable : de l'ordre de quelques Bq/m³ au million de Bq/m³ dans les mines d'uranium non ventilées. Du point de vue géologique, les concentrations (en Bq/m³) en Radon varient d'une région à l'autre suivant la teneur en uranium naturel dans le sous-sol. Les formations granitiques sont en général les formations qui renferment des concentrations en Uranium plus importantes et donc des concentrations en Radon dans l'air plus importantes.

Les fluctuations temporelles des concentrations en Radon peuvent être liées à de nombreux phénomènes climatiques et météorologiques. La teneur en Radon dans les sols peut être influencée par de nombreux facteurs qui agissent directement ou indirectement sur les teneurs en eau ou en CO₂ dans la subsurface : température de l'air, pluviométrie, niveau piézométrique, concentration de CO₂ dans l'eau, pression barométrique, action du vent (lié au mouvement des gaz du sol vers le haut appelé effet de Bernouilli). L'action du CO₂ peut par exemple être en relation avec des changements de température qui entraînent des variations dans le métabolisme des micro-organismes des sols et conduisent finalement à un effet diurne sur les concentrations en radon. L'incidence de ces facteurs peut être multiple. On cite souvent :

- L'influence de la pression atmosphérique dont la diminution conduit à une augmentation de la concentration du radon dans le sol (effet de pompage).
- L'effet de la pluviométrie et de l'humidité qui augmente la concentration de radon dans le sol (par augmentation du CO₂ d'origine biogénique, par augmentation des mouvements de radon de la roche vers les pores saturés en eau, ...).
- L'effet des variations de température saisonnière attribué à des changements dans la circulation des gaz dans les sols, ou à des artéfacts expérimentaux.

L'effet des variations climatologiques peut également être variable suivant la nature des sols.

Dans le cadre d'un diagnostic de pollution aux hydrocarbures et pour synthétiser, plus l'activité par volume de Radon est faible et plus l'impact d'une pollution aux hydrocarbures est important.

Protocole

Le suivi du gaz Radon se fait à l'aide de fioles scintillantes et d'un dosimètre (photomultiplicateur associé à une échelle de comptage).

Les fioles scintillantes sont utilisées pour prélever les gaz du sol au sein des piézomètres. Ces dernières sont mises sous vide et un comptage à blanc avec le dosimètre est effectué afin d'avoir l'activité de fond contenue dans la fiole scintillante sous vide.

Sur le terrain, et à l'aide d'aiguilles, de tubes et de vannes, ces fioles sont mises en charge par l'air contenu dans le sol au travers des piézaires. Le temps de prélèvement est de 30 sec. Le temps de comptage à blanc et de comptage après prélèvement est de 15 min.

Par le calcul, l'activité du Radon par volume des gaz du sol prélevé peut être retrouvée. Ces calculs ne sont pas présentés dans ce rapport mais seront présents dans le rapport final.

Résultats

Tous les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Résultats des analyses Radon

Piézairs	Activité du Radon (en Bq/l)				
	17/06/2013	26/06/2013	11/07/2013	24/07/2013	13/08/2013
5.2	8,77	24,95	13,65	17,59	2,37
1.2	12,68	8,08	10,49	6,13	4,83
2.3	14,85	10,54	71,04	91,61	7,73
1.5	23,10	22,54	22,06	15,68	13,88
2.7	30,33	28,96	35,22	41,41	35,28
1.1	32,22	22,64	51,28	51,20	52,23
4.8	36,69	27,61	40,32	46,88	50,06
1.4	59,23	52,54	36,98	60,74	40,45
3.2	80,99	64,08	85,59	76,86	86,10
3.14	102,70	33,30	224,72	163,00	3,77
4.6	119,83	113,25	116,03	164,30	107,38
3.6	121,11	72,98	79,98	115,12	96,18
3.8	125,72	113,63	113,15	146,21	148,18
4.5	132,35	80,85	200,32	238,39	128,71
3.7	137,69	248,79	279,94	338,81	491,00
3.4	161,46	115,85	59,66	79,61	120,52
3.13	194,69	210,23	302,65	294,79	5,21
3.12	277,37	15,28	534,32	512,72	13,97
4.7	333,44	426,51	402,01	478,62	352,59

L'ordre de grandeur des valeurs mesurées de l'activité du Radon en Bq/L est compris entre 8 et 500 Bq/L. Le même type de graphe présenté en figure 29 a été réalisé pour les mesures de l'activité du Radon par unité de volume.

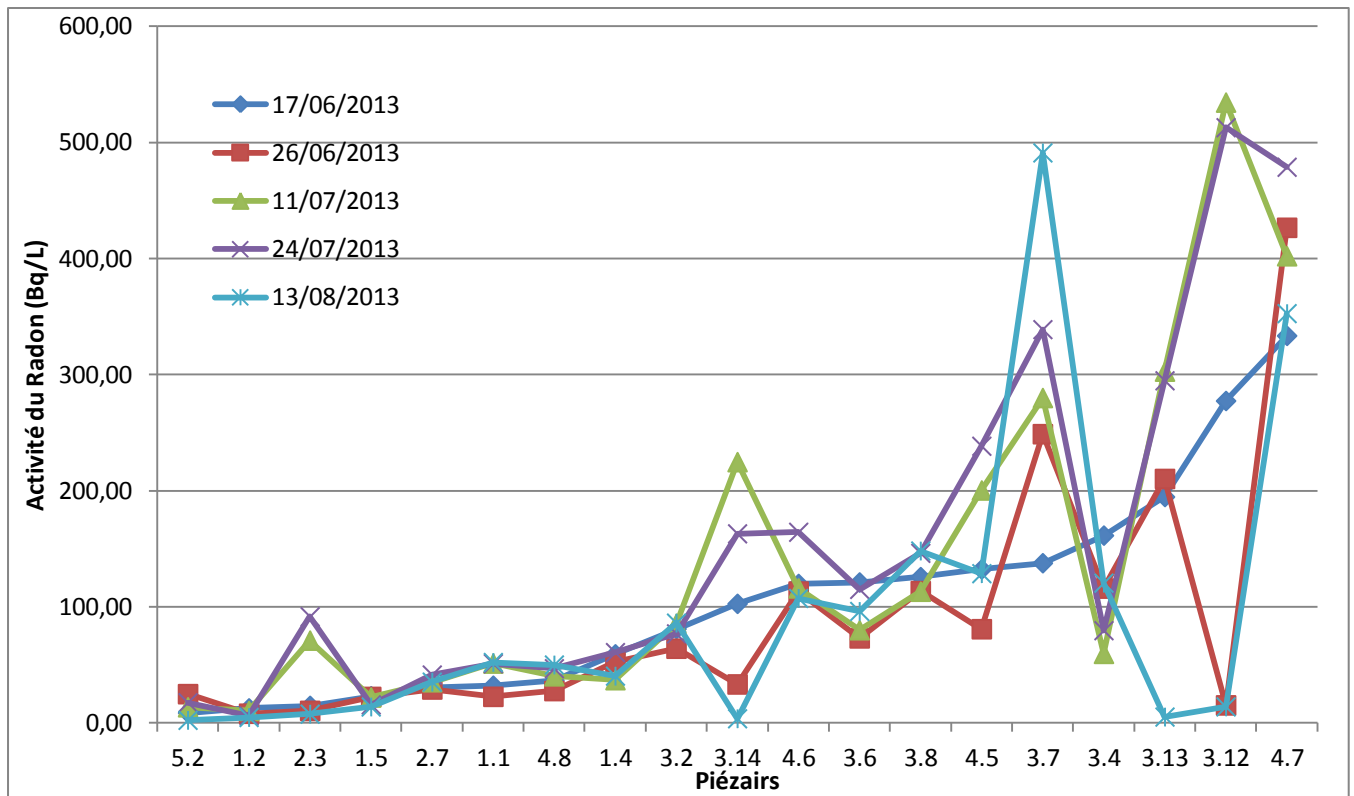


Figure 31 : Graphe des variations de l'activité du Radon par unité de volume en fonction des campagnes

Ce graphe montre que les mesures de l'activité du Radon sont stable temporellement pour un certain nombre de piézaires (5.2, 1.2, 1.5, 2.7, 1.1, 4.8, 1.4 et 4.6). Cependant, pour un grand nombre d'entre eux, il existe une variation très importante de l'activité du Radon. Cette variation s'explique également par les conditions météorologiques lors des campagnes de prélèvement mais aussi des conditions antérieures (exactement comme les variations de mesures avec le détecteur PID).

Plusieurs points importants sont à soulever pour ces variations de l'activité du Radon :

- Les variations dues à l'hétérogénéité géologique du sous-sol (granulométrie).
- Les variations dues aux conditions au sein du milieu poreux dans lequel s'effectue les prélèvements (teneur en eau).
- Les conditions atmosphériques.

La partie Principe soulève ces derniers points. Cependant, une étude plus complexe doit être menée sur le fond géochimique du Radon sur des sols similaires. Ainsi, nous pourrions amorcer une meilleure compréhension sur le comportement des sols sans polluants, l'effet de l'humidité dans le milieu poreux et les variations de conditions météorologiques.

Une question importante doit être également abordée sur le comportement précis des piézaires mis en place et étudié au travers des analyses avec le PID et les mesures de l'activité du Radon.

A ce stade, aucune conclusion précise ne peut être réalisée sur le diagnostic de pollution aux hydrocarbures à l'aide des mesures PID et Radon. Cependant, la partie suivante sur les concentrations en polluants et en gaz naturel (O_2 et CO_2) pourra éclairer certaines questions.

Ces questions sont les suivantes :

- Y-a-t'il une pollution aux hydrocarbures au niveau des piézaires implantés plus au Sud-Ouest (3.12, 3.13, 3.14, 4.6, 4.7, 4.8) ?
- Les piézaires sont ils correctement implantés ? (pas de contact direct avec l'atmosphère)

- Existe-t-il des zones de très faible perméabilité à l'origine de modifications dans le transport des gaz au sein du milieu poreux ?

Toutes ces questions sont retranscrites au travers de la figure suivante.

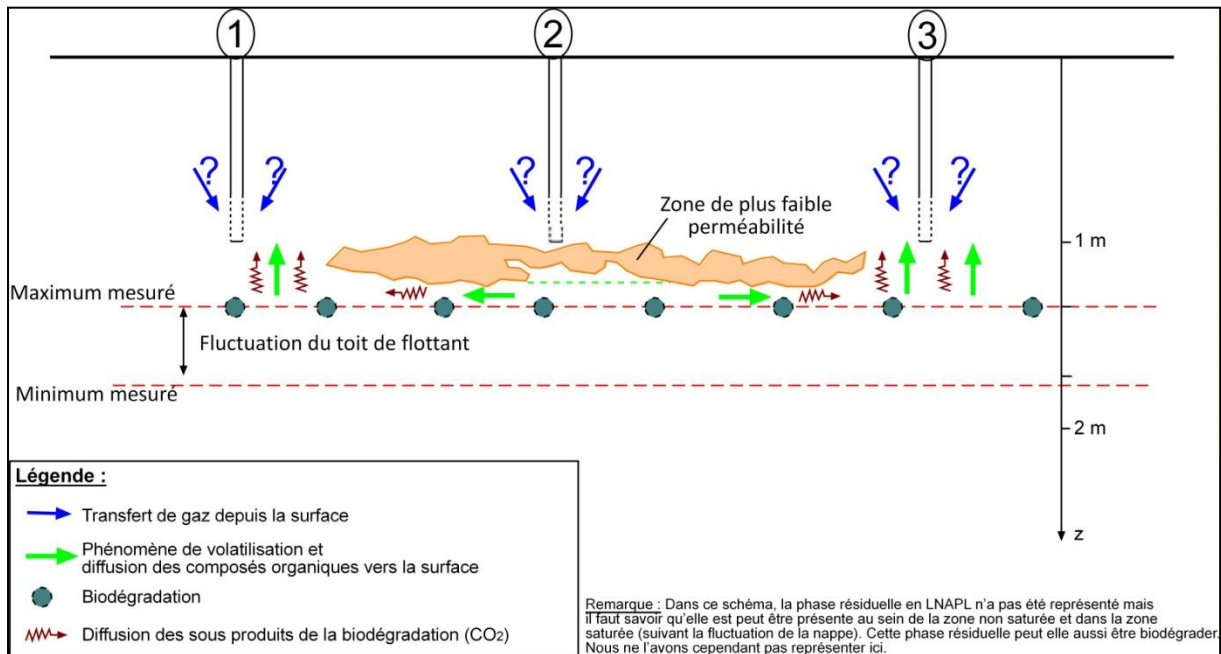


Figure 32 : Schéma d'illustration des transferts de gaz dans la zone non saturée

III.3.3°) Suivi quantitatif des gaz du sol et mesure du CO₂ et O₂

Toutes les questions soulevées à partir des analyses effectuées avec le détecteur par photo-ionisation et sur le gaz Radon ont amené à directement mesurer les concentrations en polluants à l'aide de prélèvements (poches en téflon) et des concentrations en CO₂ et O₂ naturellement présents dans l'atmosphère.

La figure suivante illustre le matériel pour la réalisation de prélèvement du gaz.

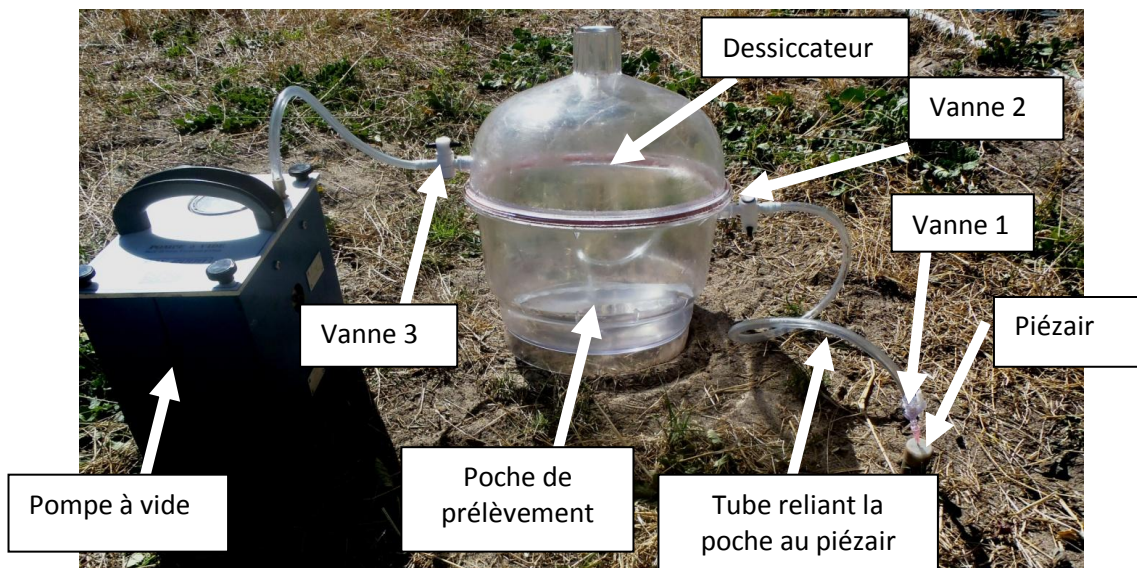


Figure 33 : Photographie du matériel de prélèvement du gaz au sein des piézaires

Le protocole est le suivant :

1°) mise sous vide du dessiccateur à l'aide de la pompe à vide (ouverture de la vanne 3 et fermeture des vannes 1 et 2). Lorsque la dépression est assez importante, fermeture de la vanne 3 et déconnexion de la pompe à vide.

2°) Remplissage de la poche de prélèvement avec ouverture des vannes 1 et 2 en prenant comme précaution de ne pas faire imploser la poche de prélèvement (Temps de remplissage très court). Puis, fermeture de la vanne 1 et ensuite 2.

3°) Mise en équilibre du dessiccateur avec l'atmosphère (ouverture de la vanne 3). Puis ouverture du dessiccateur et fermeture de la poche de prélèvement.

Une campagne de prélèvement de gaz a été effectuée le 23/09/2013. Des analyses μ -GC ont été réalisées sur tous les prélèvements au sein des piézairs. Ce dernier appareil permettant de mesurer indirectement les concentrations en CO_2 et O_2 comme la chromatographie gazeuse pour les polluants à l'aide de courbes d'étalonnage.

La figure suivante illustre une cartographie des résultats obtenus. La transcription en concentration volumique n'a cependant pas été réalisée car la courbe d'étalonnage du dioxygène est en cours de réalisation.

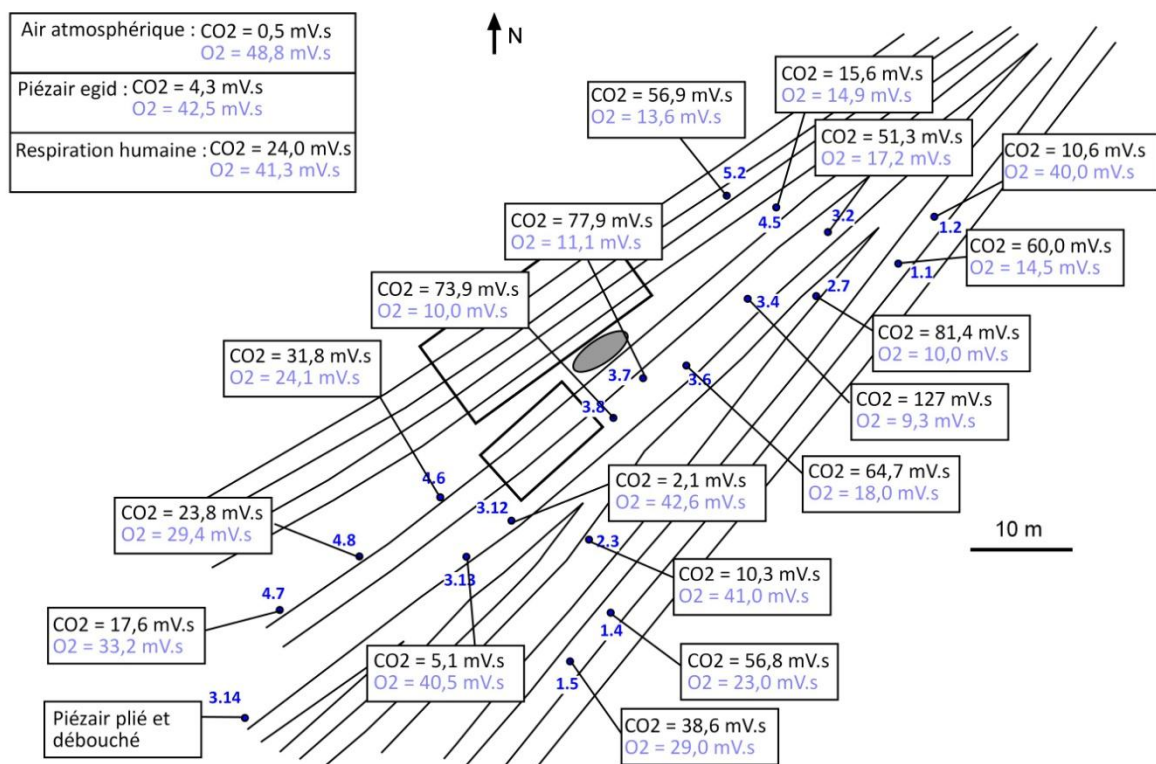


Figure 34 : Cartographie des résultats μ -GC de la campagne du 23/09/2013

Les principales informations ressortant de cette cartographie des résultats d'analyse μ -GC sont :

- Les analyses de la totalité des piézairs, sauf 3.12 et 3.13, ont des pics (sur les chromatogrammes) d'aires (exprimées ici en mV.s) supérieures pour le CO_2 à l'analyse réalisée sur le piézair de l'EGID (absence de pollution). Il semblerait donc qu'il y ait une activité biologique sur la quasi-totalité du site. Cette activité pouvant être provoquée essentiellement par la biodégradation et la présence d'hydrocarbures.

- Les analyses concernant le dioxygène montrent également des valeurs faibles sur l'ensemble de la zone, sauf pour 1.2, 2.3, 3.12 et 3.13. Cette diminution de la quantité en dioxygène est provoquée par la respiration des bactéries pour réaliser la biodégradation.
- Les analyses en 3.12 et 3.13 montrent que les prélèvements effectués dans ces deux piézaires sont très différents des autres prélèvements. Ces piézaires sont potentiellement le lieu d'un mélange entre l'air atmosphérique provenant de la surface et l'air présent au sein du milieu poreux dans la zone non saturée.

Aucune conclusion formelle ne peut être prise sur une seule campagne de prélèvements. Le cumul des prélèvements à différentes périodes permettra de renseigner au mieux le comportement des piézaires ainsi que la localisation de la zone de biodégradation.

Les analyses par chromatographie gazeuse des prélèvements de gaz ont montré un pic d'un composé sur la plupart des piézaires. Le temps d'arrivée de ce composé est de 1,66 minute soit environ 1 minute et 40 secs. A la date de rédaction de ce rapport, ce pic n'a pas été indexé c'est-à-dire que le composé n'est pas connu mais nous savons que ce n'est ni du pentane, ni de l'hexane, ni de l'octane. Les hypothèses quant à la nature exacte de ce composé sont : soit ce composé provient directement des hydrocarbures et est très persistant car nous ne retrouvons pas Benzène, Toluène, Ethylbenzène ou Xylène (composés présents dans les hydrocarbures) ; soit ce composé est issu de réaction de biodégradation par les bactéries ou champignons. Le but est d'identifier ce composé dans les prochains jours après rédaction de ce rapport. Le tableau suivant indique les aires des pics pour chacun des piézaires :

Piézaires	Aire pic non indexé (mV.s)	Piézaires	Aire pic non indexé (mV.s)
1.1	563	3.7	1540
1.2	0,95	3.8	2300
1.4	2,5	3.12	0,43
1.5	0	3.13	0,33
2.3	208	4.5	1435
2.7	3540	4.6	0,06
3.2	849	4.7	0,79
3.4	1760	4.8	0
3.6	1330	5.2	2230

Les résultats montrent que sur la globalité des piézaires ce composé est présent sauf sur 1.5, sur 4.8 avec des niveaux très faibles sur 1.2, 1.4, 3.12, 3.13, 4.6 et 4.7. Pour le reste des piézaires, les niveaux sont relativement plus élevés et ceci sur les zones connues impactées en hydrocarbures. Ce composé semble donc être en relation directe ou indirecte avec la pollution et permet alors d'être un bon indicateur de pollution. La figure suivante illustre une cartographie des impacts pour ce composé.

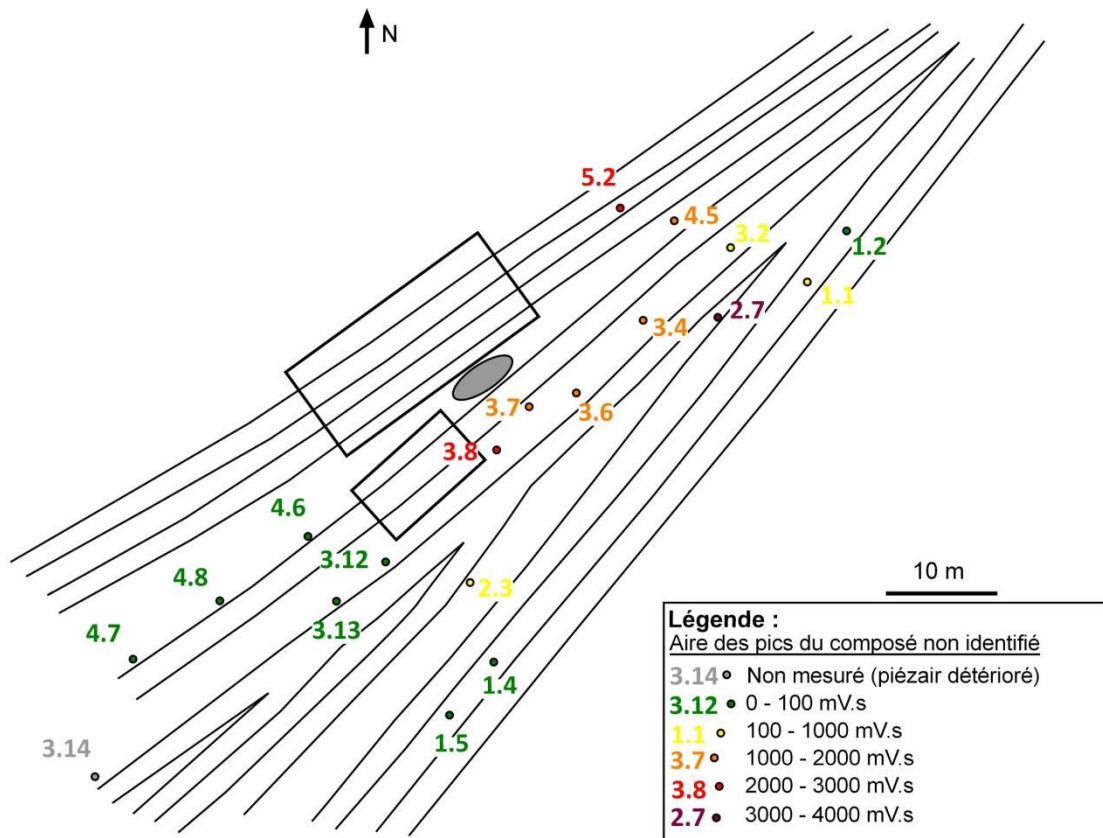


Figure 35 : Cartographie des résultats des analyses GC

Pour conclure sur cette dernière partie et sur l'ensemble des suivis des gaz du sol, plusieurs informations peuvent ressortir :

- Les mesures PID sont très variables avec la température du fait de la volatilisation des composés et ne permettent pas d'attester d'un impact en polluants mais le PID peut être utilisé pour des mesures complémentaires et additionnelles.
- Les mesures de l'activité du Radon sont elles aussi très dépendantes de plusieurs facteurs et donc elles ne permettent pas d'établir d'une pollution directement.
- Les mesures des concentrations en CO₂ et O₂ sont elles dépendantes de la bonne ou mauvaise implantation des piézairs (comme les 2 mesures précédentes). Cependant, pour ce site et à la date de rédaction du rapport, nous ne connaissons pas le fond géochimique dans les sols non impactés en hydrocarbures de ces deux composés. Ceci restera tout de même une mesure d'indices indirecte de pollution dont l'étude devrait être approfondie.
- La mesure des composés présents dans les gaz du sol reste la mesure la plus directe pour attester d'un impact en hydrocarbures. Malgré le composé non identifié, la cartographie montre bien que la zone centrale est impactée avec ce composé.

IV°) Systèmes de dépollutions

Plusieurs techniques de dépollution sont utilisées à l'heure actuelle. Le choix de ces techniques se fait selon leur coût mais également suivant leur efficacité vis-à-vis des dangers que peut entraîner la pollution. Le rapport du BRGM RP-58609-FR énonce toutes les techniques possibles suivant le traitement à réaliser. Dans le cas de notre étude, le traitement des hydrocarbures et surtout du flottant présent au dessus de la nappe, plusieurs types de systèmes sont envisageables. Cependant, quelques contraintes sont à prendre en compte :

- L'emplacement de la pollution : au niveau de nombreuses voies de circulations de locomotives causant une marge de manœuvre restreinte.
- Les caractéristiques du sol : avec une granulométrie fine et potentiellement une perméabilité à l'air et à l'eau peu élevée.
- Un coût à réduire au maximum.

Deux principales techniques retiennent alors notre attention :

- d'une part, le pompage-écrémage permettant d'extraire la phase flottante présente au dessus de la nappe.
- d'autre part, le sparging visant à volatiliser les composés présents dans la phase flottante et dans la phase résiduelle.

A la date précise de rédaction de ce rapport, seuls des tests de pompage-écrémage ont été réalisés mais une présentation de ces deux techniques sera faite.

1°) Pompage-écrémage

Principe

En présence d'une phase flottante au dessus de la nappe libre, une pompe peut être installée dans cette phase aqueuse pour récupérer la pollution. Cette technique est la plus utilisée pour récupérer le flottant pour des aquifères perméables et à de faibles profondeur. La figure ci-dessous illustre le fonctionnement de cette technique.

Durant les essais pilote sur site, seule une pompe d'écémage a été utilisée. Cette pompe d'écémage fonctionne pneumatiquement et possède un suiveur de nappe : une tête d'admission du flottant, de type oléophile ou gravitaire (Figure 36). Ce suiveur de nappe se positionne à l'interface flottant/eau et empêche le pompage de l'eau. Cette particularité est importante car elle permet une mise en place simple sur site sans beaucoup de matériel (juste un récipient pour récupérer le flottant et bien sur une arrivée d'air pneumatique). Ceci lui confère un avantage certain devant la marge de manœuvre étroite sur le site.

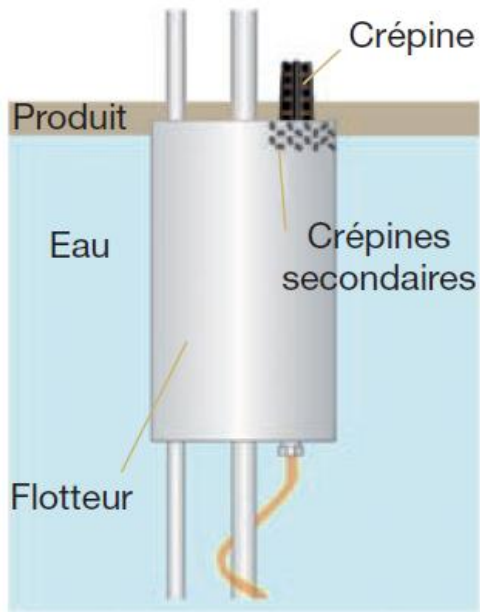


Figure 36 : Dispositif gravitaire pour le suiveur de nappe

Le problème pour un fonctionnement optimum : il faut un aquifère perméable pour récupérer le flottant.

Résultats sur site.

Des essais pilotes ont été réalisés entre le 13/06/2013 et le 25/06/2013. Au total, cinq (5) piézomètres ont été testés avec ce type de pompe pneumatique et un suiveur de nappe. Pour chacun de ces piézomètres (T7, T11, T11', T8 et T4), une journée fut nécessaire pour vider le volume de flottant au sein du piézomètre. Puis, nous avons suivi la remontée de l'épaisseur de flottant au cours du temps, illustrée par la figure suivante.

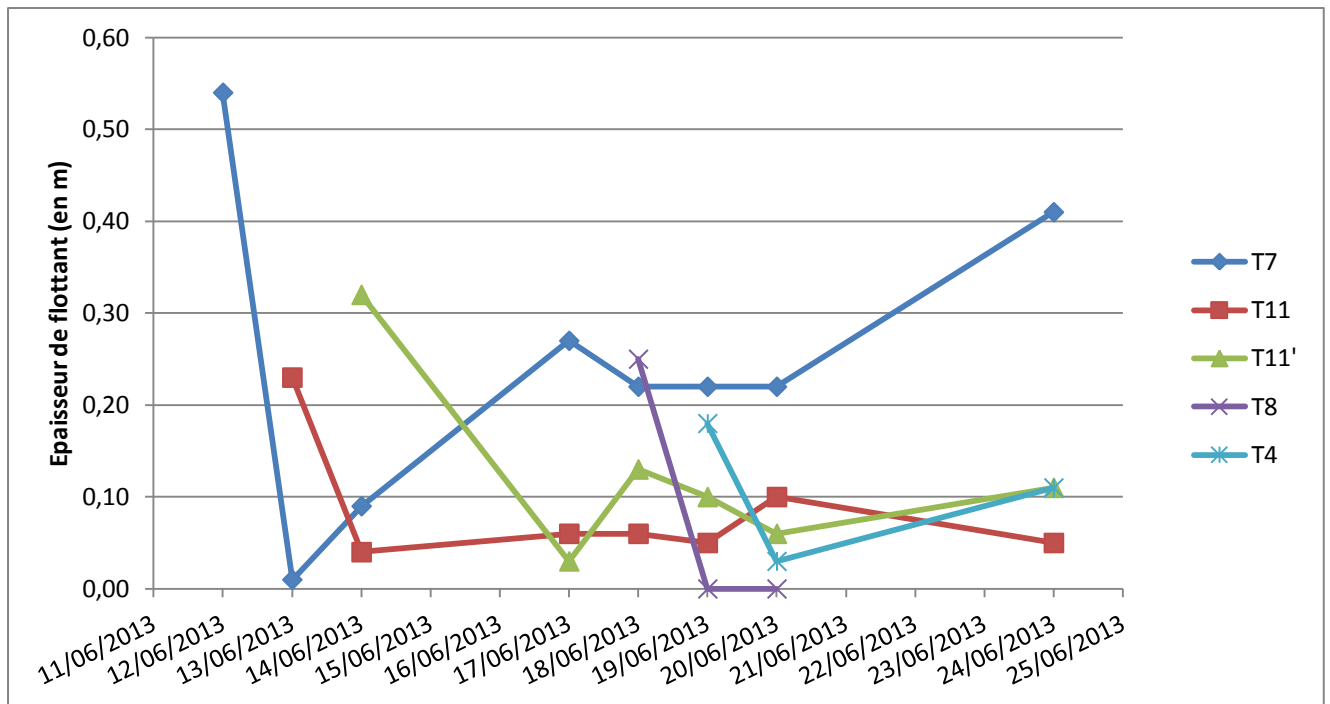


Figure 37 : Graphe de remontée de l'épaisseur de flottant après écrémage

Le volume extrait par puits (diamètre de chacun des piézomètres 80 mm) est de :

- Pour T7 : Volume de flottant extrait = 2,66 L.
- Pour T11 : Volume de flottant extrait = 0,96 L.
- Pour T11' : Volume de flottant extrait = 1,46 L.
- Pour T8 : Volume de flottant extrait = 1,26 L.
- Pour T4 : Volume de flottant extrait = 0,75 L.

L'épaisseur de flottant augmente très lentement pour chacun des piézomètres et ceci pose donc le problème de la recharge en hydrocarbures au sein des piézomètres. L'efficacité de ce procédé n'est donc pas optimale pour ce site. Le temps entre deux pompages au sein d'un même piézomètre est très long pour permettre de récupérer un volume de flottant considérable (le volume de flottant étant par ailleurs assez conséquent sur le site).

Le sparging, seconde technique présentée, apparaît alors plus intéressante.

2°) Sparging

Principe

Cette technique repose sur la notion de volatilité des polluants organiques. Le but étant alors d'injecter de l'air dans la zone non saturée (au niveau des piézairs) ou bien dans la zone saturée (au niveau des piézomètres) pour favoriser la volatilisation des composés et ainsi diminuer la quantité de pollution. L'air est habituellement utilisé pour ce système de dépollution, mais tout autre gaz peut également être utilisé (typiquement l'ozone pour favoriser l'oxydation des composés). Des surfaces imperméabilisées sont dans la plupart des cas utilisés en surface pour protéger les usagers sur site et pour récupérer et traiter les composés volatiles.

Résultats sur site

A la date de rédaction du rapport, aucun essai pilote n'a été réalisé. Seuls des essais de perméabilité à l'air vont être réalisés sur les carottages prélevés. Ceci pour déduire si les caractéristiques du sol permettent une propagation de l'air suffisante au sein du milieu poreux sur site. Des essais pourraient potentiellement être réalisés après la fin du stage.

Conclusion

A la date de rédaction de ce rapport, plusieurs aspects ont été développés :

- Les caractéristiques du sol : granulométrie très hétérogène sur l'ensemble du site.
- Les cartes piézométriques et variation de l'épaisseur de flottant : L'écoulement des eaux souterraines se fait globalement toujours du Nord-Est vers le Sud-Ouest. Le suivi en continu au niveau du piézomètre T9 indique que lorsque le niveau d'eau augmente, le niveau du flottant diminue. Ce suivi en continu peut permettre également d'identifier assez précisément la profondeur maximum où une phase résiduelle en LNAPL peut se retrouver (ceci bien sûr lors du niveau des plus basses eaux. Les coupes piézométriques montrent des comportements assez similaires sur la plupart des piézomètres (montées des niveaux de flottant avec les niveaux d'eaux mais diminution de l'épaisseur de flottant) hormis les piézomètres multiniveaux.
- Suivi des gaz du sol : les variations temporelles pour les mesures PID et d'analyses du gaz Radon sont très importantes et ce principalement à cause des conditions climatiques. Des sondages de sol pour permettre une vérification d'une réelle phase flottante sur les piézaires implantés plus au Sud-Ouest pourrait être envisageable. Des analyses des gaz du sol au travers de la prochaine campagne permettront de déceler la réalité d'une pollution sur l'ensemble des piézaires. Une potentielle nouvelle manière d'investigation en mesurant les concentrations en gaz carbonique dans les sols (provenant de la biodégradation) peut voir le jour.

Les résultats montrent que ces deux types de suivis sont dépendants de facteurs extérieurs. Pour la mesure des TCOV par le détecteur PID, la température joue un rôle prépondérant car elle influe sur la volatilisation des composés volatils présents dans les hydrocarbures. Les mesures de l'activité du Radon sont elles fortement dépendantes de la teneur en eau dans les sols. Au sujet de la mesure de l'activité du Radon, il faut savoir que des études ont montré que, lors d'un impact aux hydrocarbures, l'activité du Radon par unité de volume est faible. L'activité du Radon est elle dépendante de la granulométrie et également du type de sols présents. Ces deux principaux suivis n'ont pas abouti à des résultats concluants sur un impact en hydrocarbures au droit des différents prélèvements. Afin de conclure sur un impact potentiel aux hydrocarbures, des prélèvements de gaz ont été effectués pour mesurer la composition de l'air du sol (composés volatils, CO₂ et O₂). Les mesures de concentrations en dioxygène et du gaz carbonique permet de déduire la localisation de la biodégradation et donc de la présence d'hydrocarbures dans les sols. Une seule campagne a pu être réalisée. Aucune conclusion ne peut être prise sur la localisation de la biodégradation. Les mesures de concentrations des composés présents dans les gaz du sol ont attesté au droit des zones connues impactées en hydrocarbures la présence d'un composé léger pouvant être issu de la biodégradation ou bien des hydrocarbures directement. La mesure de ce composé couplée aux mesures de concentration en CO₂ et O₂ permet alors de pouvoir déceler une pollution aux hydrocarbures grâce à la mesure des gaz du sol.

Cependant, l'un des points importants qui doit ressortir de ce rapport est la faible efficacité de la technique de dépollution par écrémage lorsqu'on se retrouve en présence de milieu peu perméable. Es-ce que ce sera pareil pour le sparging ou faudra-t-il penser à d'autres techniques de dépollution.

Bibliographie

BRGM , Carte géologique de Pessac (n°827) et de Bordeaux (n°803) au 1/50 000 et leurs notices explicatives

R. Lefebvre, Cours sur l'écoulement multiphase, Université de Quebec (2010).

F. Schuille, Dense chlorinated solvents in porous and fractured media model experiments, English Language edition, Lewis publishers, Chelsea, Michigan (1988) 146p.

N.C. Wardlaw , non publié, A review of mechanisms of trapping and mobilisation of oil in physical models and porous media, Department of geology and geophysics, university of Calgary (1982), 39p. Tiré du cours de **Réné Lefebvre**, Chap 10, Principes de la récupération des liquides miscibles dans le sol (2003).

A. Yra, Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des hydrocarbures, Université de Bordeaux I (2006) 127p.

SITES INTERNET

www.innovasol.org

www.infoterre.com

www.vigicrues.fr

www.france.meteofrance.com

Biodégradation : www.coursweb.uottawa.ca/evs3520/Data/ChapitreD.pdf

ANNEXE 2.3b

Article

Delineation of a LNAPL source zone with soil gases in a silty-sandy aquifer

Soumis à

J. Contaminant Hydrology

Delineation of a LNAPL source zone with soil gases in a silty-sandy aquifer

G. Cohen^{1,*}, F. Jousse¹, N. Luze¹, P. Höhener², O. Atteia¹

¹ ENSEGID, 1 allée Daguin 33607 Pessac, France.

*Corresponding author, gregory.cohen@ensegid.fr

² Aix-Marseille Université - CNRS, Laboratoire Chimie Environnement FRE 3416, 3 place Victor Hugo - Case 29, 13331 Marseille, France.

Abstract

Source delineation on hydrocarbon contaminated sites is of main importance for remediation work. However, traditional methods like soil core extraction and analysis or recent Membrane Interface Probe methods are time consuming and costly. Therefore, the objective of the present work was to compare soil coring to more rapid methods based on soil gases for the characterization of NAPLs at a complex Diesel-Fuel contaminated site. These included the direct measurement of volatile organic compounds (VOCs) in soil gases taken from air probes using a PID (Photo Ionization Detector) and the analysis of other soil gases related to VOC degradation distribution (CH₄, O₂, CO₂) or related to presence of LNAPL (²²²Rn). The main objective of this study is to compare the *in situ* gas measurements for finding a LNAPL source where the technique might be limited by the low range of gas migration in fine sands and silts. Results show that in such heterogeneous media migration of reactive gases like VOCs occurs only across small distances and the VOC concentrations sampled with gas probes are mainly relevant of the local conditions rather than the distance, or composition of surrounding LNAPL. ²²²Rn was not well correlated with LNAPL because of sediment heterogeneity. Oxygen, CO₂, and especially CH₄, had larger lengths of diffusion and gave the clearest picture for LNAPL presence at this site because their migration was well recognized in air probes even when they were somewhat distant.

Introduction

Following oil contamination the presence of LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquid) lenses over groundwater table is quite common. Most of the efforts to treat the source focus on areas where oil saturations are high as they represent the major mass load. Indeed, successful remediation of NAPL contamination requires accurate estimation of the quantities of NAPLs present and their spatial distribution in the subsurface (Cohen and Mercer, 1993). Concerning the source delineation, extraction and analysis of soil cores is known to be efficient but expensive. Recent push technologies like MIP (Membrane Interface Probe) are available to delineate the extension of such LNAPL lenses; however, they can still be costly. Moreover, the MIP approach does not provide the amount of oil. Using direct push, LIF (Laser-Induced Fluorescence) is another approach but it is not so commonly used for hydrocarbons.

In this context, the development of an *in-situ* method based on permanently installed soil air

probes to characterize NAPLs can be interesting. Indeed, these air probes allow monitoring repeatedly and thus give a temporal evolution of the contamination. At several sites, the measurement of volatile organic compounds (VOCs) in the soil air above the NAPL lens has been tested and showed significant potential to delineate the source. In fact, the direct measurement of soil gases in air probes with PID (Photo Ionization Detector) can inform on the localization of NAPL (Marrin and Kerfoot, 1988; Kerr, 1990; Wilson, 1997; Griffin and Watson, 2002; Robbat *et al.*, 1998; Kram *et al.*, 2004; Considine and Robbat, 2008; Robbat *et al.*, 2010). For example, gas analyses were carried on in Bemidji, Minnesota, allowing observation of natural attenuation processes in the source zone contaminated with oil (Molins *et al.*, 2010). On the same site, gas (CO₂) effluxes were followed at the ground surface in order to delineate the source zone and distinguish between the rates of natural soil respiration and contaminant mineralization (Sihota *et al.*, 2011). The key requirement for this purpose is that CO₂ effluxes due to contaminant-related soil respiration must be significantly larger than natural soil respiration rates by at least 25 %. This permitted to estimate a contaminant degradation rate in the source zone of about 2.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

The measure of radon could be another possibility to determine the localization of NAPL in the unsaturated (Schubert *et al.*, 2001; Höhener and Surbeck, 2004; Schubert *et al.*, 2007) or the saturated zone (Hunkeler *et al.*, 1997; Semprini *et al.*, 2000; Davis *et al.*, 2005; Fan *et al.*, 2007). In soil matrix, radon is naturally present, but radon has a strong affinity to NAPLs. In a homogenous soil matrix with uniform radon production, the radon-222 activity inside the NAPL source zone is expected to be lower than that outside of the uncontaminated zone.

The present study site is contaminated by a mixture of Diesel-Fuel located in a fine-grained aquifer. The main objective of this study was to analyse the potential of *in situ* gas measurements for finding a LNAPL source at a site where the technique might be limited by the low diffusion potential linked to the presence of fine sands and silts. Five types of gases were analysed: VOCs, ²²²Rn, O₂, CO₂ and CH₄, and compared to independent LNAPL analysis by coring. These measurements were undertaken to determine which measurement shall be the most efficient in such medium.

Material and methods

Site description

The industrial site is in SW-France under a railways service facility (Figure 1). Contaminants are a mixture of Diesel-Fuel and other fuels floating on an aquifer at about 1.5 m depth below ground. The study area is localized in recent fluvial formation. The soil matrix is varying from silty clays to sandy silts. Industrial activity strongly affected the site and backfill is present. Soil samples were collected and granulometry analysed. They revealed a strong heterogeneity of the study area (See Fig. 1 in SI). The study of water table variation had shown a minimal and maximal height of 1.2 m and 1.9 m, respectively.

NAPL saturation measurements by soil coring

For financial reasons and due to media heterogeneity, it was not possible to do NAPL analysis of the whole area. Thus, it was preferred to focus on one area known to present a thick floating phase layer (locations of cores are shown in results). For this purpose, samples were cored using a Geoprobe corer (dual tube DT45, Geoprobe Systems®, St.Salina, Kansas,

USA). Then, an aliquot of the soil was sampled by punching an open syringe in the core. This sample was immediately extruded from the syringe into a vial containing methanol, thoroughly mixed during 24 h and then the vial was centrifuged to recover methanol-dissolved NAPL. By measuring the weight and volume of the sample and its dry weight after complete evaporation of methanol and water, it was possible to evaluate the sample oil saturation (equation 1, with $\rho_0=0.8$ and $\rho_s=2.65$). However, the errors can be significant with this procedure and it was assumed that in terms of saturation, the result present an error between 10 and 20 %.

$$S_0 = \frac{M_0}{\rho_0 n} = \frac{M_0}{\rho_0 V_T - M_s / \rho_s} \quad (\text{eq. 1})$$

Analyses of NAPL composition

The NAPL composition of the samples was determined by analyses of the NAPL phase dissolved in methanol with GC-FID (CP 3800, VARIAN, France). This GC is equipped with a Flame Ionization Detector (FID) and a low polarity capillary column (Rxi-5silMS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm , RESTEK, USA). The oven temperature was maintained at 50 °C for 2 min. The temperature increased at 5 °C min^{-1} until a temperature of 100 °C. Finally, oven temperature increased at 20 °C min^{-1} until a final temperature of 250 °C held 30 min. The injector and detector temperature were kept at 250 °C.

In order to differentiate BTEX and alkanes, a correlation approach was used. Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene and major alkanes were identified using commercial standards. The other peaks were linked to BTEX or alkane group through correlation and were semi-quantified using the closest standard. Thanks to this procedure the BTEX/HC ratio was computed using peak ratio of the most representative peaks.

Floating phase measurements

Floating phase thickness was measured in each campaign in groundwater wells with oil phase. An interface probe (Solinst interface meter, Solinst, Georgetown, Canada) was used to measure the thickness of the organic phase above water.

Soil gas probe installation and validation

The main objective of this technical investigation was to analyse gaseous phase chemistry in the unsaturated zone of the soil. A network of air probes of approximately 5 x 5 m was set up in the study area at about 1 m depth. The localization of the 30 gas probes is described in Figure 1. Depression tests were achieved in order to validate the passage of soil gas into probes. During the pumping period, the measured vacuum was always lower than 0.1 bar in each probe.

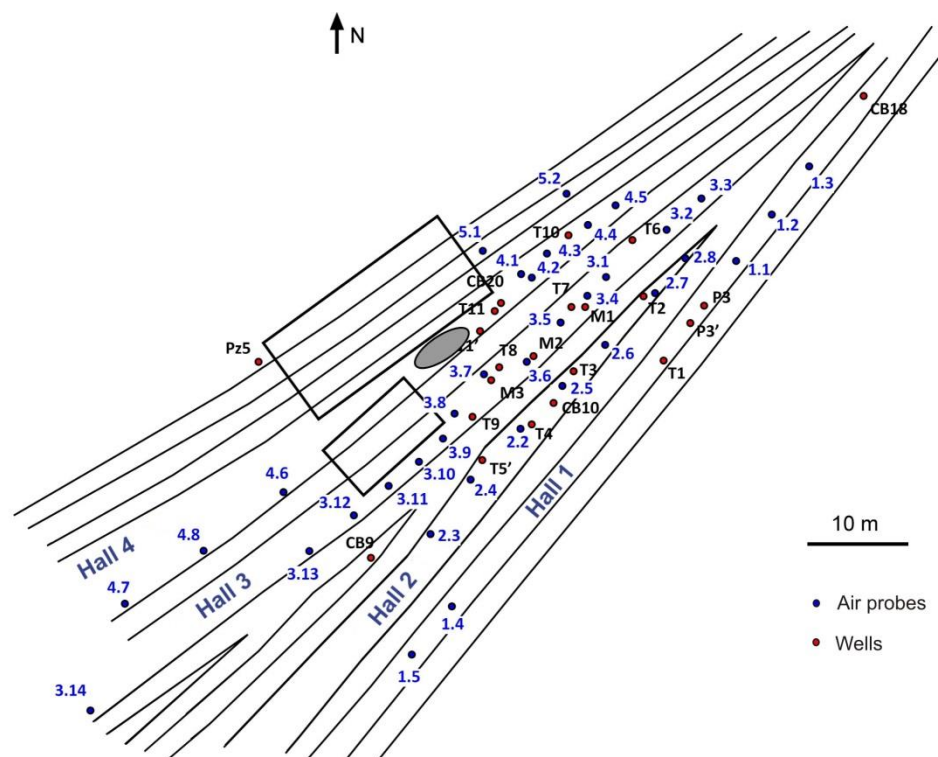


Figure 1 : *Emplacement of air probes and groundwater wells on site*

Field VOC measurements

VOCs concentrations were measured in the field using a PID apparatus (PhoCheck Tiger, Ion Science Ltd, United-Kingdom). The measurements were realized directly on air probes on site. In the PID instrument, most VOCs are ionized by the radiation produced by UV light (10.6 eV). However, all VOCs do not give the same response and the presence of some molecules (eg: CH₄, N₂O) can significantly decrease the response of the device. However, all BTEX, which constitute the majority of the (Non-Methane)VOCs present in commercial hydrocarbons, can be analysed.

Despite the validation of the pressure in each air probe, the concentrations measured with the PID were difficult to stabilize and were thus measured after a given pumping time of 30 s.

PID measurements were also done in ground water wells containing a floating NAPL layer to evaluate concentrations of VOCs.

Radon measurements

Monitoring of Radon was realized using scintillation vials and photomultiplier associate with a scale count (Model CAPP1, Algade, Bessines-sur-Gartempe, France). Scintillation vials were placed under vacuum to collect soil gases directly from the soil gas probe on site. A first count into photomultiplier was realized to measure background level. Sampling time on site was 30 s. Radon activity was calculated from disintegration laws.

O₂, CO₂ and CH₄ analysis

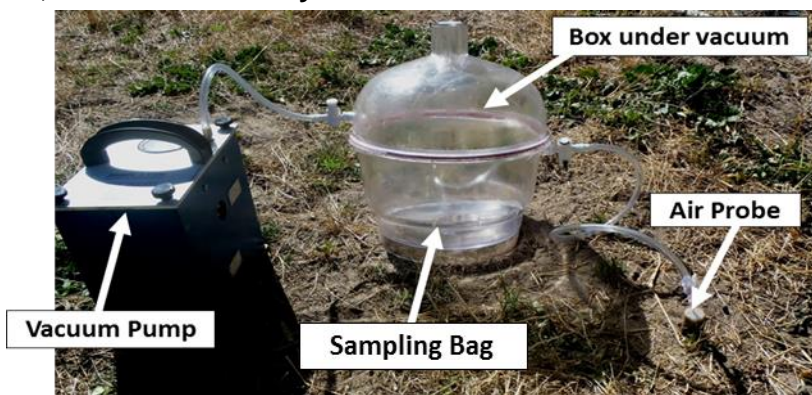


Figure 2 : Protocol to collect soil gases into sampling bags on site

Soil gases were collected from the gas probes installed on site. A sampling bag was placed into an under vacuum bell jar (Figure 2). The vacuum pump was stopped during gas sampling. O₂ and CO₂ analysis were realized on site with a dual channel micro-GC (CP-4900, Varian Inc., USA) equipped with TCD detectors, a MS5A column to separate O₂ and a PPQ column to separate CO₂ (Cohen *et al.*, 2013).

For methane, sampling bags were analysed with gas chromatography (CP 3800, VARIAN, France). A volume of 500 μL of soil gas was collected from the sampling bag and injected into the gas chromatograph with the NAPL analyses protocol described above.

With these methods, standards error for O₂, CO₂ and CH₄ was about 15 %, 5 %, and 5 %, respectively.

Modelling

In order to characterise the production/transport processes in the vadose zone, numerical simulations were undertaken. This was achieved using MIN3P which is a general purpose flow and reactive transport code for variably saturated media (Mayer *et al.*, 2002; Molins and Mayer, 2006). The geometry of the vadose zone was reproduced into a 2D vertical cross section model with parameters described in Table 1. The gas phase is constituted of N₂, O₂, CO₂, CH₄ and C₆H₆ as contaminant. The top of the floating phase was set up at 1.30 m depth and the water table at 1.40 m depth with a slope of 1 %. A free gas exit was set up at the top of the vadose zone. The Van Genuchten parameters were chosen following soil type (sandy-silt : $\alpha = 1.8 \text{ m}^{-1}$, $m=0.5$ and $n=2$) and α parameter for the NAPL-water interface was modified according to interfacial tensions modifications (Charbeneau, 2007) :

$$\alpha_{na} = \rho_r \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{an}} \alpha \quad (\text{eq. 2})$$

with $\rho_r=0.8$, $\sigma_{aw}=67$ dyne and $\sigma_{an}=32$ dyne.

Aerobic and anaerobic degradation kinetics were implemented following MIN3P Monod equation (Eq 2.a and 2.b, respectively), integrating O₂ inhibition for benzene anaerobic degradation:

$$R_{B-CO_2} = \mu_{B-CO_2} \times \frac{[B]}{[B] + K_{B-CO_2}} \times \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{O_2-CO_2}} \quad \text{Eq. 2.a}$$

$$R_{B-CH_4} = \mu_{B-CH_4} \times \frac{[B]}{[B] + K_{B-CH_4}} \times \frac{I_{B-CH_4}}{[O_2] + I_{B-CH_4}} \quad \text{Eq. 2.b}$$

where R_i is the reaction rate, μ_i are the rate constants, K_i are the half saturation constants and I_{B-CH_4} is the O_2 inhibition constant for anaerobic degradation.

Table 1: MIN3P input parameters

	Parameter	Value	Unit
Spatial	X	1.00	m
	Z	1.60	m
	dx	0.10	m
	dz	0.02	m
Porous media	Porosity	0.25	-
VG	α (VG)	1.8	m^{-1}
	m (VG)	0.5	-
	n (VG)	2.00	-
Gas diffusion coefficient	D	$1 \cdot 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$
Benzene degradation kinetics	μ_{B-CO_2}	$7.7 \cdot 10^{-9}$ ^a	$mol L^{-1} s^{-1}$
	K_{B-CO_2}	$1.0 \cdot 10^{-4}$ ^b	$mol L^{-1}$
	$K_{O_2-CO_2}$	$3.125 \cdot 10^{-6}$ ^b	$mol L^{-1}$
	μ_{B-CH_4}	$7.7 \cdot 10^{-10}$	$mol L^{-1} s^{-1}$
	K_{B-CH_4}	$1.0 \cdot 10^{-3}$ ^b	$mol L^{-1}$
	I_{B-CH_4}	$3.125 \cdot 10^{-5}$ ^b	$mol L^{-1}$

^a from Suarez and Rifai, 1999

^b from MIN3P redox database

Three simulations were undertaken: with a floating phase (100% benzene), with benzene saturated water and without contamination

Results

Results were obtained from different locations: undisturbed cores, pre-existing groundwater wells, and soil gas probes. Thus, results cannot be compared directly as they were not all obtained at the same location. As the wells were drilled along transects, between the railway tracks, some of the results are presented as maps, while comparison of data are given along transects with distance along a line parallel to the main rails direction. The origin of this coordinate system is located at point P3 (Figure 1).

NAPL saturation as obtained by coring

As NAPL saturation was measured in all cores wells at each depth, the results are a set of saturation profiles according to depth (Figure 3). The vertical distribution is not the same in the whole sampled area. NAPL are mostly distributed around the water table depth (1.5 to 2.5 m) but at some places the saturations can be significant at 50 or 350 cm depth (Figure 3). High NAPL saturations ($\geq 30\%$) are found in the middle of the investigated zone in an elongated area starting from well T6 on the north east to well T9 in the south west. Despite the presence of few sampling points showing a low level of saturation at one depth, the boundaries of the contaminated area are identified in the north-west and east direction but not in the north-east or south-west. It is however known from wells that there is no floating phase at the south-west corner of the map. The estimated boundaries of the NAPL are shown as dashed lines in Figure 3.

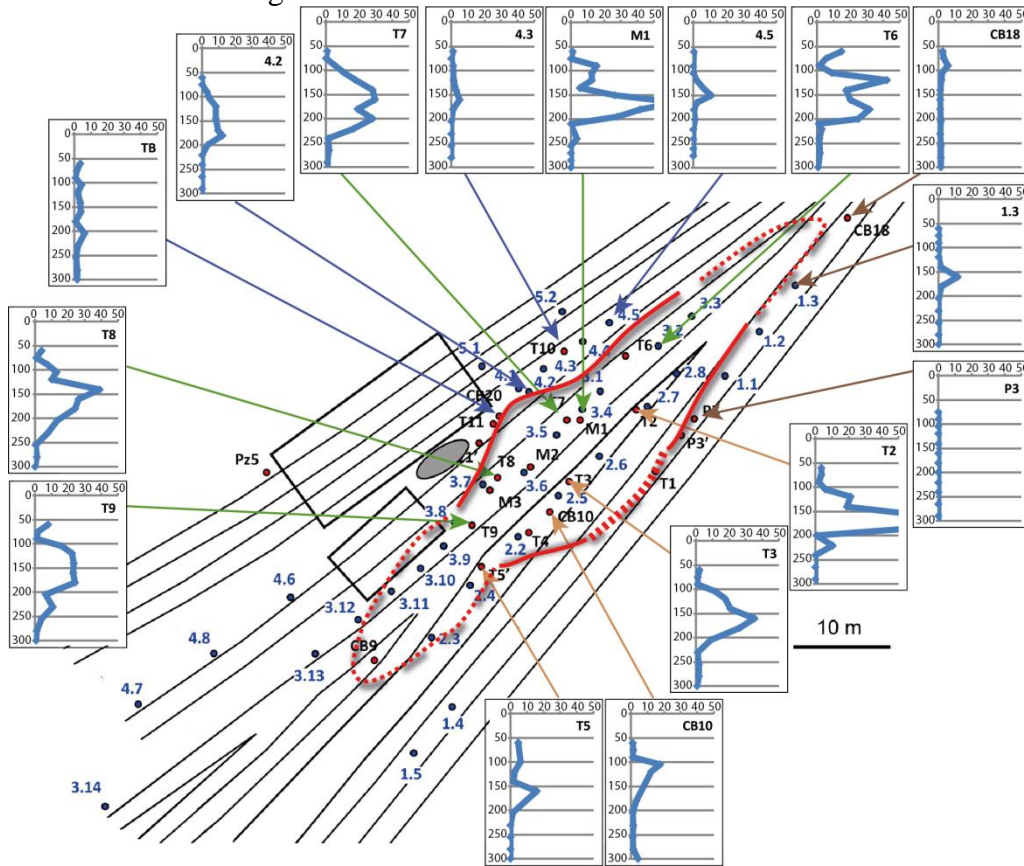


Figure 3 : spatial distribution of NAPL saturations of the cored wells. Each graph represents the saturation (0 to 50 %) according to depth (0 to 300 cm, with 50 cm between two horizontal lines). The red line shows the delineation of the area where NAPL saturations around the water table are significant. Continuous line were drawn using existing data, dashed lines are interpolated. Transects are shown by colours of the lines to the points (brown is transect 1, orange 2, green 3, blue 4)

NAPL distribution varied significantly across short distances in depth. Different vertical patterns were identified for points close one to another. This can be related to the heterogeneity of the sediment discovered during coring. However, a detailed investigation shows that there is no relationship between the type of sediment (visual description) and the saturation value for the corresponding layer. Grain size analysis showed that there is no relationship neither between the visual interpretation of the sediment type and the grain size.

The composition of the NAPL present in the cores varied from one sample to another. A detailed analysis of the chromatograms revealed that there are two peak families: high molecular weight hydrocarbons (HC) known to be hardly volatile and including alkanes heavier than decane on one side, and BTEX known to be volatile on the other side. Even if some compositional variation is observed within the two families, most of the peaks in one family are highly inter-correlated. Thus, the composition can be presented as a ratio BTEX/HC using the representative peak of each family (Figure 4). The ratio shows high variations, from 0.05 to 0.46 indicating variable composition of the NAPL. There is no relationship between this ratio and the sampling depth (Fig. 2 in SI) showing that the volatilization does not seem to modify the composition of the NAPL. It appears that each well shows a defined value of the ratio that widely varies in space, but without easily identified zones. This may correspond to the complex history of this site, where different types of fuels seem to have been quite often released on the soil.

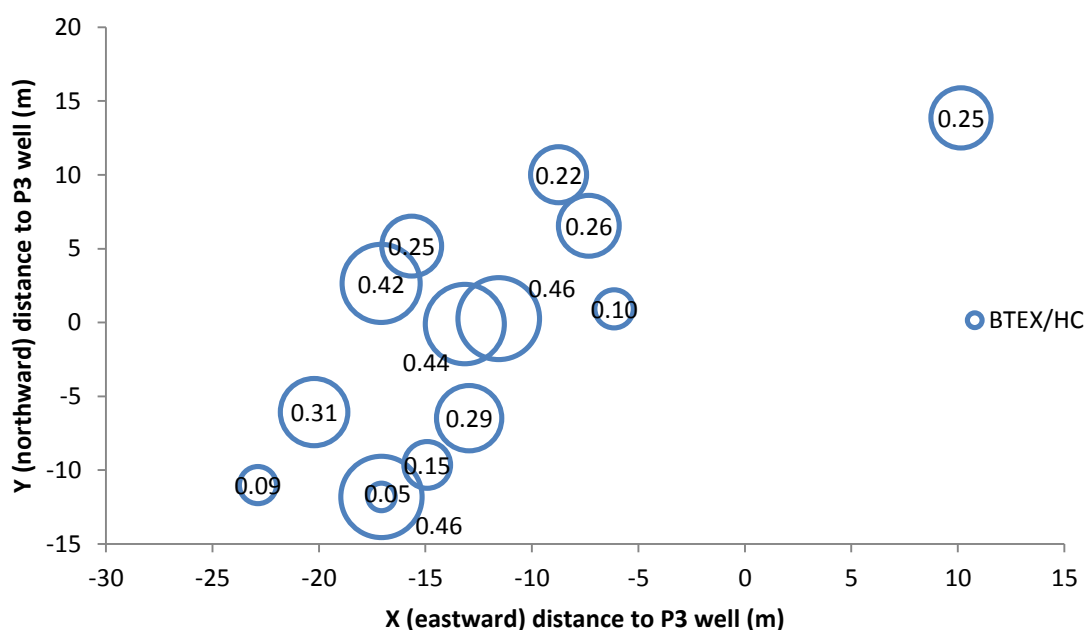


Figure 4 : spatial distribution of the average BTEX/HC ratio per well (relative units).

Floating phase thickness

The thickness of the floating phase was measured in six campaigns over about 6 months. This thickness varies between 0 and 35 cm depending on the well. This value also largely varies with time without comparable evolution between wells: oil thickness can increase at some places and decrease at others. More interestingly, there is no correlation between the value of the average saturation in the well and the oil thickness as shown in Figure 5. This contradicts the general equilibrium theory that states that increasing floating phase in a well will lead to an increased saturation in the surrounding aquifer (Charbeneau *et al.*, 2000). As data show oil thickness variation higher than 10 cm in a few weeks which is considered to be a short time compared to equilibration time in this type of fine grain material, the oil thickness may thus not be at equilibrium. Moreover, the grain size is quite variable in the sediment and a small variation of the grain size can lead to a significant variation of the corresponding saturation. So the absence of relation shown in Figure 5 is characteristic of

fine grained and heterogeneous sediments.

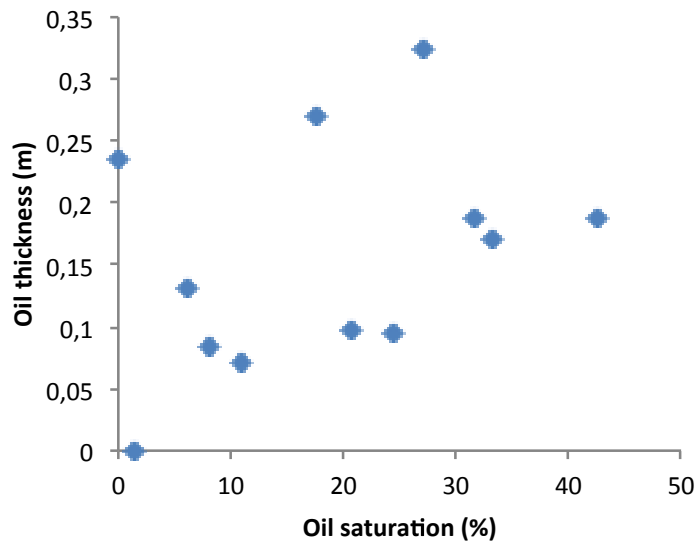


Figure 5 : relation between NAPL saturation measured at 140 cm depth and floating phase thickness taken at the closest location (distance smaller than 0.5 m).

Field VOC measurements by PID

PID measurements above the floating phase present in wells caused saturation of the response of the PID detector. Therefore, it is known that the NAPL phase present in the wells has a sufficiently high vapour pressure to still produce significant VOC measurable by PID. Despite specific precautions for measurements, there is a significant temporal variation of the measured concentrations as shown in Figure 6, presenting temporal average values and showing the high standard deviation for each gas probe and each gas measurement. In a first approach, this variation seems to be related to the season, as values increased with high air temperatures in summer (Fig. 3 in SI), but this can also be due to unstable values during sampling.

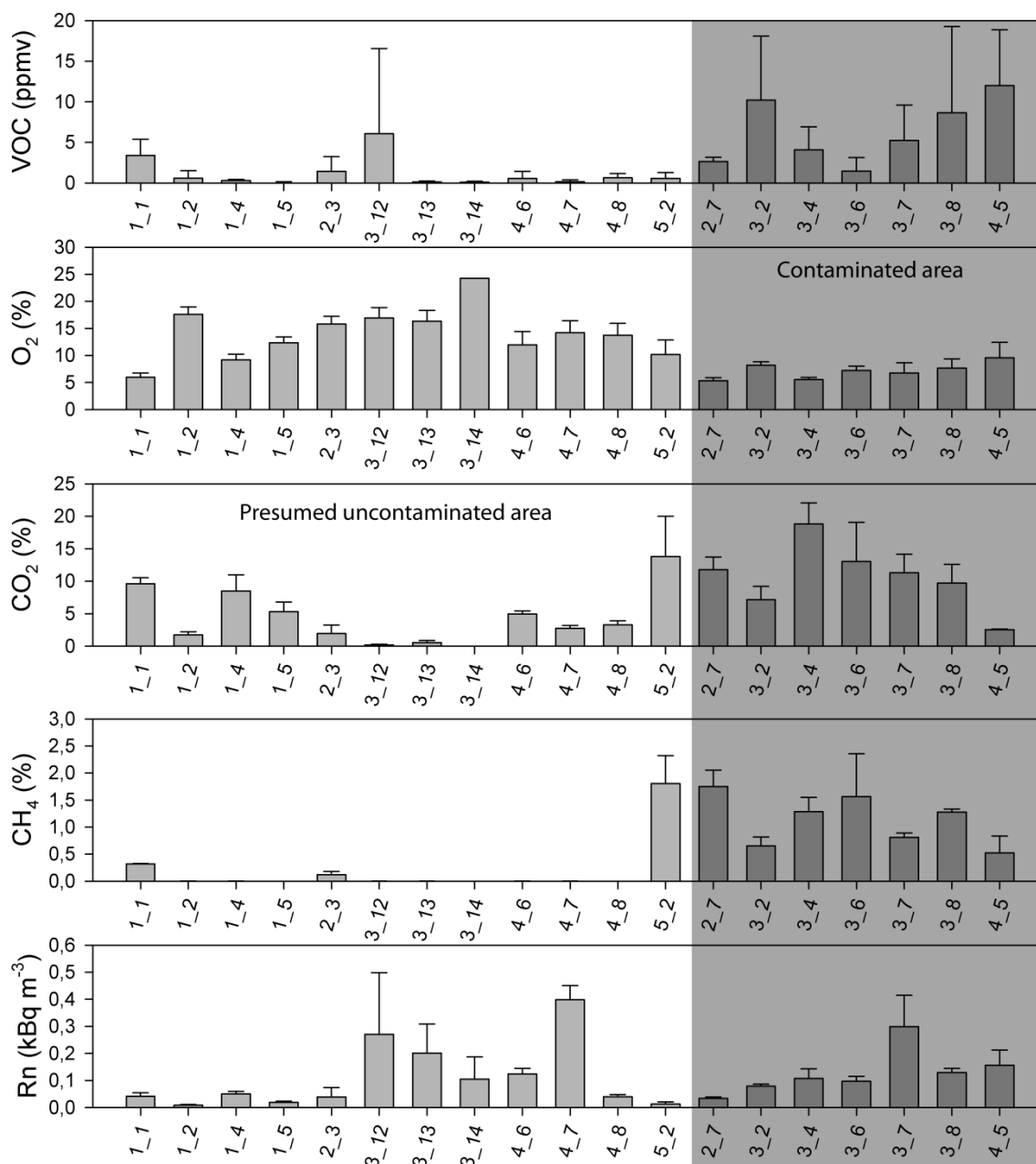


Figure 6: Temporal average and standard deviation for each gas probe and gas measurement. The gas probes located into the contaminated area are highlighted in grey.

The measured concentrations show significant spatial variation. The VOC concentrations are higher in the NE part of the site, at around 15 m from the reference point (Figure 7). On transect 3 the concentrations are lower in the centre of the contamination and seem to increase at its boundary (even if the SW boundary was not precisely located, due to absence of sampling points).

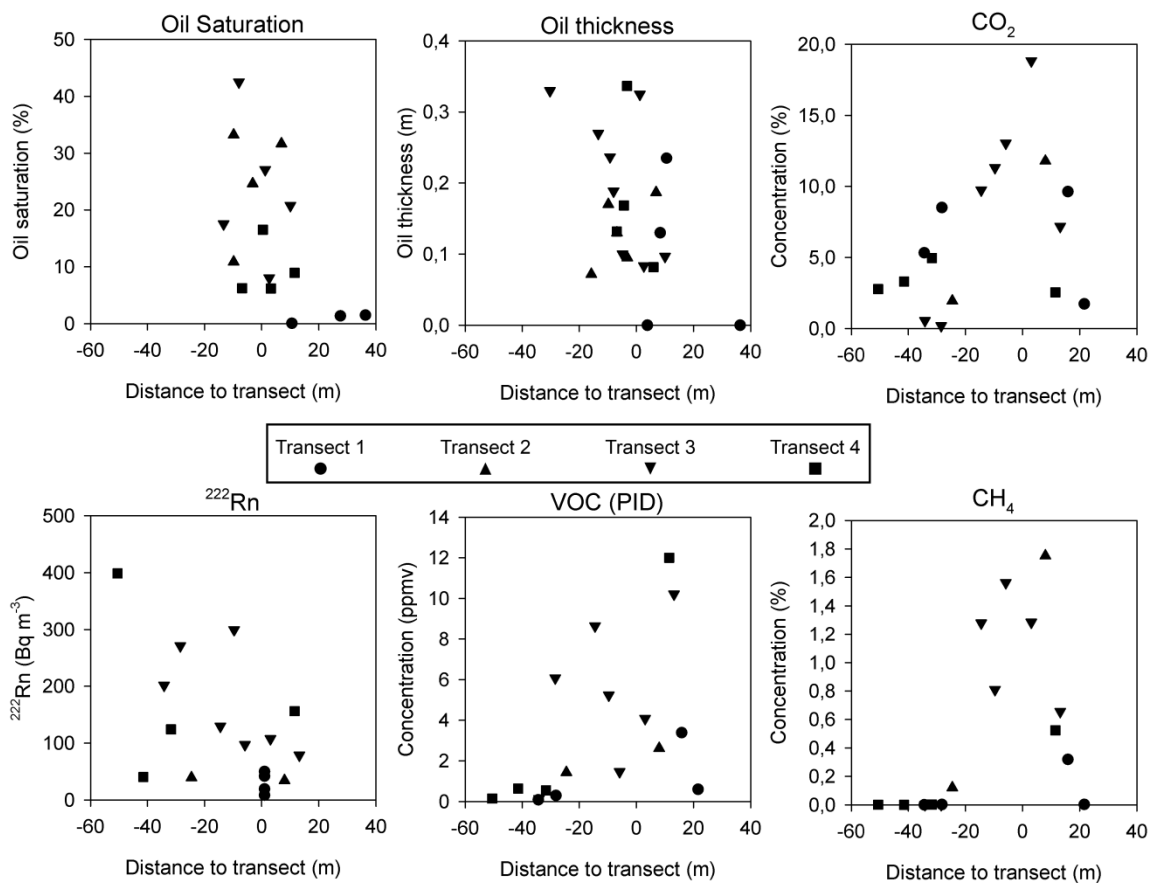


Figure 7: spatial distribution of measured data, along transect (different symbols for each transect) and with distance from P3 (positive values towards NE, negative towards SW) a) oil saturation (%) , b) oil thickness (m), c) CO₂ (ppmv), d) ²²²Rn (kBq m⁻³), e) total VOC obtained with PID (ppmv), f) CH₄ (ppmv)

Radon

Radon activities are between 8 and 400 kBq m⁻³. These activities are quite high for soil gas measurements in a NAPL contaminated area, in comparison with other studies (Barbosa *et al.*, 2014; Garcia-Gonzales *et al.*, 2008). This is due to the geological context (uranium mines are present at 100 km north of the area depositing fine sediments in this alluvial area). The spatial variation of ²²²Rn activities does not seem to be related to the presence of the NAPL. Note that the activities in the soil gas should be lower in the areas where NAPL has been identified. In fact some values are low (10 to 20 kBq m⁻³) inside the contaminated area, but similar activities also exist outside this area and, on the contrary, there exist high values (200 kBq m⁻³) at places where NAPL has been identified.

O₂ and CO₂

CO₂ concentrations can increase due to degradation of organic compounds. It is quite clear in Figure 7 that the concentrations of CO₂ increase in the centre of the contaminated area and decrease at its boundary. However, some CO₂ remains at the NE at around 20 m from P3 and in the SW part of the site while no significant contamination is assumed there. An inverse

pattern is observed for O₂: its concentration significantly decreases in the centre of the area but does not decrease to 0. Figure 8 clearly shows the inverse correlation between CO₂ and O₂ concentrations.

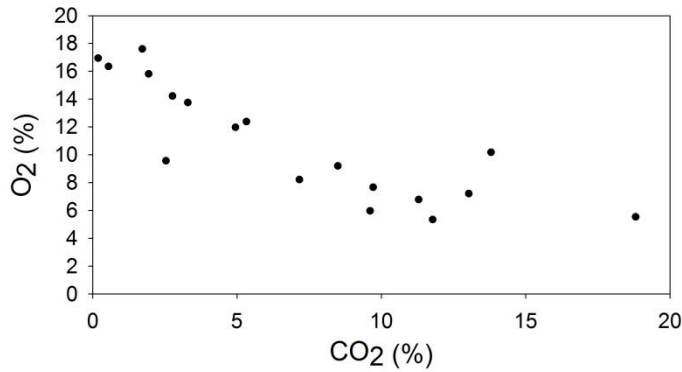


Figure 8 : correlation between O₂ and CO₂ average concentrations at each gas probe

Methane

Significant amounts of methane are found in the centre of the contamination, up to 2 % (Figure 6 and Figure 7). The concentrations of methane in soil gases are below detection limit (about 20 ppmv) when NAPL is absent, both in the SW and in the NE part of the area. The high amount of methane in air samples in the centre of the area also shows that the air sampled in the gas probes is not in direct contact with the atmosphere.

Correlation between gases

Correlations were investigated among gases in order to better understand their behaviour. These relationships were investigated using all data, distinguishing the results obtained inside and outside the contaminated area. The coefficient of determination of linear trend curve for each couple of gas measurements are presented in Table 2. The above identified relationship between O₂ and CO₂, is present mainly in the outside of the area. It is quite interesting to point out the methane/VOC inverse correlation that occurs inside the source. This inverse relation could be related to biodegradation, also showing that most of the VOCs are consumed while a high amount of CH₄ is produced and seems to be accumulated (Figure 9).

Table 2: Determination coefficients of regressions obtained between gas measurements. The values on the left, on the top right and on the bottom right are site-wide, inside and outside of presumed NAPL zone, respectively.

	Rn		CO ₂		O ₂		CH ₄	
V O C	0. 03	0. 12	0. 01	0. 63	0. 02	0. 08	0. 07	0. 76
		0. 04		0. 00		0. 02		0. 15
Rn			0. 05	0. 04	0. 01	0. 02	0. 04	0. 39
				0. 15		0. 04		0. 08

C					0.68	0.28	0.66	0.44
	O ₂					0.82		0.30
O ₂							0.44	0.05
								0.29

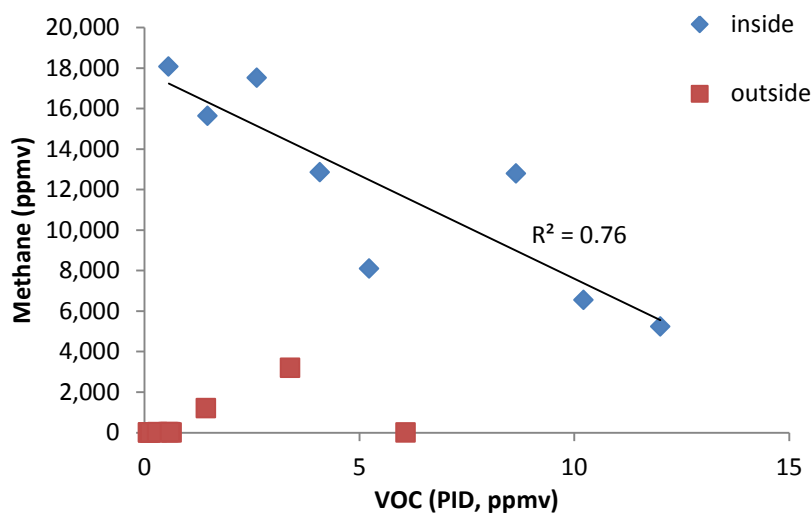


Figure 9 : correlation between methane and PID data differentiating the inside and the outside of the contaminated area.

Discussion

Variability of VOC analyses

Several elements could have disturbed the measurements of VOCs by PID. At first, as stated above, the concentrations were varying with time. This effect is not linked to the PID apparatus itself as it was tested under other conditions and was able to provide very stable values. The variations could possibly arise from the gas flux which could be limited by the low permeability around the air probe. However, the pressure was verified and the measured pressure difference was always lower than 0.1 bar. The other possibility might be the heterogeneity of the sediment that leads to a variation of composition with time due to complex air pathways, and as stated previously the temperature variation. It is likely that the two last options might have led to the temporal variations observed. However, despite these variations, the average values seem to be quite consistent as they show an inverse correlation with methane, which could not arise with completely random values. Besides, it has been demonstrated that the detector sensitivity decreases in presence of methane. Although methane cannot be ionized by a PID, methane is a UV absorber (Senum, 1980; Nyquist *et al.*, 1990). Therefore, in such environments, special care must be taken regarding PID measurements, increasing measurement repetitions in comparison with other sites. Moreover, CH₄ does not appear immediately after hydrocarbon spills. Ponsin *et al.* (2015)

observed CH₄ apparition only 28 months after a spill of crude oil from a broken pipeline, while it was observed about 5 years after a similar pipeline burst at the Bemidji site (Essaid *et al.*, 1995). Thus, methane can be a good indicator of pollution for old hydrocarbon spills only, as the studied one.

Variability of Radon

Concerning Radon, the measured activities are quite high compared to other sites (Barbosa *et al.*, 2014; Garcia-Gonzales *et al.*, 2008). It is also known that radium can be fixed by mineralogical clays leading to high radon emanation (Ames *et al.*, 1983; Galhardi and Bonotto, 2012; Barbosa *et al.*, 2014). This point has been verified at the considered site by measuring Radon in vessels equilibrated with different sediment size fractions. Figure 4 in S.I. shows that there is a relationship between clay content and ²²²Rn activities. As there is a strong heterogeneity in the deposit composition at this site, it is possible to have a granulometric clay content multiplied by two at different depths of the same well. Therefore, at this site, Radon measurements may not provide any indication of the presence of LNAPL even at 50 cm below the gas sampling point.

NAPL delineation

As the main objective of this study was to find the extension of LNAPL using soil gases, an important property of these gases will be introduced in the following: the characteristic diffusion length (CDL, Höhener and Surbeck, 2004). For a reactive gas displaying an exponential-type concentration profile with depth (e.g. Radon), this length indicates a distance across which concentration changes by approximately 1/e, say by 37%. Concentrations thus approach a new equilibrium steady-state concentration within a distance of about 3 CDLs, and do not change largely further out if the characteristics of the aquifer are homogeneous. The characteristic diffusion length applies also to horizontal gradients and is influenced by the molecular diffusivity of a gas, the partitioning of it between phases in the soil, the reactivity of the gas and the tortuosity and porosity of the soil (Eq. 3)

$$CDL_i = \sqrt{\frac{f_i \tau D_{m,i}}{\lambda_i}} \quad (\text{eq. 3 a})$$

Where f_i is the fraction of compound i in the gas phase calculated by Eq. 3 b

$$f_i = \frac{1}{1 + \frac{\theta_w}{H\theta_a} + \frac{\theta_n}{K_n\theta_a}} \quad (\text{eq. 3 b})$$

τ is tortuosity, $D_{m,i}$ is the molecular diffusivity of gas i in air, λ_i is a first-order reaction constant, θ_w , θ_a and θ_n are volumetric contents of soil water, soil air and NAPL, H is the dimensionless Henry coefficient, and K_n is the partitioning coefficient between air and NAPL. Sorption to soil solids is neglected (Werner and Höhener, 2003). In this study, parameters for calculation of the CDL were collected from literature and were applied to calculate typical CDLs in fine sand or silt, each one either with 5% residual NAPL or without NAPL (Table 3). These calculations offer interesting insights in the question of why

some of the gases were not suited for source delineation.

Table 3: Parameters from literature, and calculation of the characteristic diffusion lengths of reactive soils gases in two soils without and with LNAPL contamination

	Di ff. Co eff : in Air	H e n r y C o e f f .	De g. Co eff.	NA PL - Wa ter par titi on- nin g	S a n d g N o N A P L C D L m	S il t h N o N A P L C D L m	S a n d i 5 % N A P L C D L m	S il t ^j 5 % N A P L C D L m
R a d o n^a V O C a s h e x a n e V O C a s B e n z e n e C O 2	1.1 0E -0 5 ^a	4 . 4 a	2.1 0E- 06 a	0.0 850 a	0 . 5 5 5	0. 5 3 0	0 . 3 2 3	0. 2 8 0
C a s h e x a n e V O C a s B e n z e n e C O 2	7.6 0E -0 6 ^b	5 5 c	2.7 8E- 06 d	0.0 021 f	0 . 4 3 3	0. 4 0 2	0 . 0 4 5	0. 0 3 7
V O C a s B e n z e n e C O 2	8.4 0E -0 6 ^b	0 . 2 2 c	8.3 3E- 06 d	0.0 016 f	0 . 1 2 3	0. 1 3 6	0 . 0 2 4	0. 0 2 0
C O 2	1.5 7E -0 5 ^b	1 . 2 1 c	5.7 9E- 06 e	0.8 770 f	0 . 3 3 7	0. 3 3 8	0 . 3 3 1	0. 3 2 9
O 2	1.9 8E	2 3	5.7 9E-	5.2 845	0 .	0. 4	0 .	0. 4

	-0 5 ^b	. 8 4	06 e	f	4 7 9	4 7	4 7 3	3 9
C	2.3	3	5.7	2.1	1	1.	1	1.
H	0E	1	9E-	038	.	5	.	4
4	-0 4 ^b	. 7 9	06 e	f	6 4 1	2 7	5 7 4	5 0
		c						

^a from Höhener and Surbeck, 2004 ^b calculated as in Pasteris et al., 2002

^c Stumm and Morgan (1996) or Schwarzenbach et al., 2003 (VOCs)

^d from Höhener et al., 2006 ^e the average of rates for both VOC's is used. Note that for CO₂ it is a production rate.

^f from Abraham et al., 1994 ; ^g $\theta_a=0.25$, $\theta_w=0.2$, and $\tau=\theta_a^{2.5}/\theta_{total}$, Moldrup et al., 2000;

^h $\theta_a=0.2$, $\theta_w=0.1$ and τ as in g ; ⁱ same as g with $\theta_n=0.05$; ^j same as h with $\theta_n=0.05$.

The results in Table 3 indicate that VOCs have very short characteristic diffusion lengths (<0.45 m). This is a consequence of their reactivity, the small molecular diffusivity and their partitioning into other immobile phases, especially NAPL. In presence of NAPL, the CDLs of VOCs fall to less than 0.1 m (Table 3). Radon, CO₂ and O₂ have intermediate CDLs (0.28 to 0.55 m) in both soils. Methane has clearly the highest CDL (1.4 to 1.6 m) as a consequence of its high diffusivity, and little partitioning into other soil phases. Nevertheless, in zones of very high oxidation rates of methane, its CDL might become lower.

The results from Table 3 suggest that changes in VOCs concentrations occur on characteristic length scale of a few decimetres only. In our field case, the distance of the screens of the soil air probes to the groundwater or NAPL was larger than the CDLs of VOCs, and therefore high responses of the PID to VOCs reflected rather a NAPL blob near the soil gas probe than the floating NAPL phase deep below the probe. For the other gases with longer CDLs, the emplacement of the screens was better suited. Nevertheless, it can be concluded that for detecting horizontal changes in CO₂ or O₂, a very dense spacing of soil air probes would be needed. The higher diffusivity and larger CDL of CH₄ made it the most-suited indicator for NAPL delineation with the spacing of probes actually used on that site. Indeed, the methane distribution is fairly well centred on the NAPL lens and, what is more important, methane is not detected around the sampled area.

In order to compare the results obtained at different distances to the centre of the source, radar graphics were realized after a normalization of the measured values. It was chosen to study the behaviour of four relevant points: two localized in the contaminated area, one at the limit of the contaminated/non-contaminated area and the last one in the non-contaminated area. These radar graphics are presented in Figure 10. In the centre of the NAPL lens (Figure 10 a and b) the major features are the presence of CH₄ and CO₂ and low PID levels. At the boundary (Figure 10c) of the lens the main feature is the presence of VOCs (PID) and some O₂. Outside the lens (Figure 10d) the major gases are O₂ from the air and Rn from the soil.

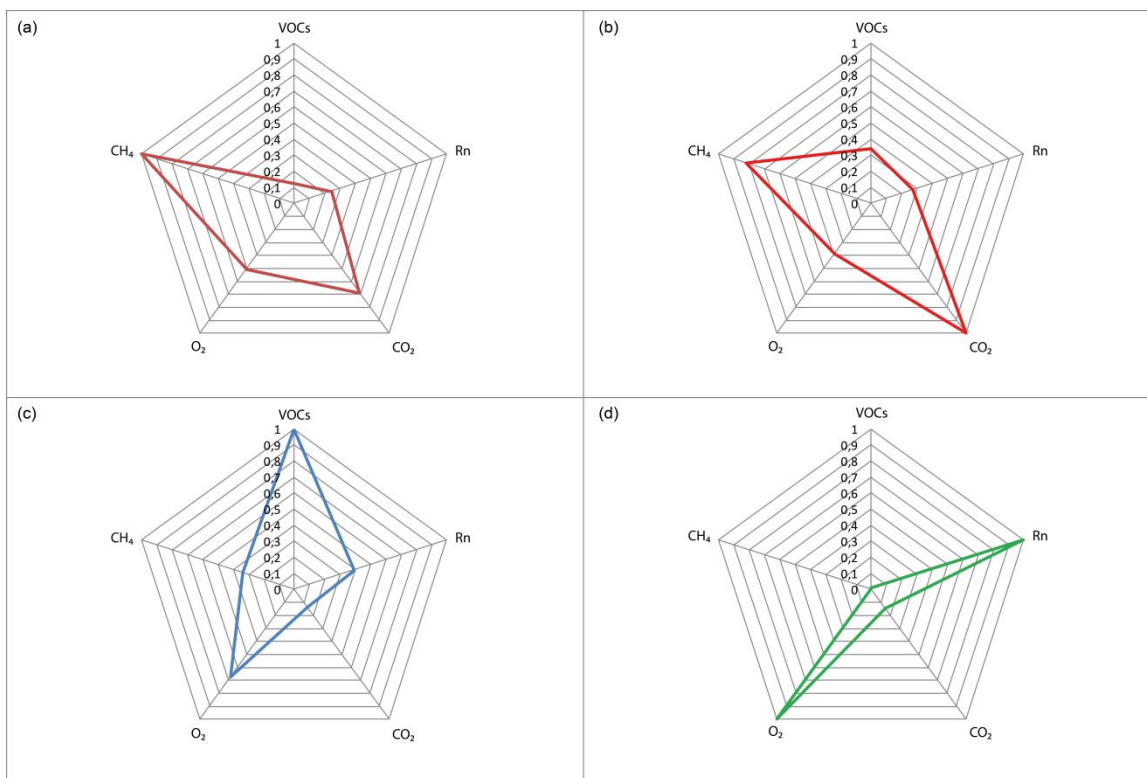


Figure 10: Radar graphics realized after a normalization of the measured values for four representative points localized in the contaminated area (a and b), at the limit of the contaminated/non-contaminated area (c) and in the non-contaminated area (d).

Degradation

The presence of CO_2 and methane suggests that a significant degradation of organic compounds occur above the NAPL lens. Degradation of VOC in the unsaturated zone has been shown at several sites (Pasteris *et al.*, 2002; Abreu and Johnson, 2006; Johnston *et al.*, 2007; Davis *et al.*, 2009). However, depending on permeability of the unsaturated zone, there is a competition between diffusion and degradation leading to variable amounts of VOCs left and CO_2 or methane produced. Due to the fine material and the quite long residence time of the gas phase, it seems that the degradation is quite efficient above the NAPL lens on this site. This could explain why all VOCs disappeared and most of them should be transformed to CO_2 and methane depending on fermentation conditions.

The numerical simulations achieved with MIN3P show the different types of gas profile (Figure 11) that were obtained depending on contamination type (floating phase: a; dissolved: b; without contamination: c). The gas concentrations (C_6H_6 , CO_2 , CH_4 , O_2) at 1 m depth can be specific of contamination state. Indeed, depending on contamination type, differences of several orders of magnitude can be observed for these compounds.

Here, the modelling was not intended to reproduce the observed concentrations at each sampling point, but more to understand the role of the floating phase on the gas profiles. This is why simplified situations are considered with literature values for most of the parameters. However with this simplified approach, the results show the same trends as the field measurements. In presence of NAPL phase and degradation, the concentrations of CO_2

and CH_4 are higher than in the presence of only dissolved contaminant, and fall into a range of easily measurable concentrations. The ratio between the two gases may depend upon the degradation kinetics which seems to be quite high for this specific site in comparison with values given by Suarez and Rifai (1999) review. Similarly a decrease of oxygen concentration is visible mainly above the NAPL phase. The contaminant concentrations rapidly decrease due to fine material that leads to a slow diffusion process.

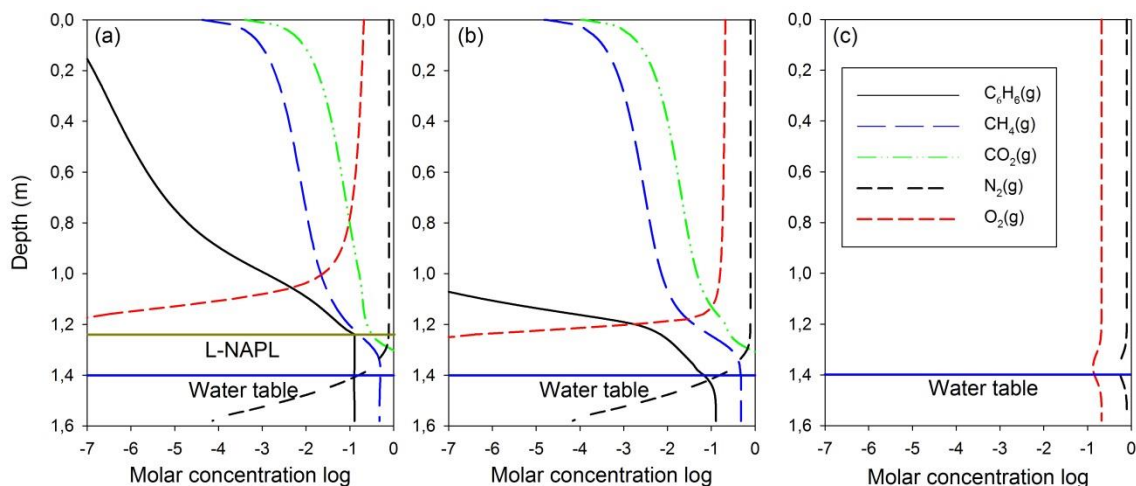


Figure 11: MIN3P simulations results, concentrations in $\log_{10}(\text{mol L}^{-1} \text{ gas})$. Gas profiles depending on contamination configuration: (a) floating phase, (b) contaminant saturated water, (c) without contamination.

Conclusions

This study intended to compare several approaches to delineate a LNAPL lens in a heterogeneous aquifer composed of fine sands and silts. Coring showed that the saturation was quite heterogeneous, certainly due to the heterogeneity of the sediment itself. The gas probes were installed at short depth (1 m) due to the presence of significant oil saturation (often at depth of 1.5 m). Several conclusions could be drawn:

- Oil thickness in the wells had no relationship with the measured saturation in the surrounding sediment
- Despite the short distance between gas probes and LNAPL lens, there was no link between VOCs measurements obtained with PID and the presence of LNAPL in the soil. VOCs measurements were the ones that showed the highest variability between sampling campaigns.
- Radon measurements did not show a clear pattern above the LNAPL lens. This was due to the heterogeneity of the sediment, the fine grains emitting much more ^{222}Rn than mid to coarse grains
- O_2 and CO_2 behaved inversely with an increase of CO_2 and decrease of O_2 in the centre of the NAPL lens. However, the pattern is not completely clear as O_2 values do not decrease to zero and CO_2 values are significant outside of the saturated zone.
- Methane gave the clearest differentiation between the inside and the outside of the

contaminated zone due to high degradation rates and low diffusion.

- The calculated characteristic diffusion lengths of each gas gave helpful insights into the type of answer obtained for each gas, and help to design an appropriate spacing of soil gas probes.

All these findings underline the fact that in such heterogeneous media diffusive gas transfer may be locally very restricted and the concentrations sampled with gas probes are mainly relevant of the local conditions rather than the distance or composition of (surrounding) LNAPL. This could be further enhanced by the presence of thin silt or clay layers that can isolate the air probe from gas emissions located even 50 cm below. Under these conditions, the gas probes sample a gas mixture that may have diffused since a long time from the NAPL lens to the sampling point.

The clear inverse correlation between VOCs and methane is a consequence of degradation. During their transfer, VOCs are degraded and a part of them is transformed into CO₂ and methane. CO₂ as degradation product is not unique since it could also originate from degradation of natural organic matter or dissolution of limestone. The presence of methane is more significant for NAPL degradation. O₂ is also found at places where methane is present, which is also shown by modelling, linked to gas diffusion. This O₂ may also partly come from the surface through complex paths in sand layers.

Finally, the approach using Radon or PID measurements from gas probes to delineate NAPL does not seem to be adapted to fine grain soils. In contrast, in such heterogeneous and fine grain media the measurement of methane content seems to be the most appropriate technique for source delineation, provided that a long history of pollution permitted the onset of methanogenic conditions.

Acknowledgments

The authors would like to thank the partner companies of the INNOVASOL Foundation which permitted the set-up of this research project.

References

- Abraham, M.H., Andonian-Haftvan, J., Whiting, G.S., Leo, A., Taft, R.S. (1994). Hydrogen-bonding .34. The factors that influence the solubility of gases and vapors in water at 298-K, and a new method for its determination. *J Chem Soc Perk T*, 2, 1777-1791.
- Abreu, L. D. V., Johnson, P. C. (2006). Simulating the effect of aerobic biodegradation on soil vapor intrusion into buildings: Influence of degradation rate, source concentration, and depth. *Environmental Science & Technology*, 40, 2304-2315.
- Ames, L. L., McGarrah, J. E., Walker, B. A. (1983). Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium. *Clays and Clay Minerals*, 31, 335-342.
- Barbosa, E. Q., Galhardi, J. A., Bonotto, D. M. (2014). The use of radon (Rn-222) and volatile organic compounds in monitoring soil gas to localize NAPL contamination at a gas station in Rio Claro, Sao Paulo State, Brazil. *Radiation Measurements*, 66, 1-4.
- Caravaca, F., Roldan, A. (2003). Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean conditions. *Geoderma*, 117, 53-61.
- Charbeneau, R. J., Johns, R. T., Lake, L. W., McAdams, M. J. (2000). Free-product recovery of petroleum hydrocarbon liquids. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 20, 147-158.
- Charbeneau, R. (2007). LNAPL Distribution and Recovery Model (LDRM) Vol 1. Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media, *API Publication*
- Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Garcia, B., Cerepi, A. (2013). The CO₂-Vadose project: Experimental study and modelling of CO₂ induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 128-140
- Cohen, R. M., Mercer, J. W. (1993). DNAPL Site Evaluation. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Considine, T., Robbat, A. (2008). On-site profiling and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons at manufactured gas plant sites by a high temperature transfer line, membrane inlet probe coupled to a photoionization detector and gas chromatograph/mass spectrometer. *Environmental Science & Technology*, 42, 1213-1220.
- Davis, B.M., Istok, J.D., Semprini, L. (2005). Numerical simulations of radon as an in situ partitioning tracer for quantifying NAPL contamination using push-pull tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78, 87-103.
- Davis, G. B., Patterson, B. M., Trefry, M. G. (2009). Evidence for Instantaneous Oxygen-Limited Biodegradation of Petroleum Hydrocarbon Vapors in the Subsurface. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 29, 126-137.
- Essaid, H. I., Bekins, B. A., Godsy, E. M., Warren, E., Baedecker, M. J., Cozzarelli, I. M. (1995). Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site. *Water Resources Research*, 31, 3309-3327.
- Fan, K., Kuo, T., Han, Y., Chen, C., Lin, C., Lee, C. (2007). Radon distribution in a gasoline contaminated aquifer. *Radiation measurement*, 42, 479-485.
- Franco, I., Cotin, M., Bragato, G., De Nobili, M. (2004). Microbiological resilience of soils contaminated with crude oil. *Geoderma*, 121, 17-30.
- Galhardi, J.A., Bonotto, D. M. (2012). Radon in groundwater contaminated by dissolved hydrocarbons in Santa Barbara d'Oeste, São Paulo State, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 70, 2507-2515.
- Griffin, T. W., Watson, K. W. (2002). A comparison of field techniques for confirming dense nonaqueous phase liquids. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 22, 48-59.
- Höhener, P., Surbeck, H. (2004). ²²²Radon as tracer for nonaqueous phase liquid in the vadose zone: experiments and analytical model. *Vadose Zone Journal*, 3, 1276-1286.
- Höhener, P., Dakhel, N., Christophersen, M., Broholm, M., Kjeldsen, P. (2006). Biodegradation of hydrocarbons vapors: Comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, Airbase Værløse, Denmark. *J. Contam. Hydrol.*, 88, 337-358.
- Hunkeler, D., Hoehn, E., Höhener, P., Zeyer, J. (1997). Rn-222 as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations. *Environmental Science and Technology*, 31, 3180-3187.

- Johnston, C. D., Bastow, T. P., Innes, N. L. (2007). The use of biodegradation signatures and biomarkers to differentiate spills of petroleum hydrocarbon liquids in the subsurface and estimate natural mass loss. *European Journal of Soil Biology*, 43, 328-334.
- Kerr Jr, J. M. (1990). Investigation and remediation of VOCs in soil and groundwater. *Environmental Science & Technology*, 24, 172-173
- Kram, M. L., Keller, A. A., Massick, S. M., Laverman, L. E. (2004). Complex NAPL site characterization using fluorescence part 1: Selection of excitation wavelength based on NAPL composition. *Soil Sediment Contamination*, 13, 103-118.
- Marrin, D. L., Kerfoot, H. B. (1988). Soil-gas surveying techniques. *Environmental Science & Technology*, 22, 740-745
- Mayer, K. U., Frind, E. O., Blowes, D. W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled, *Water Resour. Res.*, 38(9), 1174, doi:10.1029/2001WR000862.
- Moldrup, P., Olesen, T., Gamst, J., Schjonning, P., Yamaguchi, T., Rolston, D.E. (2000). Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. *Soil Sci Soc Am J*, 64, 1588-1594.
- Molins, S., Mayer, K. (2007). Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media: A reactive transport modeling study. *Water Resources Research*, Wiley Online Library, 43
- Molins, S.; Mayer, K.; Amos, R., Bekins, B. (2010). Vadose zone attenuation of organic compounds at a crude oil spill site—interactions between biogeochemical reactions and multicomponent gas transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 112, 15-29
- Nyquist, J. E., Wilson, D. L., Norman, L. A., Gammage, R. B. (1990). Decreased sensitivity of photoionization detector total organic vapor detectors in the presence of methane. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 51, 326-330.
- Pasteris, G., Werner, D., Kaufmann, K., Höhener, P. (2002). Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: A large scale lysimeter experiment. *Environmental Science & Technology*, 36, 20-39.
- Ponsin, V., Maier, J., Guelorget, Y., Hunkeler, D., Bouchard, D., Villavicencio, H., Höhener, P. (2015). Documentation of time-scales for onset of natural attenuation in an aquifer treated by a crude-oil recovery system. *Science of The Total Environment*, 512, 62-73
- Robbat, A., Considine, T., Antle, P. M. (2010). Subsurface detection of fossil fuel pollutants by photoionization and gas chromatography/mass spectrometry. *Chemosphere*, 80, 1370-1376
- Robbat, A., Kenny, J. E., Smarason, S., Pepper, J. W., Wright, A. O. (1998). Laser-induced fluorescence and fast gas chromatography/mass spectrometry with subsurface thermal extraction of organics: Field analytical technologies for expediting site characterization and cleanup. *Remediation Journal*, 9, 95-111.
- Schubert, M., Freyer, K., Treutler, H.C., Weiss, H. (2001). Using the soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids. *Journal of Soils and Sediments*, 1, 217-222.
- Schubert, M., Paschke, A., Lau, L., Geyer, W., Knöller, K. (2007). Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers. *Environmental Pollution*, 145, 920-927.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003). *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edition, Wiley, Hoboken, New Jersey.
- Semprini, L., Hopkins, O.S., Tasker, B.R. (2000). Laboratory, field and modeling studies of radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. *Transport in Porous Media*, 38, 223-240.
- Senum, G. I. (1980). Quenching or Enhancement of the Response of the Photoionization Detector. *Journal of Chromatography*, 205, 413-418
- Sihota, N. J.; Singurindy, O., Mayer, K. U. (2010). CO₂-efflux measurements for evaluating source zone natural attenuation rates in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer *Environmental Science & Technology*, 45, 482-488
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic chemistry*, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York.
- Suarez, M. P., Rifai, H. S. (1999). Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, Taylor & Francis, 1999, 3, 337-362

- Werner, D., Höhener, P. (2003). In situ method to measure effective and sorption-affected gas-phase diffusion coefficients in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2502-2510.
- Wilson, D. J. (1997). Soil gas volatile organic compound concentration contours for locating vadose zone nonaqueous phase liquid contamination. *Environmental monitoring and assessment*, 48, 73-100

ANNEXE 2.4

Rapport scientifique

**Tests et mise au point du préleveur
ciblé et de l'échangeur air/eau**

Préleveur ciblé

Contexte

La fondation a mis au point un préleveur ciblé et un échangeur Air/Eau qui permettent, une fois couplés de déterminer des teneurs en composé organique volatile (COV) dans les eaux de forage à une profondeur définie. Après des essais laboratoire et une première campagne sur site industriel de Lacq réalisée le 20 Aout 2014, nous avons effectué une campagne sur un site industriel Espagnol présentant une contamination aux solvants chlorés.

Objectif

Ce test avait plusieurs objectifs :

- Tester notre méthode de préparation d'intervention extérieure.
- Valider l'utilisation de l'ensemble préleveur ciblé/échangeur sur site industriel avec les modifications apportées
- Estimer notre efficacité de mise en place en conditions réelles
- Evaluer la relation entre concentrations mesurées au PID en ligne et échantillons prélevés à la même profondeur.
- Avoir une estimation d'éventuels problèmes de contamination croisée.
- Tester l'utilisation du préleveur ciblé sur des forages non crépinés sur toute leur hauteur.

Préparation de l'intervention

Nous disposons d'un mois pour préparer cette intervention sur site se trouvant en Espagne, la date ayant été fixée fin février et Pierre Amblard, nouveau technicien dédié à cette fonction n'ayant été recruté que début mars.

Suite à nos essais menés sur le site de Lacq en Aout 2014, nous avons suggéré de réaliser une nouvelle version du préleveur ciblé pour en améliorer la facilité d'utilisation et de réparation sur site. Ces modifications et les tests mécaniques associés ont été réalisés dans le temps de préparation du déplacement.

Dans la première version du préleveur ciblé, la pompe de refoulement se trouve dans l'espace « entre-joint », ce qui pose problème pour le passage du câble d'alimentation électrique permettant de conserver une étanchéité parfaite. Nous avons donc traversé le tube de refoulement et introduit le câble à l'intérieur de celui-ci sur une longueur suffisante pour ne pas gêner le plaquage des joints contre les parois du forage.

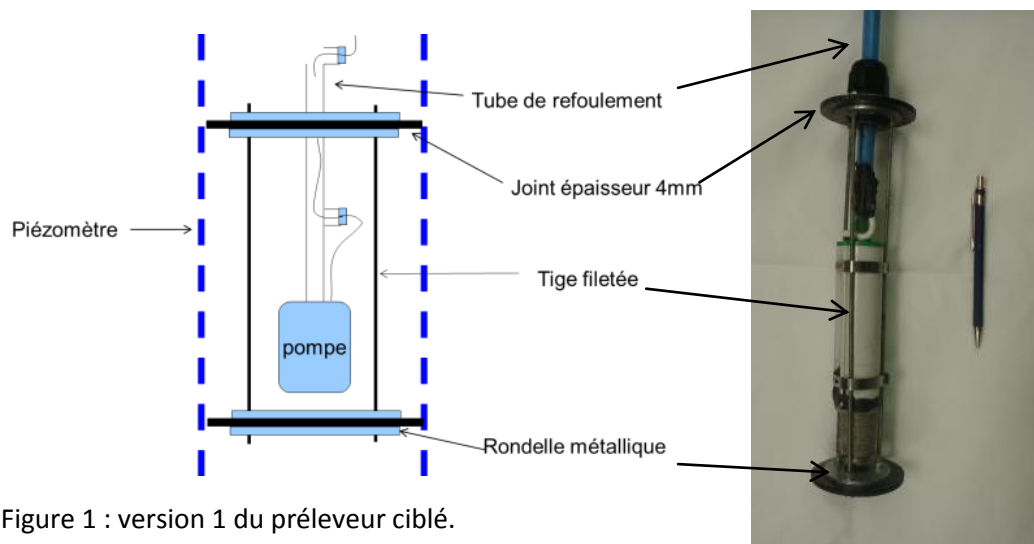


Figure 1 : version 1 du préleveur ciblé.

Pour remédier à cette difficulté de montage, nous avons réalisé une version 2 du préleveur ciblé, en plaçant la pompe de refoulement au-dessus de l'espace « entre-joints », ce qui nous affranchissait du problème de passage du câble d'alimentation électrique. Mais cette nouvelle disposition posait le problème du fonctionnement de la pompe lorsque celle-ci était potentiellement dénoyée, nous avons donc placé un système de détection d'eau qui transmet un signal lumineux en surface.

Nous sommes donc arrivés à la version 2 du préleveur ciblé.

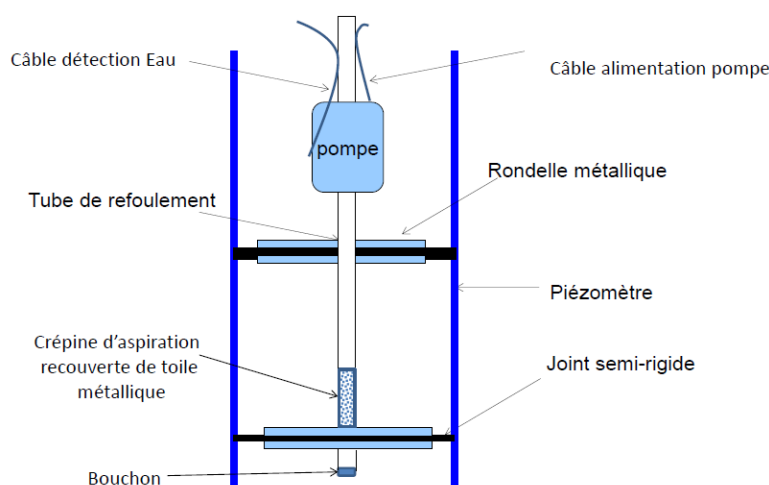


Figure 2 : version 2 du préleveur ciblé.

Nous avons effectué deux tests de cette nouvelle version sur des forages de diamètre 80mm dans le champ expérimental de l'ENSEGID.

L'encombrement et le transport ne diffèrent pas de la version 1. En revanche, la mise en place système est plus délicate. La tenue mécanique de l'ensemble est moins bonne que la version 1. Nous pensons que ceci est dû à la disparition des tiges filetées reliant les rondelles métalliques hautes et basses.

La jonction entre la pompe et le tube traversant l'espace « entre-joint » a été faite avec un système Push-in, pour faciliter le remplacement de la pompe si nécessaire. Lors de la mise en

œuvre dans les forages, ce système n'a pas tenu et nous avons perdu à deux reprises l'ensemble du préleveur cible dans des forages.

Nous avons donc abandonné cette version pour notre intervention sur site et nous sommes revenus à la version 1, qui avait déjà été éprouvée.

Sur le site industriel, les forages que nous avons à prélever sont tous d'un diamètre de 51,6mm. Notre retour d'expérience sur les campagnes précédentes nous a permis de définir un diamètre de joint étant égal au diamètre du forage + 2mm, pour assurer une bonne étanchéité de l'ensemble tout en gardant une certaine facilité de mise en place. Nous avons donc appliqué le même ratio pour cette campagne ci, en préparant tout de même une solution de remplacement avec des diamètres de joint de diamètre du forage + 1mm. Deux préleveurs complets disposant de joints de 54 mm et deux préleveurs complets de joints de 53 mm ont été préparés. Ainsi que du matériel de rechange permettant de remplacer chaque pièce du système.

Deux échangeurs Air/Eau complets étaient aussi prêts (voir section suivante).

Une liste complète du matériel et des outils a été établie, et un planning prévisionnel, répartissant les 28 forages à prélever en deux équipes constituées chacune de deux personnes.

N'étant pas en contact direct avec l'entreprise, nous n'avons pu valider notre fichier de préparation d'intervention sur site.

L'intervention sur site

L'intervention a été programmée sur deux jours les 31 Mars et 1 Avril 2015. En effet, celle-ci devait avoir lieu sur une durée plus longue mais a dû être raccourcie pour des questions de dates de vacances espagnoles.

L'objectif pour chaque équipe est de réaliser chacune 7 forages par demi-journée, suivant un plan d'intervention bien précis. Pour un prévisionnel d'environ 300 échantillons prélevés en comptant les différentes profondeurs sur chaque ouvrage.

Sur site, nous n'avons pu respecter le planning dû aux difficultés rencontrées sur certains forages que nous appelons forages profonds, leur conception pouvant atteindre des profondeurs de 13m, avec des hauteurs de crépines de 9 à 13 m. Par opposition nous avons qualifié de superficiel les forages allant jusqu'à 8m, avec des hauteurs de crépines comprises entre 3 et 8m.

Nous avons donc pu effectuer les prélèvements suivants :

<i>Préleveur ciblé</i>	<i>Prélèvement classique</i>
54	54
38	38
58	57
36	58
40	40
53	53
52	52
37	37
39	39

<i>Préleveur ciblé</i>	<i>Prélèvement classique</i>
68	56
69	59

Figure 4 : Prélèvement effectifs.

Résultats et améliorations possibles

Le faible diamètre des forages (52 mm) lié à des irrégularités dans quelques forages nous a posé certaines difficultés de mise en œuvre. Sur plusieurs forages le préleveur n'a pas pu être descendu à la profondeur souhaitée. En effet le passage entre deux tubages n'a pas été possible en raison d'un mauvais ajustement des tubes.

Cette difficulté de prélèvement sur des forages de petit diamètre mal ajusté, qui peut advenir sur d'autres sites, nous conduit à réfléchir à un système avec joint expansibles.

Les pompes se sont révélées très résistantes dans un milieu contaminé aux solvants chlorés, en effet une seule pompe a dû être remplacée en fin de campagne. Cependant le remplacement de la pompe sur un système de préleveur n'est pas aisée sur site, nous avons donc directement prévu un préleveur de rechange. U vu du faible cout du matériel, cette solution parait facile, le remplacement de la pompe se faisant au retour à l'atelier.

Lors des tests sur forages profonds, outre la difficulté liée aux tubages eux-mêmes, il est apparu que la pompe pouvait manquer de puissance pour un niveau piézométrique situé à 5 m de la surface du sol. Dans ce cas, l'ajout d'une pompe supplémentaire, réalisé, le soir du premier jour, a donné satisfaction.

Le système de tubage enclipsable est tout à fait résistant, mais peut conduire à des difficultés d'ajustement lorsque les connexions sont un peu sales. Ce point sera analysé avec le changement des types de joint, pour voir si un système ne requérant plus de tubes semi-rigides serait possible.

Pour les forages dans lesquels nous avons pu placer le préleveur, les résultats obtenus, mis en parallèle aux descriptifs des strates géologiques rencontrées, montrent une bonne corrélation, entre productivité de la zone se trouvant face au préleveur ciblé et remontée de liquide par la pompe. En effet, lorsque que nous étions placés face à des argiles ou limons (très peu perméables), nous ne remontions pas d'échantillons, lorsque nous nous trouvions face à des sables (de plus grande perméabilité), les débits et les volumes de prise d'échantillons étaient proche de ceux de la pompe liée au tube d'exhaure hors du milieu poreux.

Ces résultats confirment l'étanchéité de notre système et permettent d'envisager l'utilisation du préleveur ciblé, pour isoler les différentes couches stratigraphique des sols se trouvant face aux forages et d'en déterminer la perméabilité spécifique.

Les travaux vont donc être orientés vers l'ajout de sonde de pression et de mesure de débit au dispositif.

Conclusion

Le dispositif du préleveur ciblé a donc rempli sa mission, hormis la difficulté de pénétrer sur des forages de petit diamètre mal ajustés. Nous allons donc développer un système permettant de répondre à cette contrainte si le cas se présente. Les deux versions seront comparées lors de la prochaine campagne de terrain.

Par ailleurs le prochain développement sera ciblé sur une mesure locale de la perméabilité

Echangeur air/eau

Ce rapport présente les résultats obtenus lors des différents tests effectués sur l'échangeur air-eau. Les travaux ont en général utilisé du n-butylAcétate en raison de sa volatilité et de son absence de toxicité, permettant de travailler en atmosphère ouverte. Les points importants à vérifier avant les mesures de terrain étaient les suivants :

- temps de réaction,
- absence de contamination croisée,
- courbe de calibration,
- limite de détection.

Principe

L'échangeur air-eau, comme son nom l'indique, consiste à réaliser le meilleur échange entre l'air et l'eau possible, afin que les polluants volatils présents dans l'eau passent dans la phase air, pour être analysés à l'aide d'un appareil PID portable. La particularité de cet échange est de devoir être réalisé en continu, donc avec un courant d'eau. Après le test de différents dispositifs, l'échangeur présenté ici est basé sur un vortex qui crée de nombreuses bulles d'air, d'où son nom Air-Vortex.

Le flux d'eau est introduit par le bas de la cellule et le débordement se fait sur le côté dans un tuyau connecté à l'atmosphère. Le pompage de l'air est conduit par l'aspiration du PID, l'air entrant dans la cellule passe à l'intérieur du vortex afin d'échanger les polluants volatils avec l'eau.

Réalisation

La cellule est constituée d'un tuyau en PVC transparent bouché au fond, sur laquelle vient se fixer un tuyau d'entrée et un tuyau de sortie, ce dernier étant fixé plus haut que le premier et ayant un diamètre supérieur de façon maintenir un niveau constant dans la cellule. Cette cellule est fixée sur un agitateur alimenté en 12V. Un fin tuyau d'entrée d'air est implanté sur le haut de la cellule et entre jusque dans le vortex. L'air est pompé par un autre tuyau qui s'ouvre tout en haut de la cellule afin de ne pomper que de l'air. Ce tuyau est connecté au PID en prenant soin de positionner un filtre à air sur cette ligne (pour ne pas amener d'eau dans le PID).

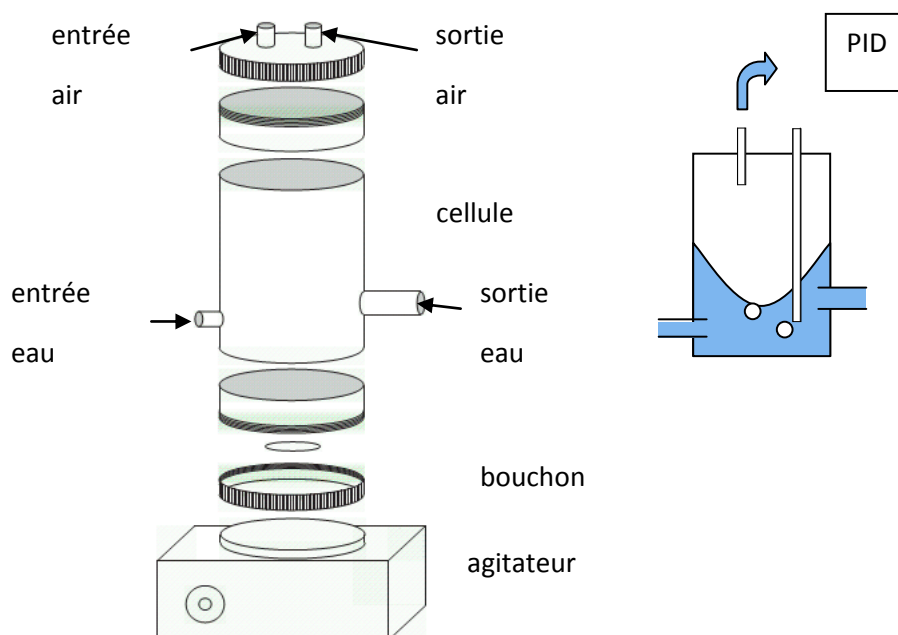


Figure 1 : Schéma de l'échangeur air-eau « Air-Vortex »

Temps d'équilibration

Afin de mesurer le temps de réaction du PID et le temps d'équilibration, celui-ci est installé au-dessus de la cellule dans laquelle passe un mélange de composition constante (10 mg/L de butylacétate).

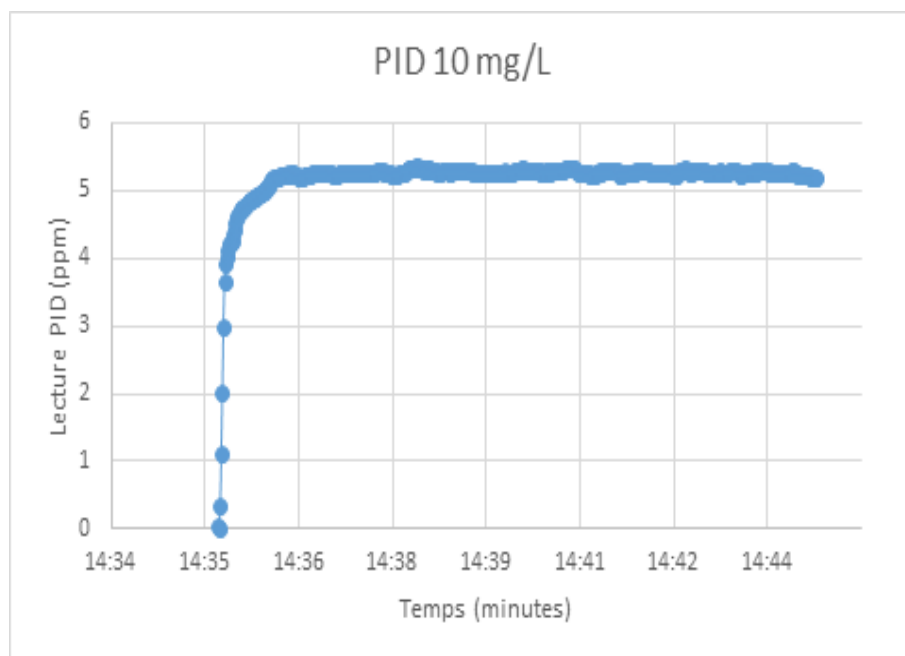


Figure 2 : Courbe de concentration obtenue au PID dans le ciel gazeux d'un mélange de composition constante.

Nous pouvons constater sur la Figure 2 que ce temps de réaction est extrêmement court. En effet en moins d'une minute les valeurs mesurées au PID s'équilibrent avec la solution et deviennent constantes.

Flux d'air et d'eau

La Figure 3 présente l'effet d'un mode injection modifié. En effet, le mode injection d'air normal se fait indirectement par le pompage réalisé à l'aide de la pompe du PID qui crée une dépression dans la cellule, ce qui entraîne une entrée d'air atmosphérique dans la colonne. Nous avons testé l'influence d'un autre mode d'entrée d'air : il s'agit d'une entrée forcée à l'aide d'une petite pompe à air, avec différents tuyaux ou un bulleur. Nous constatons que les résultats en présence d'une pompe sont similaires entre eux. Cependant la valeur moyenne est de l'ordre de 14 ppm, alors que la valeur mesurée à l'aide de l'aspiration avec la pompe du PID donne une valeur moyenne de 20 ppm (représentée par une ligne horizontale sur le graphique). En effet si l'on impose un débit d'air plus important les COV extraits seront plus dilués dans ce flux et leur concentration sera donc plus faible. Afin de conserver une bonne sensibilité de la mesure, nous avons donc intérêt à conserver le faible débit d'aspiration de la pompe du PID. Par contre, ceci signifie que le débit de l'air ne doit pas trop varier et que si l'on change de PID il faudra tenir compte d'une éventuelle variation du débit de la pompe d'aspiration.

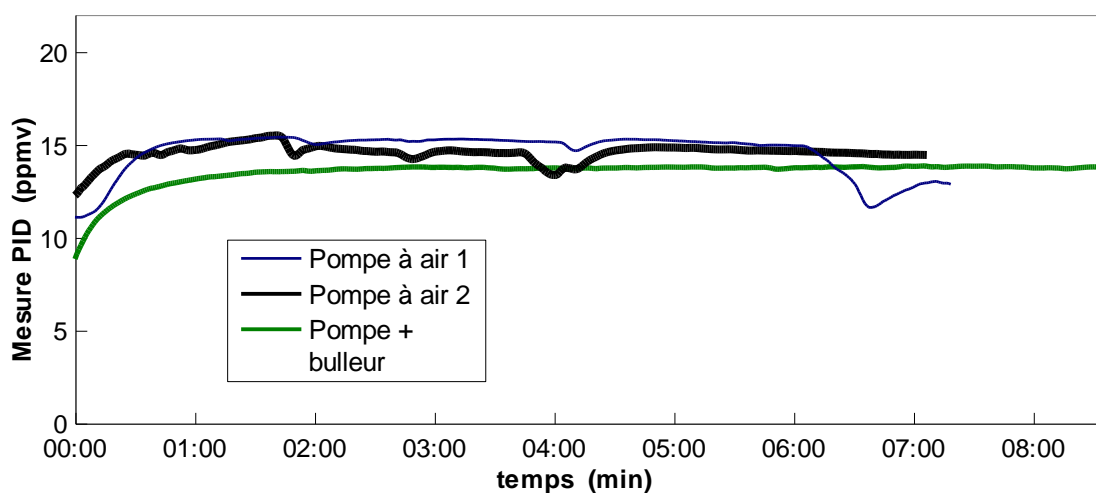


Figure 3 : influence du mode d'injection d'air, la ligne horizontale représente la mesure sans pompe d'injection.

Stabilité du vortex

Un certain nombre de tests ont été effectués pour déterminer la stabilité du vortex et pour voir si la modification de ses caractéristiques pouvait modifier la mesure au PID. Parmi les différents tests, nous présentons les suivants :

- modification de la hauteur d'eau du vortex
- chocs appliqués sur la cellule pour déstabiliser le vortex
- variation de la vitesse d'agitation

La valeur stabilisée avant les mesures était de l'ordre de 20 ppm. Nous pouvons constater sur la Figure 4 que les effets des chocs et de la variation de la vitesse d'agitation, sont quasiment négligeables sur la mesure. Par contre la variation de hauteur du vortex joue un rôle sur la mesure. C'est pourquoi nous avons construit un système qui stabilise automatiquement la hauteur du vortex par débordement. Ainsi, la calibration étant effectuée avec la même hauteur que les mesures, l'effet de la hauteur du vortex est éliminé.

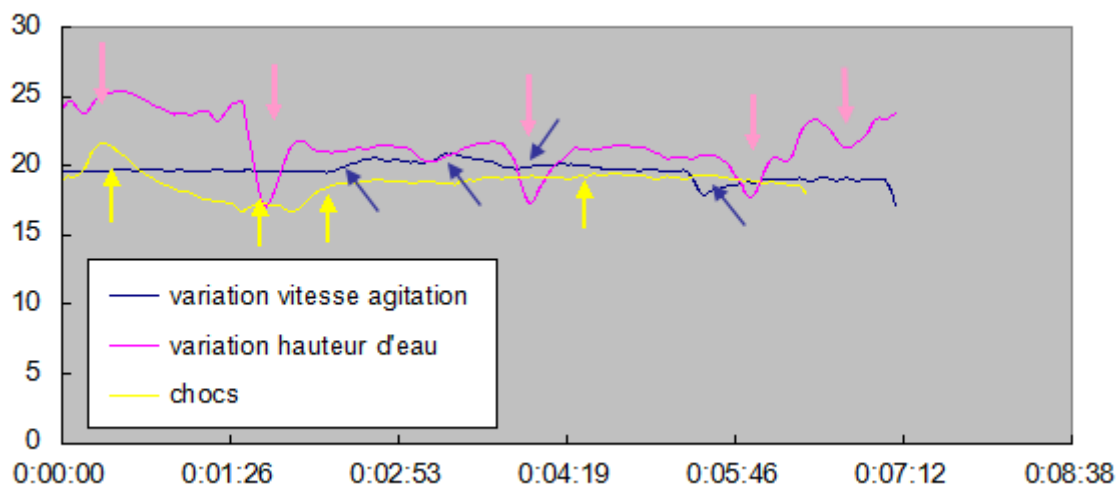


Figure 4 : Effet de certaines modifications du vortex sur la mesure PID

Contamination croisée

La possibilité d'une contamination croisée a été testée en mesurant le temps de redescente lors d'un changement de solution. Ainsi deux récipients ont été préparés : un avec de l'eau non contaminée et un autre avec une solution de concentration élevée (ici 50 mg/L de n-butyl acétate). La pompe immergée dans une solution, puis dans une autre et les concentrations du PID sont enregistrées. La

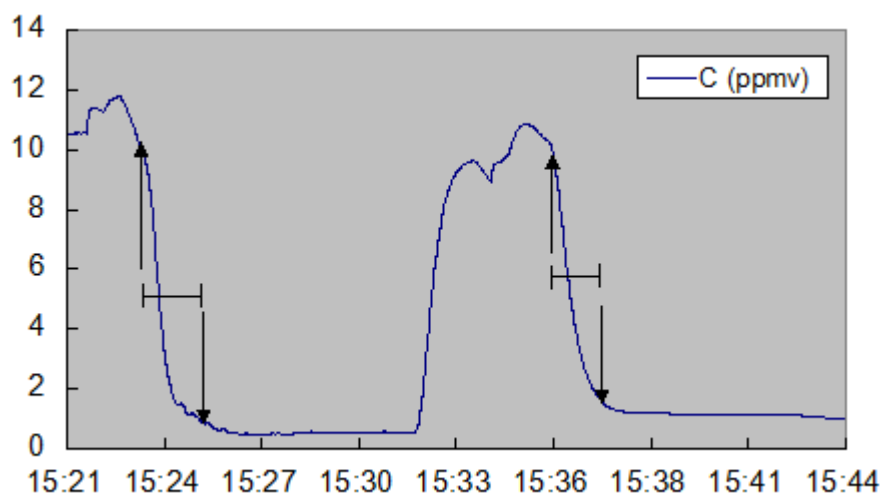


Figure 5 montre l'évolution de ces concentrations. Nous pouvons constater, que, de même que lors de la montée, la descente des concentrations est rapide. Sur ces exemples, le temps de descente varie entre 1'30 et 2 minutes. Ceci montre qu'il n'y a pas d'accumulation de produit dans la pompe ni le tuyau et que le débit d'air est suffisant pour renouveler rapidement tout le circuit.

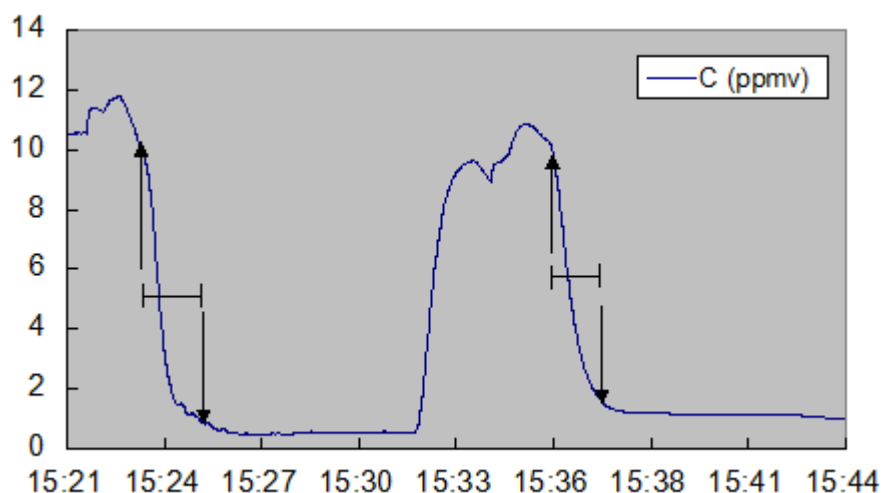


Figure 5 : Evolution temporelle des concentrations mesurées au PID lors de changement de solution (les flèches marquent le changement et les barres de durées indiquent le temps de remise à l'équilibre).

Courbe de calibration et limite de détection

A partir de solution de n-butyl acétate une courbe de calibration a été établie pour des concentrations allant de 1 à 200 mg/L. Nous pouvons constater sur le Figure 6 que cette courbe est linéaire, démontrant une réponse linéaire de l'appareil. Par ailleurs nous pouvons aussi observer que les écarts types sur la courbe sont faibles et inférieurs à 8% de la mesure. Ceci permettra de donner une erreur sur cette mesure.

Les mesures obtenues pour une concentration de 1 mg/L sont différenciables de celles de 2 mg/L et supérieures au bruit de fond stabilisé. En première approximation, la limite de détection peut donc être fixée à 1 mg/L pour le n-butyl acétate. Cette substance réagit bien au PID (facteur 2,6) mais possède par contre une faible valeur de constante de Henry (28 Pa m³/mol). Dans le cas du TCE et du benzène, substances les plus importantes à repérer, le facteur du PID est plus faible (0.5) mais leur constante de Henry sont nettement plus élevées (1044 et 560 Pa m³/mol respectivement). Ceci conduit à des limites de détection extrapolées d'environ 0.15 et 0.25 mg/L pour le TCE et le benzène. Même si ces limites devront être confirmées lors d'autres test, les valeurs donnent de bons ordres de grandeur et permettent ainsi de détecter des panaches de contamination classiques.

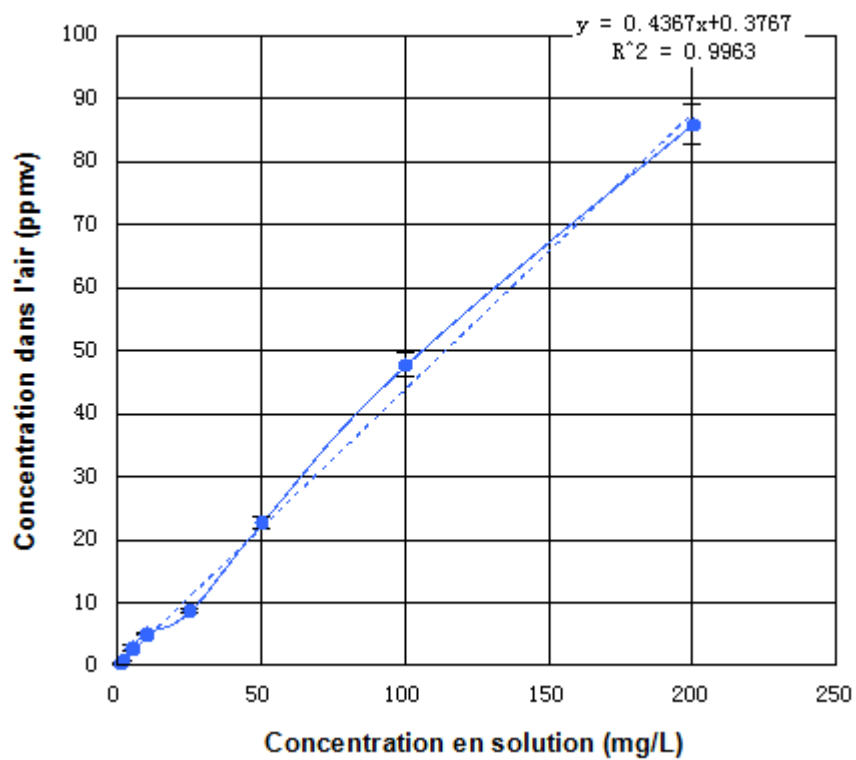


Figure 6 : Courbe de calibration obtenue avec du n-butyl acétate

ANNEXE 2.5

Article

Pollution par hydrocarbures : utilisation d'un Doublet de Sondes pour suivre l'épaisseur du flottant

Environnement et Technique

Janvier 2015

POLLUTION PAR HYDROCARBURES : UTILISATION D'UN DOUBLET DE SONDÉS POUR SUIVRE L'ÉPAISSEUR DU FLOTTANT

N. LUZE, M. MOMTBRUN, C. PALMIER, Olivier ATTEIA,
Fondation INNOVASOL, ENSEGD

De nombreux sites et leurs aquifères sont contaminés par la présence de polluants flottants en général du groupe des hydrocarbures, appelés L-NAPL (pour Light-Non Aqueous Phase Liquid). La gestion de ces sites nécessite de bien connaître le comportement du flottant pour envisager le mode de dépollution adéquate. La question de la mobilité de la pollution est essentielle. Pour évaluer ce facteur, l'approche classique consiste en une série de mesures manuelles à intervalles réguliers des altitudes des interfaces eau-huile et huile-air dans les forages pour en déduire l'épaisseur de la pollution. Cette mesure est souvent difficile à interpréter, aussi cet article présente une approche permettant un suivi en continu et un exemple montrant comment les données acquises peuvent être employées pour apprécier les caractéristiques de la phase flottante mesurée.

Principe du doublet de sondes

La mesure classique de l'épaisseur de L-NAPL est effectuée avec une sonde à interface avec une lecture qui montre une incertitude qui est au mieux de quelques mm et qui

requiert la présence d'une personne. A l'inverse dans le domaine de l'hydrogéologie classique, de nombreux puits sont suivis par des sondes de pression installées dans le forage. Aussi nous proposons d'étendre cette technique pour la mesure du niveau de l'interface eau-huile, de l'interface huile-eau, et par différence de l'épaisseur de flottant. Sachant que nous voulons deux mesures, il nous faudra deux sondes. L'idée consiste simplement à mettre une sonde au fond et une autre reliée à un flotteur qui restera cependant dans la phase eau, comme indiqué sur la figure 1. A l'aide du positionnement des sondes, de la densité de l'huile et des valeurs mesurées par chaque sonde, il est possible de recalculer l'épaisseur d'huile.

Exemple de mesure

Le doublet a été installé sur un site pollué de la région de Bordeaux présentant historiquement une phase flottante de type diesel. La hauteur de flottant est assez variable sur le site et varie entre 25 et 40 cm sur le point choisi. Le système n'a pas posé de difficulté lors de l'installation et, avec une vérification tous les 15 jours environ n'a pas nécessité

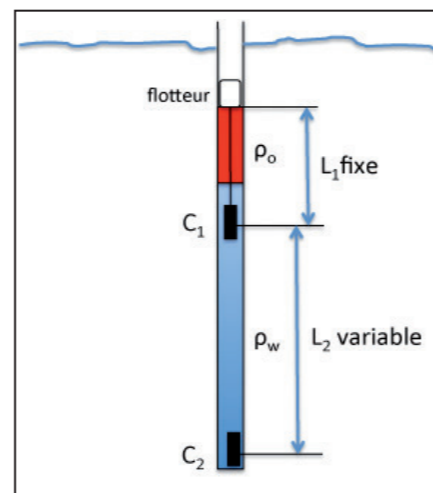


Figure 1 : schéma du dispositif et des variables utilisées

de modification. Le sol est de type limono-sableux avec une forte hétérogénéité horizontale et verticale. En effet, malgré la présence de 20 forages carottés sur une surface inférieure à 1.000 m², nous n'avons pas pu identifier de distribution cohérente des dépôts. Par ailleurs la distribution spatiale des épaisseurs de flottant montre aussi des irrégularités qui doivent correspondre à des variations significatives de la granulométrie au droit des forages. Le suivi à l'aide du doublet a été effectué sur cinq mois en présence d'épisodes pluvieux d'intensités variables

qui ont eu un impact sur la nappe phréatique étudiée. La Figure 2 illustre l'importance de certains événements pluvieux qui se traduit, classiquement, par la présence de pics. Le temps de décalage entre la pluie et ces pics étant de l'ordre de 2 à 3 jours. Nous pouvons observer que l'interface huile-air suit exactement la dynamique de l'interface eau-huile. Cependant, il apparaît que l'épaisseur de l'huile varie de façon complexe.

Interprétation

Si l'on analyse la Figure 2 en détails, il est possible de mettre en avant plusieurs comportements :

- des phases stabilisées où les niveaux varient très peu.
- juste après un événement pluvieux important, une première phase de descente (phase 1) régulière de la côte eau-huile avec une diminution de l'épaisseur du flottant
- après cette phase, on observe une croissance de l'épaisseur d'huile (phase 2).

Lorsqu'une quantité d'eau s'infiltré jusqu'à la nappe, la pression se transmet très rapidement dans le milieu. Ainsi, à l'intérieur du forage la pression hydrostatique va s'équilibrer quasi instantanément avec celle de la nappe. Ceci va conduire à un mouvement ascendant de l'eau et de l'huile car la résistance à l'écoulement dans le forage est nulle. A l'inverse, dans le sol, la mobilité de l'huile étant très faible, celle-ci ne se déplacera verticalement que très lentement. Donc, lors de la phase de montée de la pression le niveau du flottant dans le puits deviendra rapidement supérieur à celui présent dans l'aquifère. Ceci conduit à un écoulement d'huile du puits vers l'aquifère. Suite à la baisse du niveau de la nappe on assiste au phénomène inverse : le forage peut-être alimenté par l'huile présente dans l'aquifère. Ces deux processus conduisent à une évolution

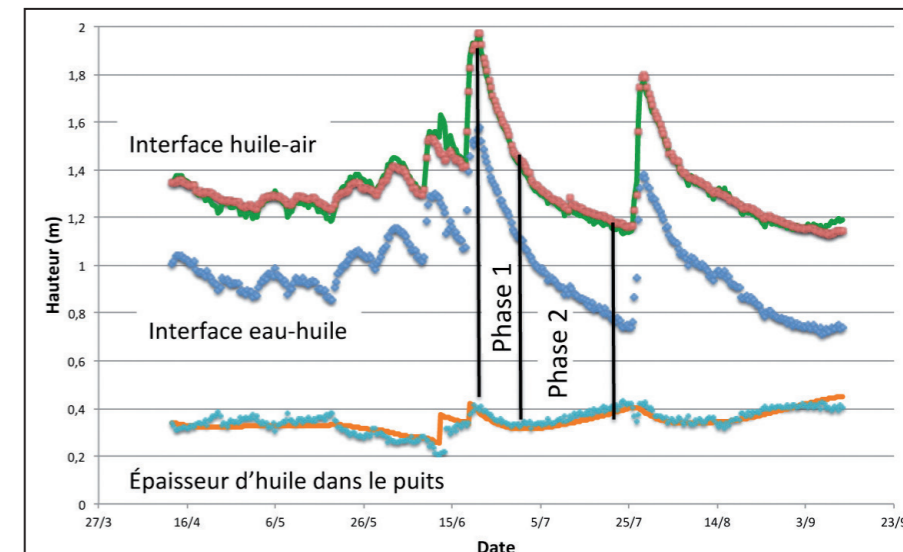


Figure 2 : suivi des niveaux des interfaces, de la hauteur piézométrique et de l'épaisseur d'huile (les traits pleins représentent les valeurs calculées)

inversée de l'épaisseur du NAPL par rapport au niveau de l'interface eau-huile, comme constaté en Figure 2. Une analyse détaillée de cette évolution est en dehors du contexte de cet article. Cependant, il est possible, en faisant varier les facteurs de mobilité de l'huile entre le forage et l'aquifère et au sein de l'aquifère, de calculer les niveaux des différentes interfaces (lignes continues en figure 2). Après calage, il apparaît que les niveaux d'huile sont équivalents dans le forage et l'aquifère 10 jours après les deux événements pluvieux importants. Nous appellerons temps caractéristique, ce temps de décalage entre la montée de l'eau et le temps de montée de l'huile. Le facteur de mobilité de l'huile au sein de l'aquifère est très important car il est lié à la possibilité d'une réhabilitation in situ par pompage/écrémage. L'analyse d'un essai plus classique de type "bail-down" effectué sur le même forage, a montré que le temps pour revenir à l'équilibre est de 10 jours. Il apparaît donc que les deux méthodes donnent des temps équivalents.

Application

La méthode est relativement aisée à mettre en place et requiert

uniquement le temps de mise en place, de sortie des sondes et de récupération des données. L'analyse des données permet de déterminer un temps caractéristique de réponse de la couche d'huile présent sur le site. Plus le milieu sera perméable plus ce temps de réponse sera court.

Cette approche est assez semblable d'une mesure par bail-down qui consiste à pomper dans le forage et à mesurer la vitesse à laquelle l'huile revient dans le puits. Cependant, le bail-down nécessite un suivi précis et n'est pas toujours facile à interpréter. De plus, le bail down est représentatif principalement de la zone proche du forage (y.c. le massif filtrant). L'intérêt de la méthode de la double sonde est de pouvoir déterminer un temps caractéristique qui est représentatif de la vitesse globale de déplacement vertical de l'huile sur l'aquifère. Il s'agit donc certainement d'une estimation plus robuste que celle d'un bail-down.

Sachant que ce temps caractéristique est similaire au temps caractéristique du processus d'écémage, le suivi de ces chroniques est donc un outil simple permettant d'estimer des temps de récupération du flottant par écémage statique. ●

ANNEXE 2.6a

Rapport de stage d'IUT
Acoustique en milieu poreux

Kadir Senvardar

Juillet 2014



2013-2014

ACOUSTIQUE EN MILIEUX POREUX



Maître de stage : Olivier ATTEIA
Encadrant : Marian MOMTBRUN
Tuteur : Mathilde ARINO

Etudiant 2ème année : Kadir SENVARDAR
Entreprise : INNOVASOL

Remerciements	2
Résumé/Abstract	3
Introduction.....	4
I) PRESENTATION DE LA FONDATION INNOVASOL	5
1) <i>Objet et mission de la fondation</i>	5
2) <i>Les travaux de la fondation</i>	6
3) <i>Organisation de la fondation</i>	6
II) TECHNIQUE EXPERIMENTALE	8
1) <i>La propagation des ondes acoustiques</i>	8
a) Les ondes P	8
b) Les ondes S	8
2) <i>Descriptif de l'appareillage de mesure de vitesse du son</i>	10
3) <i>Méthode de mesure</i>	14
III) RESULTATS EXPERIMENTAUX	19
1) <i>Résultats expérimentaux relatifs aux différents sables</i>	19
2) <i>Résultats expérimentaux relatifs aux puits</i>	26
Conclusion :	30
Annexe	33

Remerciements

Ce stage a été réalisé au Laboratoire de la fondation Innovasol, qui est dirigé par le directeur scientifique et professeur à l'ENSEGID M. Olivier ATTEIA. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accepté et avoir mis à ma disposition les moyens scientifiques et matériels nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier le technicien M. Marian MOMTBRUN qui m'a aidé pour toutes les réalisations techniques durant mon stage, je tenais également à remercier Mme. Sarah CHAHBOUB pour la facilité avec laquelle les tâches administratives sont réalisées.

Je remercie également M. Serge GALAUP de m'avoir donné des conseils ainsi que du matériel primordial dans la réalisation de mes travaux.

Je souhaite également que Mme Mathilde ARINO ainsi que M. Mathieu RENIER trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour leur aide toujours efficace.

Mes remerciements chaleureux vont aux doctorants et stagiaires que j'ai côtoyés pendant mon stage, Florie, Alexandre, Rémi et Amélie.

Résumé/Abstract

Le stage s'est déroulé au sein de la fondation Innovasol, qui travaille dans le domaine de la dépollution des sols. Mon objectif au sein de cette fondation a été de connaître le taux de saturation du sable dans des colonnes. Nous avons pour cela utilisé un émetteur et un récepteur acoustique. A l'aide de notre émetteur-récepteur nous avons déduit la vitesse de propagation des deux différentes ondes qui se propagent dans le milieu, les ondes P de compression ainsi que les ondes S de cisaillement. Les résultats ainsi que les courbes obtenues nous permettent de déduire la caractéristique granulométrique ainsi que la saturation de notre sable dans le milieu. Les courbes étalons établies nous permettront de connaître les taux de saturations des sites mis à notre disposition tels que Ford ou SNCF.

The training period was conducted within the Innovasol Foundation which works in the field of soil decontamination. My goal as a trainee was to measure the rate of sand saturation in columns. For this purpose a transmitter and an acoustic receiver have been used. With the help of our transceiver we have deduced the speed of propagation of the two different waves that spread in the given environment, the primary waves of compression and the shear secondary waves. The results as well as the curves obtained allow us to infer the particle characteristic as well as the saturation of our sand in the environment. The established standard curves will enable us to know the rate of saturation from other sites such as Ford or SNCF.

Introduction

Les premières mesures systématiques des variations des propriétés acoustiques des roches datent des années 50-60. À cette époque de nombreux chercheurs se sont intéressés à la variation des vitesses des ondes acoustiques dans les milieux poreux en fonction de paramètres comme la porosité, la saturation ou la pression. Si dans les années 60, l'intérêt pour ce type d'études a baissé, par contre dès le début des années 70 un renouveau se fait jour avec des chercheurs comme Domenico ou Nur dont les études sur les variations de vitesse en fonction de la pression, de la saturation par exemple font date. Actuellement un grand nombre de domaines font appel à des connaissances sur les vitesses. Nous citerons par exemple la géothermie, la construction ou la géophysique. Les préoccupations et motivations dans chacun de ces domaines sont différentes : il s'agit d'études de phénomènes thermiques en géothermie, d'effet à très hautes pressions et à très hautes températures pour le nucléaire, du rôle du temps pour le nucléaire encore, de mesures à pression nulle en mécanique des sols, de contrôle qualité des bétons pour la construction. Dans notre cas nous étudierons la vitesse de différentes ondes de propagation dans un sable saturé en huile qui nous sert de polluant. Ces résultats nous serviront à établir des courbes étalons pour connaître le taux de pollution des sols.

Nous allons pour cela mettre en place un transducteur acoustique et un hydrophone pour mesurer le temps entre l'émission de l'onde acoustique et la réception de cette dernière pour en déduire la célérité de l'onde dans le milieu en question. Elles vont permettre d'aboutir à des courbes étalons dans le but de connaître le taux de saturation dans des sites tels que Ford où le sol est contaminé en huile de boîte de vitesse.

Dans une première partie aura lieu la présentation de la fondation Innovasol, sera également traités les missions de la fondation, les travaux en cours puis enfin l'organisation de la fondation.

Dans une seconde partie nous présenterons sera présenté les travaux expérimentaux effectués durant le stage, et détaillerons les méthodes employées pour obtenir la vitesse de propagation des ondes dans les différents milieux en question, suivi du protocole à suivre afin d'utiliser l'oscilloscope et le générateur au mieux.

Enfin dans une troisième partie seront présentés les résultats expérimentaux obtenus au cours du stage et les interprétations scientifiques de ces derniers.

I) PRESENTATION DE LA FONDATION INNOVASOL

La fondation partenariale Innovasol a été créée le 2 décembre 2010. Les membres fondateurs de la fondation sont l'Université Bordeaux 3, le conseil régional d'Aquitaine, Total, SNCF, EDF et GDF Suez. La fondation fonctionne en partenariat avec l'Université Bordeaux 1, l'A.D.E.M.E. (agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), l'A.N.R. (agence nationale de la recherche) et APESA (centre technologique en environnement et maîtrise des risques).

1) *Objet et mission de la fondation*

La Fondation Innovasol travaille dans la gestion de sites et sols pollués, elle sert de médiateur entre le monde de la recherche et l'industrie dans le but de trouver des moyens dédiés à la dépollution.

La fondation prévue une durée initiale de cinq ans aura comme mission de :

- réaliser un programme de recherche orienté dans le développement et la recherche de méthode d'analyse,
- acquérir plus de connaissances dans le secteur de la gestion des sites et sols pollués,
- favoriser les échanges d'expérience et de compétences entre secteur public et secteur privé,
- participer aux groupes de travail nationaux du domaine,
- publier et communiquer sur les Résultats des Travaux de la Fondation,
- organiser des manifestations telles que colloques, journées d'information, salons, débats,...
- développer des réseaux de coopération nationaux et internationaux.

2) Les travaux de la fondation

La fondation poursuit actuellement 5 projets dans la mobilité des polluants dans le sol ;

Projet 1 – Caractérisation in situ des sols et des eaux

Projet 2 – Lixiviation et immobilisation

Projet 3 – Traitement de polluants en phase organique

Projet 4 – Eco toxicologie

Projet 5 – Maîtrise des risques et optimisation des coûts

La fondation utilise plusieurs moyens de communication pour présenter les résultats obtenus au cours des projets ;

- Publication dans des revues à comité de lecture,
- Présentations dans des colloques
- Thèses

La fondation organise des journées techniques dans le but, chaque journée s'intéresse à un thème en relation avec les travaux de la Fondation.

La Fondation s'exprime sur les différents sujets liés à la gestion des sols pollués, notamment au travers d'article la forme d'articles publiés dans les revues professionnelles, ainsi que sur son site internet.

3) Organisation de la fondation

La fondation est composée de trois groupes, il y a tout d'abord le Conseil d'administration, ensuite il y a le Comité de direction et enfin le comité scientifique.

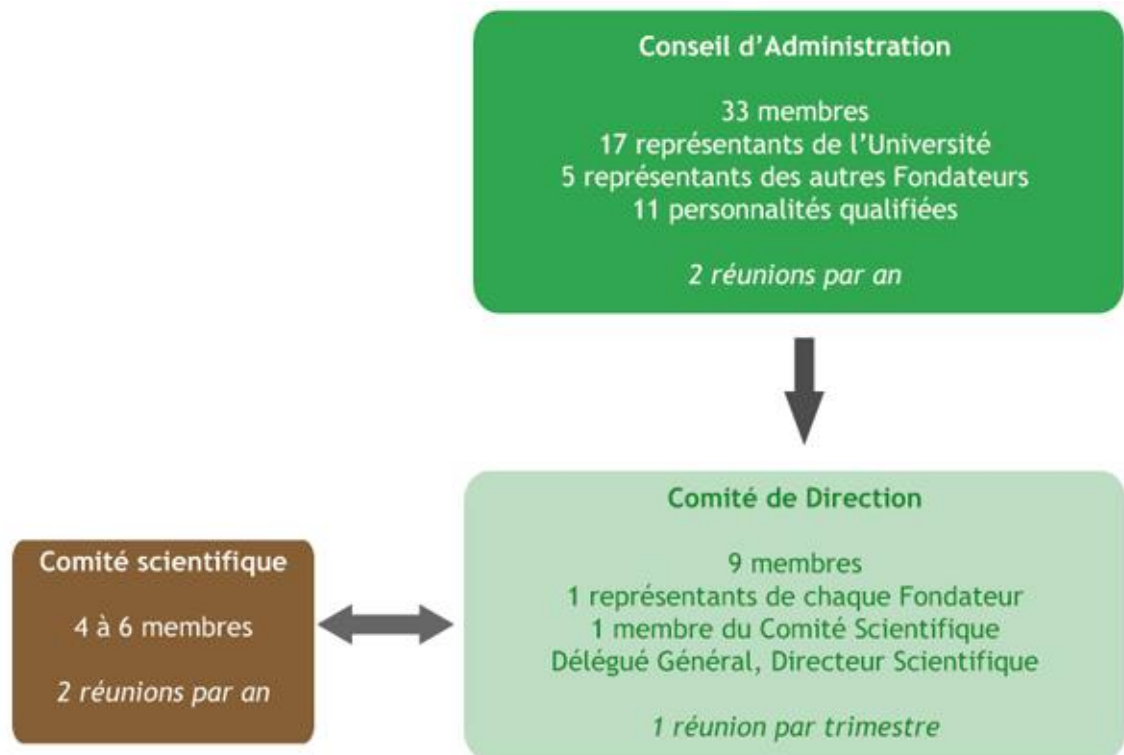


Figure 1 : organisation de la fondation

La fondation s'organise en plusieurs espaces : salles de cours, laboratoires, bureaux pour l'administration, un champ pour les expérimentations. Les interventions dépassent parfois l'enceinte du laboratoire, sur les sites de Ford à Blanquefort et de la SNCF à Bordeaux.

Mon stage s'est déroulé au sein de l'équipe de recherche appliquée pendant 12 semaines, et comportait analyses en laboratoire et sur le terrain.

L'organisation de la fondation est la suivante il y a :

- Le président M. Vincent AURIAT
- Le délégué générale M. Jean-Louis CRAVOS
- Le directeur scientifique M. Olivier ATTEIA
- La secrétaire comptable Mme. Sarah CHAHBOUB
- Le technicien M. Marian MOMTBRUN
- Le post-doctorant Grégory COHEN
- Les doctorants Florie JOUSSE, Estefania DEL CAMPO et Maximilien DELAFOULHOUZE

II) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Dans cette partie nous allons voir les différentes ondes de propagation au sein des matériaux et liquides. Puis par la suite nous allons voir les différents appareils de mesure utilisés pour obtenir la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

1) La propagation des ondes acoustiques

Il existe différents types d'ondes : les ondes P dit de compression et les ondes S de cisaillement.

a) Les ondes P

Les ondes P ou ondes primaires, aussi appelées aussi ondes de compression ou ondes longitudinales :

Le déplacement du sol qui accompagne leur passage se fait par dilatation et compression successives, parallèlement à la direction de propagation de l'onde. Ce sont les plus rapides, ce type d'onde ce propagent dans l'eau et dans les solides contrairement aux ondes S.

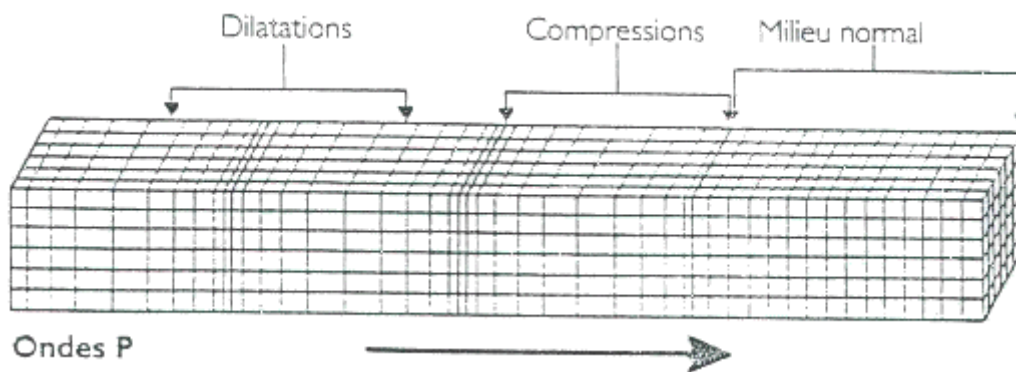


Figure 2 : propagation des ondes P

b) Les ondes S

Les ondes S ou ondes secondaires appelées aussi ondes de cisaillement ou ondes transversales. Ces ondes ne se propagent pas dans les milieux liquides.

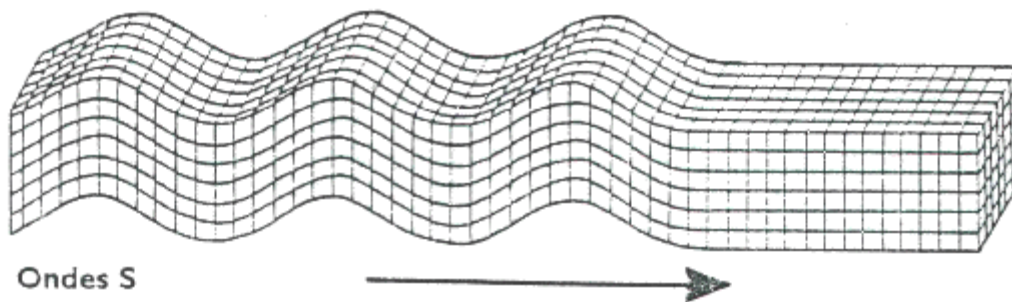


Figure 3 : propagation des ondes S

Un livre nous a permis d'avoir un ordre de grandeur, de la vitesse de propagation des ondes P et S dans divers milieux.

ORDRE DE GRANDEUR DES VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES P ET S
ET DES MASSES VOLUMIQUES DES ROCHES

Nature des terrains	Vitesse P (m/s)	Vitesse S (m/s)	Masse volumique (g/cm ³)	Masse volumique du cristal constitutif (g/cm ³)
Éboulis, terre végétale	300-700	100-300	1,7-2,4	—
Sables secs	400-1 200	100-500	1,5-1,7	Quartz 2,65
Sables humides	1 500-2 000	400-600	1,9-2,1	Quartz 2,65
Argiles saturées	1 100-2 500	200-800	2,0-2,4	—
Marnes	2 000-3 000	750-1 500	2,1-2,6	—
Série argilo-gréseuse saturée ...	1 500-2 200	500-750	2,1-2,4	—
Grès poreux et saturés	2 000-3 500	800-1 800	2,1-2,4	Quartz 2,65
Calcaires	3 500-6 000	2 000-3 300	2,4-2,7	Calcite 2,71
Craie	2 300-2 600	1 100-1 300	1,8-2,3	Calcite 2,71
Sel	4 500-5 500	2 500-3 100	2,1-2,3	Halite 2,1
Anhydrite	4 000-5 500	2 200-3 100	2,9-3	—
Dolomie	3 500-6 500	1 900-3 600	2,5-2,9	(Ca, Mg)CO ₃ 2,8-2,99
Granite	4 500-6 000	2 500-3 300	2,5-2,7	—
Basalte	5 000-6 000	2 800-3 400	2,7-3,1	—
Gneiss	4 400-5 200	2 700-3 200	2,5-2,7	—
Charbon	2 200-2 700	1 000-1 400	1,3-1,8	—
Eau	1 450-1 500	—	1	—
Glace	3 400-3 800	1 700-1 900	0,9	—
Huile	1 200-1 250	—	0,6-0,9	—

D'après LAVERGNE, communication personnelle.

Figure 4 : tableau récapitulatif des ondes P et S dans divers milieu

On peut ainsi à l'aide de la vitesse des ondes P et S déterminer la nature du sol étudié.

2) Descriptif de l'appareillage de mesure de vitesse du son

On utilise le montage suivant pour mesurer la vitesse du son :



Figure 5 : photo du montage sur colonne

On utilise un émetteur acoustique Benthowave BII-7535 (annexe 1 p°33) pour envoyer une onde acoustique dans le milieu que l'on désire étudier, et on reçoit le signal à l'aide d'un hydrophone Benthowave BII-7032 (annexe 2 p°33).

On alimente notre émetteur à l'aide d'un générateur basse fréquence GX-320 (annexe 3 p°34).

Il délivre une tension de 20Vcc (volt crête à crête). On envoie à l'aide de notre générateur basse fréquence (GBF) un créneau de 8kHz sur toute la bande fréquence de notre émetteur, ce qui signifie que le créneau a un temps d'impulsion de 8kHz soit 1.25ms. Notre émetteur émet un son allant de 20Hz à 8kHz.

On choisit une durée d'impulsion en effectuant plusieurs tests sur notre échantillon à tester, la durée de l'impulsion ne doit pas être trop grande car une impulsion a lieu en front ascendant et une deuxième en front descendant. Il faut aussi éviter que l'impulsion soit pas trop courte sinon le son émis par l'émetteur ne franchit pas la totalité de la colonne.

Il faut savoir que plus l'amplitude est grande plus l'intensité sonore est élevée, l'émetteur accepte une tension crête à crête de 560V soit 200Vrms. La tension « rms » est la tension efficace qui correspond à la tension maximale sur racine de 2.

Pour avoir un ordre de grandeur la tension en sortie du secteur est de 220Vrms soit une tension de 622V crête à crête.

Afin de pouvoir observer la tension délivrée par le générateur et observer le temps entre l'émission de ce signal et la réception du signal par le récepteur on branche le générateur sur la voie 1 de l'oscilloscope.

L'émetteur envoie un son omnidirectionnel soit dans toutes les directions, notre récepteur est lui aussi omnidirectionnel il reçoit le signal provenant de toutes les directions ainsi nous ne sommes pas contraints à travailler dans une seule direction.

Notre récepteur quant à lui est alimenté par une simple pile de 9V, afin de pouvoir observer le signal reçu par notre récepteur on branche ce dernier sur la voie 2 de l'oscilloscope et un un dernier câble BNC sur la sortie « TTL OUT » du GBF vers l'entrée « TRIGGER » de notre oscilloscope, ce branchement sert à synchroniser le générateur avec l'oscilloscope, on peut ainsi travailler en mode « INT » pour interne et « EXT » pour externe. Pour utiliser cette synchronisation entre générateur et oscilloscope on passe en mode « BURST » sur notre GBF. En mode interne le générateur délivre une impulsion toutes les secondes et l'oscilloscope met à jour cette impulsion. En mode externe on appuie sur « MODE (main trig) » le générateur envoie ainsi une seule impulsion.

Pour synchroniser l'oscilloscope avec le générateur on effectue les manipulations suivantes ;

- on appuie sur le bouton « TRIG MENU » → un menu s'affiche sur l'écran intitulé « TRIGGER »
- dans l'onglet « TYPE » on choisit « FRONT »
- dans l'onglet « SOURCE » on choisit « EXTERN »
- dans l'onglet « PENTE » on choisit l'image qui correspond à une pente ascendante
- puis enfin dans l'onglet « MODE » on choisit « NORMAL ».

Les manipulations pour sauvegarder les courbes sur une clé USB sont les suivantes ;

- on appuie sur le bouton « SAVE/RECALL » → un menu s'affiche sur l'écran intitulé « SAVE/REC »
- dans l'onglet « TYPE » on choisit « IMAGE »
- on insère maintenant la clé USB bien respecter cette étape, dans le cas contraire la clé USB ne sera pas reconnue
- on appuie sur « ENREGISTRER »
- on appuie sur « NV. FICHER »

- on tape le nom du fichier
- on appuie sur « CONFIRMER » le fichier est enregistré
- on appuie sur « PAGE SUIVANTE »
- et enfin sur « RETOURNER » pour revenir sur la page d'accueil .

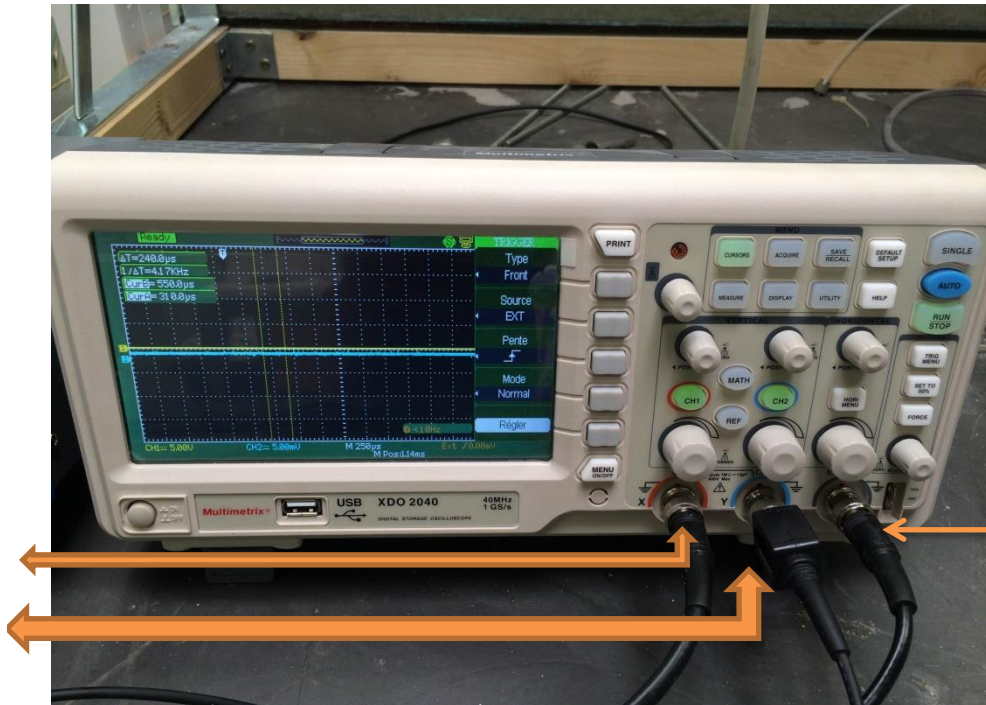
Tension créneau
Fréquence
Amplitude



Source « INT »
« EXT »
MODE « main
trig »

Figure 6 : photo du générateur GX-320

CH1 « générateur »
CH2 « récepteur »



EXT
« générateur »

Figure 7 : photo de l'oscilloscope Multimetrix XDO2040

Tous nos résultats sont obtenus à l'aide du montage précédent.

Néanmoins nous avons aussi utilisé un autre montage pour observer la cohérence de nos résultats.



Figure 8 : photo du montage Pundit Plus

Ce montage a plusieurs contraintes, d'une part le générateur envoie une fréquence fixe de 54kHz à l'émetteur. Cette impulsion reçue est transformé en onde acoustique de 54kHz donc dans le domaine de l'ultrason il est donc impossible d'entendre le son émis par l'émetteur.

Il faut savoir que l'atténuation d'une onde acoustique est en fonction de sa fréquence d'émission, plus la fréquence sera élevée et plus l'atténuation sera importante. Fonctionner avec de telles fréquences nous impose de travailler sur de courtes distances, par exemple pour ce montage la distance maximale entre émetteur et récepteur est d'environ 300mm dans le sable sec.



Figure 9 : photo de la colonne et du bouchon

Afin d'effectuer des expériences avec du sable, on élabore une colonne étanche.

Pour l'étanchéité de notre colonne on utilise une colle pour PVC rigide afin de coller le tube de diamètre supérieur, cela nous permet d'encastrer le support dédié au maintien de l'émetteur. On réalise un bouchon en caoutchouc afin d'obtenir un support complètement étanche et on colmate par la suite le contour du bouchon par du silicone.

3) Méthode de mesure

Dans cette partie nous allons voir le protocole de mesure des temps de propagation entre émetteur et récepteur. On utilise le montage émetteur-récepteur Benthowave. On émet un son dans toute la bande de fréquence de l'émetteur, l'émetteur et le récepteur sont espacés de 15cm (centimètre) dans notre colonne.

On sait que la vitesse du son dans l'eau est comprise entre 1450 et 1500m/s (mètre par seconde), et cet intervalle de valeur correspond à la vitesse de propagation des ondes P de compression. Comme nous l'avons vu précédemment les ondes S de cisaillement ne se propagent pas dans les liquides.

On envoie donc le signal et voici ce que l'on obtient sur notre oscilloscope ;

Temps mis par le signal sonore pour parcourir la distance émetteur-récepteur

Impulsion émit par le générateur

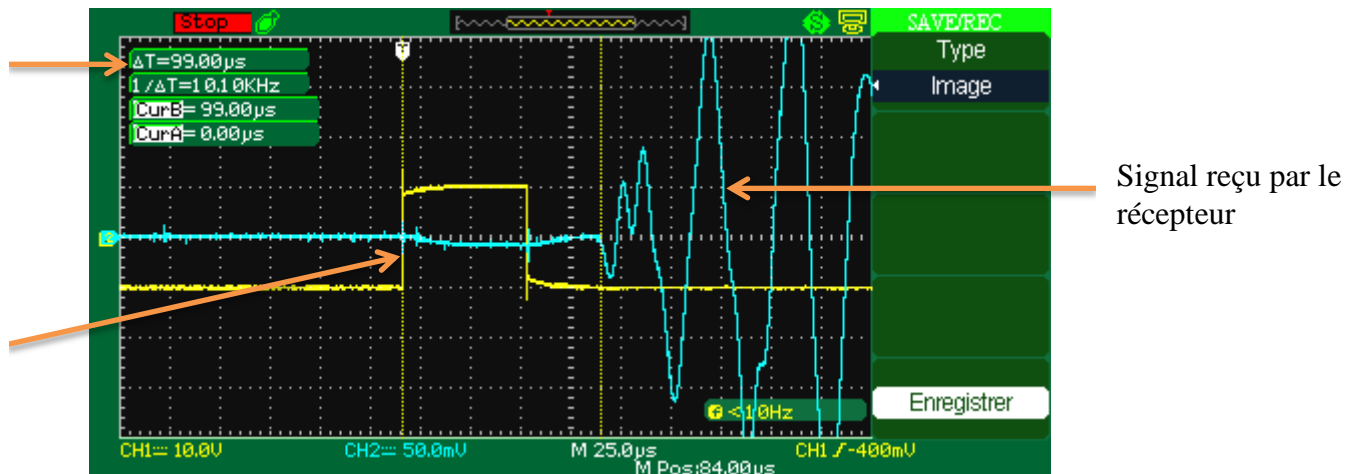


Figure 10 : Signal à l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes acoustiques dans l'eau

On a donc un temps de propagation des ondes acoustiques entre l'émetteur et le récepteur de $99\mu\text{s}$ (microseconde) et une distance de 150mm. On a donc une vitesse de propagations des ondes P dans l'eau de :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= \text{distance/temps} \\ &= 0.15/0.000099 \\ &= 1515 \text{ m/s} \end{aligned}$$

On mesure ensuite la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans l'huile. L'huile étant aussi un liquide on a seulement une propagation des ondes P, et on obtient sur l'oscilloscope un signal similaire à celui de l'eau :

Temps mis par le signal sonore pour parcourir la distance émetteur-récepteur

Impulsion émit par le générateur

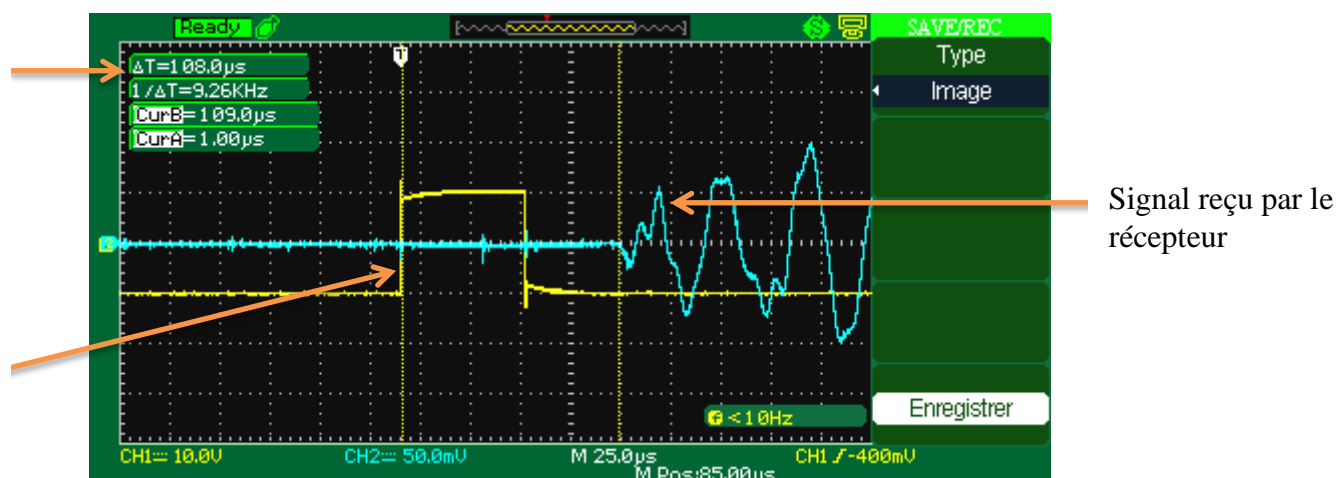


Figure 11 : signal à l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes acoustiques dans l'huile

On a donc un temps de propagation des ondes acoustiques entre l'émetteur et le récepteur de $108\mu\text{s}$ et une distance de 150mm on a donc une vitesse de propagation des ondes P de :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= \text{distance}/\text{temps} \\ &= 0.15/0.000108 \\ &= 1389 \text{ m/s} \end{aligned}$$

On remarque que la vitesse de l'huile est plus faible que la vitesse de l'eau, ces deux résultats vont nous permettre d'émettre des hypothèses pour la suite de nos expériences.

On effectue maintenant des tests dans le sable, il faut savoir qu'il existe plusieurs types de sables, elles ceux différencient par leurs compositions chimiques, leurs caractéristiques physiques types et leurs granulométrie (voir annexe).

Nous allons maintenant observer le signal issu de la propagation des ondes S dans le sable :

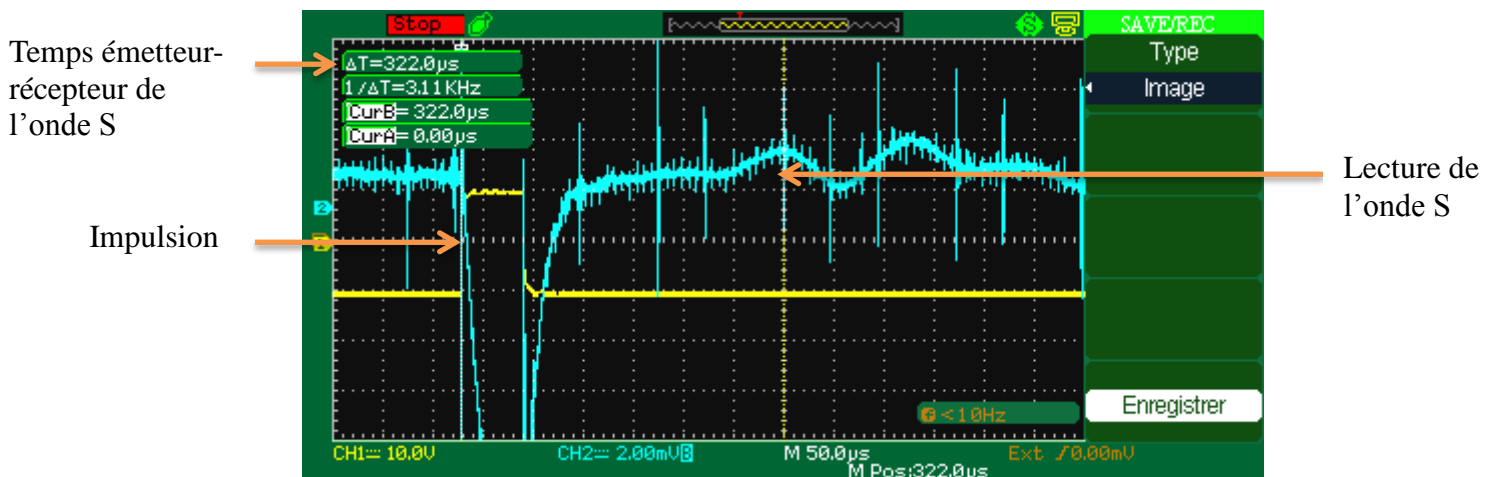


Figure 12 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes S dans le sable

Pour obtenir la valeur du temps mis par l'onde S pour parcourir la distance émetteur-récepteur la lecture graphique se fait de la manière suivante : on place le premier curseur sur le début de l'impulsion et le deuxième curseur sur le milieu de la première sinusoïde.

Dans ce cas nous avons un temps de propagation émetteur-récepteur de $322\mu\text{s}$ et une distance de 15cm , on obtient donc une vitesse pour l'onde S dans le sable de :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= \text{distance}/\text{temps} \\ &= 0.15/0.000322 \\ &= 466 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Nous allons maintenant observer le signal obtenu pour l'onde P dans le sable :

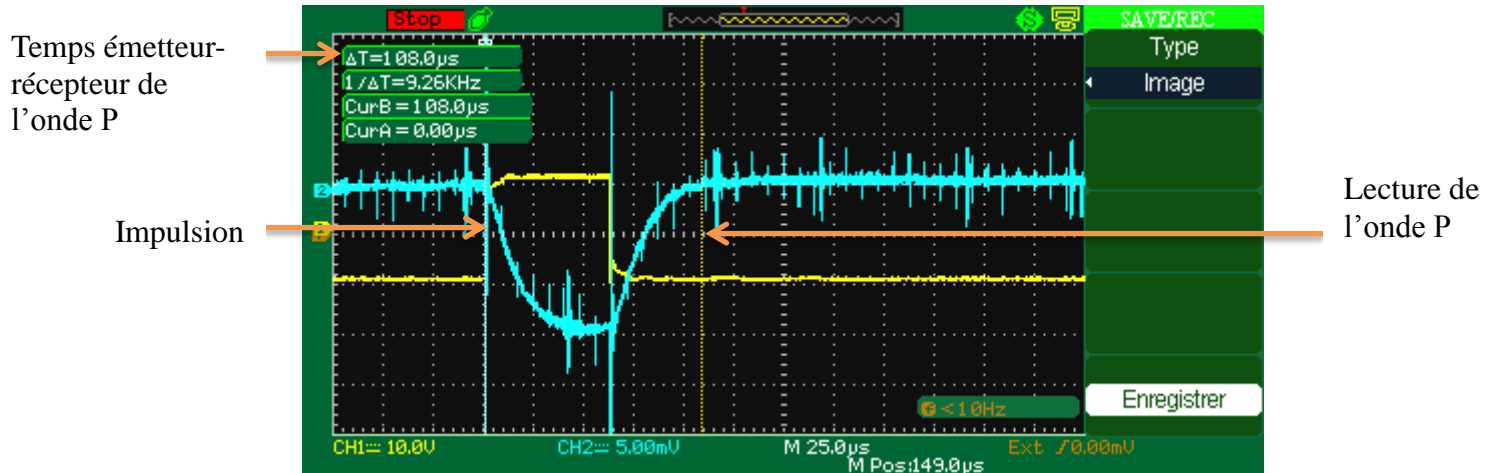


Figure 13 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes P dans le sable

Pour obtenir la valeur du temps mis par l'onde P pour parcourir la distance émetteur-récepteur la lecture graphique se fait de la manière suivante : on place le premier curseur sur le début de l'impulsion et le deuxième curseur sur la partie où le signal reçue débute sa stagnation jusqu'à la réception de l'onde S.

On obtient donc une vitesse des ondes S dans le sable de :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= \text{distance}/\text{temps} \\ &= 0,15/0,000108 \\ &= 1388 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Dans la suite de nos expériences nous allons utiliser un sable saturé, pour cela on effectue des calculs du volume poreux.

Dans un premier temps on calcule le volume de notre colonne, pour cela il nous faut le diamètre ainsi que la hauteur de notre colonne.

On mesure à l'aide d'un pied à coulisse le diamètre intérieur de notre tube en pvc de diamètre extérieur de 80mm. On obtient un diamètre intérieur de 74mm, et une hauteur de 180mm. On utilise un tube de longueur 180mm car notre récepteur sera plongé dans la colonne et la partie plongée sera de 20mm de longueur. La distance émetteur-récepteur sera donc de 150mm.

On utilise la formule suivante :

$$V = \pi * r^2 * h$$

$$\begin{aligned} V_{\text{colonnes}} &= \pi * (0.037)^2 * (0.18) \\ &= 7.7415 * 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

On calcule le volume du récepteur car ce dernier sera plongé dans la colonne.

$$V_{\text{récepteur}} = 1.5708 * 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{colonnes}} - V_{\text{récepteur}} = 7.5844 * 10^{-4} \text{ m}^3 = 7.5844 * 10^{-1} \text{ litre}$$

On nomme le dernier volume obtenu $V_{\text{colonnes1}}$.

On ajoute ensuite le sable dans la colonne, on pèse le sable et on utilise la formule suivante pour déterminer le volume de sable :

$$\begin{aligned} V_{\text{sables}} &= m/D && m=\text{masse et } D=\text{densité} \\ &= 1328/2.65 \\ &= 501.13 \text{ ml} \\ &= 5.0113 * 10^{-1} \text{ litre} \end{aligned}$$

Il faut savoir que la masse de sable change en fonction du sable utilisé. Pour la suite de nos expériences, avant la présentation des résultats obtenus, les différents volumes seront indiqués.

On calcule le volume poreux en effectuant la différence entre le volume de la colonne et le volume de sable.

$$V_{\text{colonnes1}} - V_{\text{sables}} = V_{\text{poreux}}$$

$$V_{\text{poreux}} = 0.25731 \text{ litre}$$

Pour une saturation en huile de 20% on fait ; $20\% * V_{\text{poreux}} = 0.051462 \text{ litre}$ soit 51ml.

On verse donc 51ml d'huile dans notre sable, et on complète avec 80% du volume poreux en eau, pour ainsi obtenir 100% de saturation.

L'huile joue le rôle de polluant, on utilise de l'huile de colza acheté en supermarché.

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

A l'aide des mesures effectuées précédemment, nous allons émettre des hypothèses avant d'effectuer des mesures. Les mesures seront réalisées sur différents sables et différents taux de saturation. Le montage utilisé pour la suite de nos mesures est l'émetteur-récepteur Benthowave.

1) Résultats expérimentaux relatifs aux différents sables

Au cours de cette partie, effectuer des tests sur différents types de sable afin d'observer leurs comportements à différents taux de saturation en huile.

On utilise tout d'abord le sable DU-32 (annexe 4 p°36) avec un volume poreux 295 ml pour effectuer des saturations en huile et en eau. La vitesse de propagation des ondes P dans l'huile est de 1389 m/s et 1516 m/s dans l'eau, tandis que le sable a une vitesse de propagation des ondes S compris entre 400-500 m/s et une vitesse des ondes P compris entre 1200-1500 m/s lorsqu'il est sec. On émet donc l'hypothèse que l'eau et l'huile auront comme effet d'augmenter la propagation des ondes acoustiques dans le sable. Mais la vitesse de l'huile étant plus faible que dans l'eau, on suppose aussi que l'augmentation de la saturation en huile entraînera une baisse de la célérité des ondes acoustiques.

On obtient donc les résultats suivants :

saturation en huile (%)	distance (m)	Temps onde P (s)	temps onde S (s)	vitesses onde P (m/s)	Vitesses onde S (m/s)
10	0,15	9,60E-05	4,50E-04	1563	333
20	0,15	9,60E-05	4,55E-04	1563	330
30	0,15	9,60E-05	4,65E-04	1563	323
40	0,15	9,60E-05	4,75E-04	1563	316
50	0,15	9,60E-05	4,80E-04	1563	313
60	0,15	9,60E-05	4,90E-04	1563	306
70	0,15	9,60E-05	4,95E-04	1563	303
80	0,15	9,60E-05	5,05E-04	1563	297
90	0,15	9,60E-05	5,10E-04	1563	294

Figure 14 : tableau des résultats dans le DU-32

On trace par la suite la courbe de vitesse en fonction de la saturation en huile ;

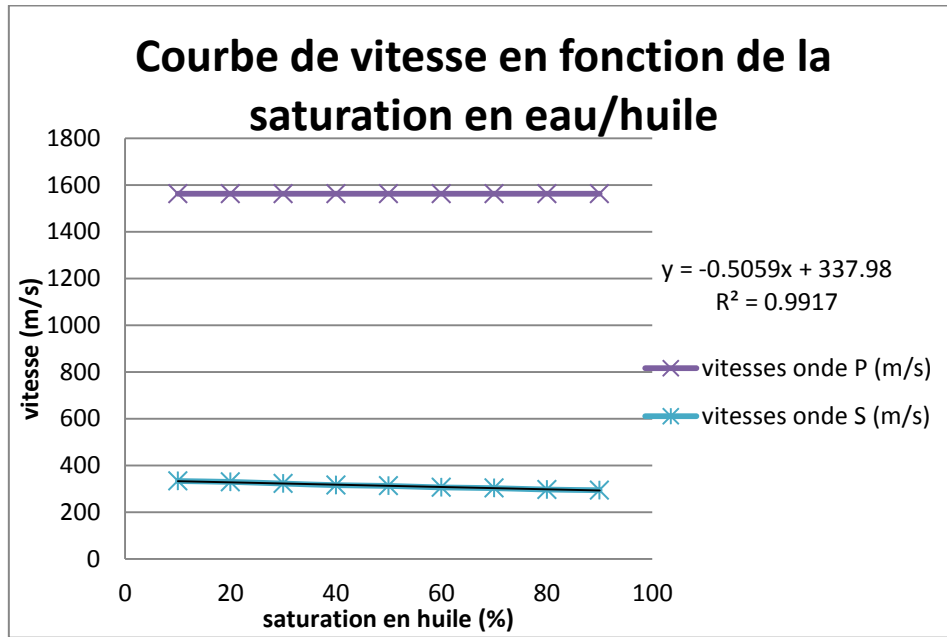


Figure 15 : courbe de vitesse en des ondes P et S dans le DU-32

On remarque que la vitesse de propagation des ondes P reste constante en fonction de la saturation en huile. En revanche on remarque une baisse de la vitesse des ondes S.

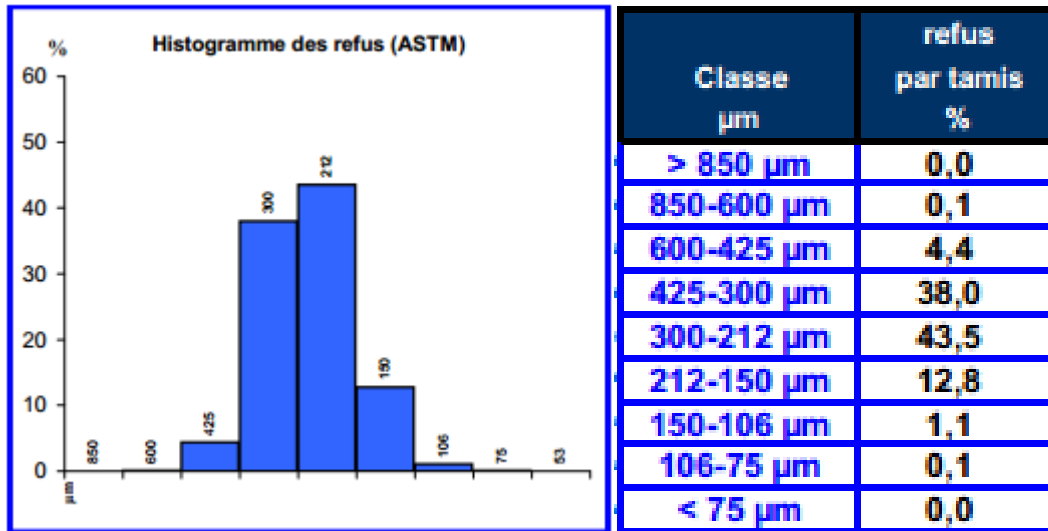


Figure 16 : histogramme des refus du DU-32

Le refus de tamis désigne la partie des grains retenue dans un tamis. Le refus cumulé représente tous les grains bloqués jusqu'au tamis considéré (les grains du tamis considérés plus les grains bloqués dans les tamis de mailles supérieures).

On remarque que le DU-32 est composé en grande majorité de grain de taille compris entre 425 et 212 μm .

On effectue ensuite des tests sur un sable différent on choisit le BR-37 (annexe 5 p°37) avec un volume poreux 320 ml et on obtient les courbes suivantes :

saturation en huile (%)	distance (m)	temps onde P (s)	temps onde S (s)	vitesse onde P (m/s)	vitesse onde S (m/s)
10	0,15	1,09E-04	3,22E-04	1376	466
20	0,15	1,09E-04	3,64E-04	1376	412
30	0,15	1,09E-04	4,06E-04	1376	369
40	0,15	1,09E-04	4,50E-04	1376	333
50	0,15	1,09E-04	4,85E-04	1376	309
60	0,15	1,09E-04	5,25E-04	1376	286
70	0,15	1,09E-04	5,40E-04	1376	278
80	0,15	1,09E-04	5,75E-04	1376	261
90	0,15	1,09E-04	6,00E-04	1376	250

Figure 17 : tableau des résultats dans le BR-37

On trace par la suite la courbe de vitesse en fonction de la saturation en huile :

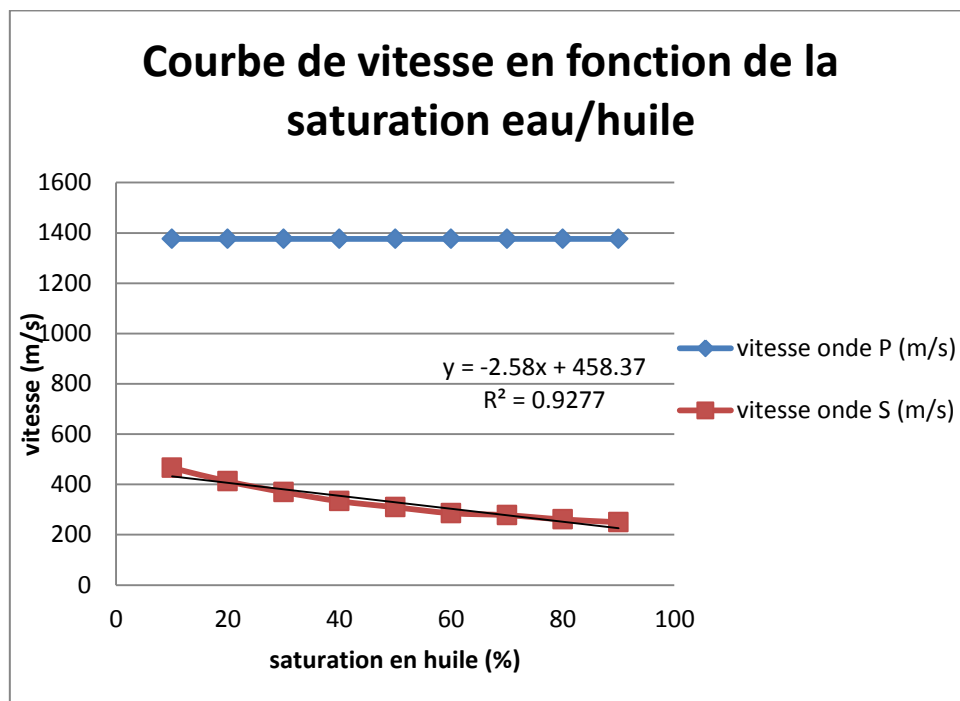


Figure 18 : courbe de vitesse des ondes P et S dans le BR-37

On remarque comme pour le sable précédent que la vitesse des ondes P ne varie pas en fonction de la saturation contrairement à la vitesse des ondes S. On remarque néanmoins une baisse de la propagation des ondes S plus importante pour le BR-37.

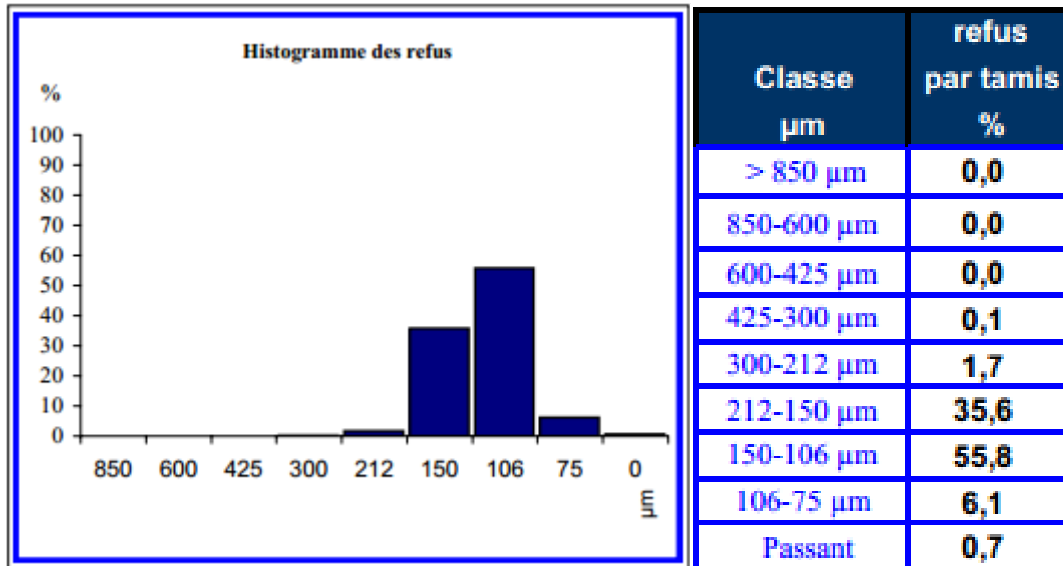


Figure 19 : histogramme des refus du BR-37

On remarque que le BR-37 est composé essentiellement de grain de taille compris entre 212 et 106 µm. Le BR-37 est donc un sable plus fin comparé au DU-32.

On effectue maintenant des tests sur un sable différent le MI 0.4/0.9 (annexe 6 p°38) avec un volume poreux de 273 ml et on obtient les résultats suivants :

saturation en huile (%)	distance (m)	temps onde P	temps onde S	vitesse onde P (m/s)	vitesse onde S (m/s)
10	0,15	9,20E-05	4,20E-04	1630	357
20	0,15	9,20E-05	4,60E-04	1630	326
30	0,15	9,20E-05	5,16E-04	1630	291
40	0,15	9,20E-05	5,48E-04	1630	274
50	0,15	9,20E-05	5,60E-04	1630	268
60	0,15	9,20E-05	5,85E-04	1630	256
70	0,15	9,20E-05	6,12E-04	1630	245
80	0,15	9,20E-05	6,34E-04	1630	237
90	0,15	9,20E-05	6,56E-04	1630	229

Figure 20 : tableau des résultats dans le MI 0.4/0.9

On trace ensuite la courbe de vitesse en fonction de la saturation en huile du MI 0.4/0.9 ;

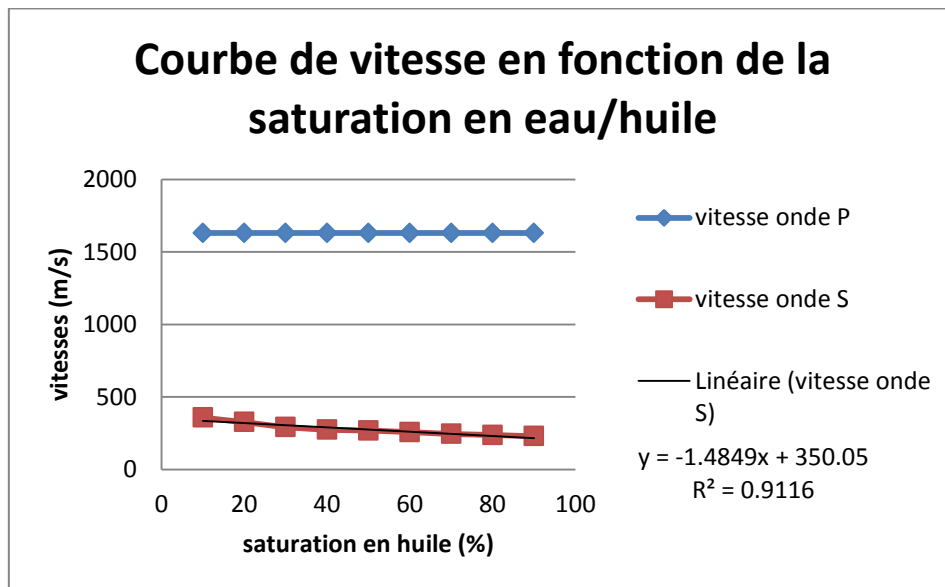


Figure 21 : courbe de vitesse des ondes P et S dans le MI 0.4/0.9

On remarque que comme précédemment la propagation des ondes P reste identique en fonction de la saturation en huile. En revanche on remarque une baisse de la célérité des ondes S, la baisse de la vitesse des ondes S est moins significative que pour le DU-32.

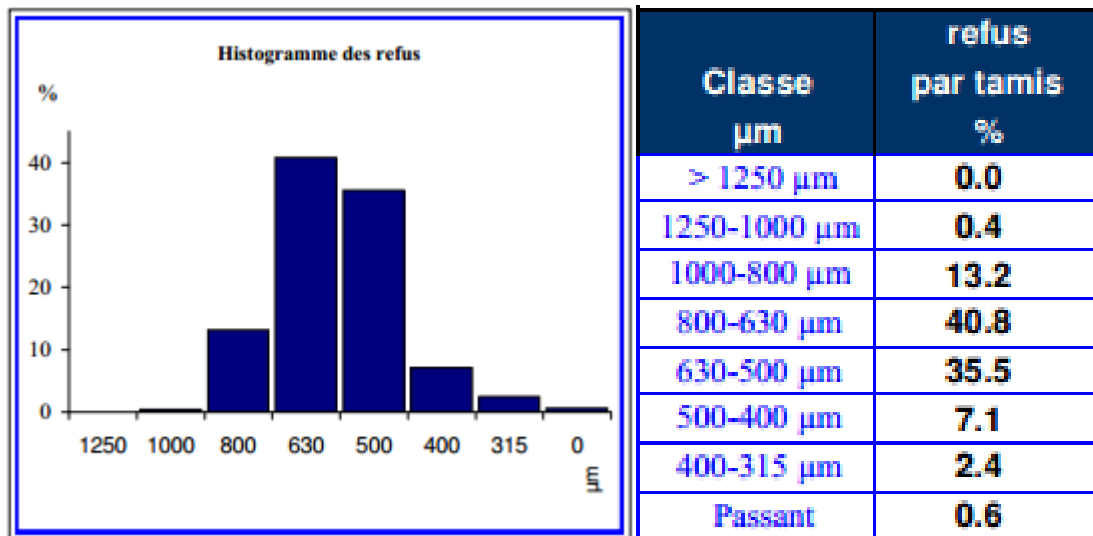


Figure 22 : histogramme des refus du MI 0.4/0.9

On remarque que le MI 0.4/0.9 est un sable composé majoritairement de grain de taille compris entre 800 et 500 µm. Le MI 0.4/0.9 est donc un sable composé de grain de diamètre supérieur aux deux autres types de sables utilisés.

Ainsi on peut établir un ordre en fonction de leurs tailles de grain, pour obtenir dans l'ordre croissant le BR-37, le DU-32 et le MI 0.4/0.9.

On regroupe toutes les vitesses des ondes P et S des différents sables dans un seul graphe. Afin de mieux observer les variations de vitesse et en déduire des propriétés associées aux vitesses de propagations des ondes ;

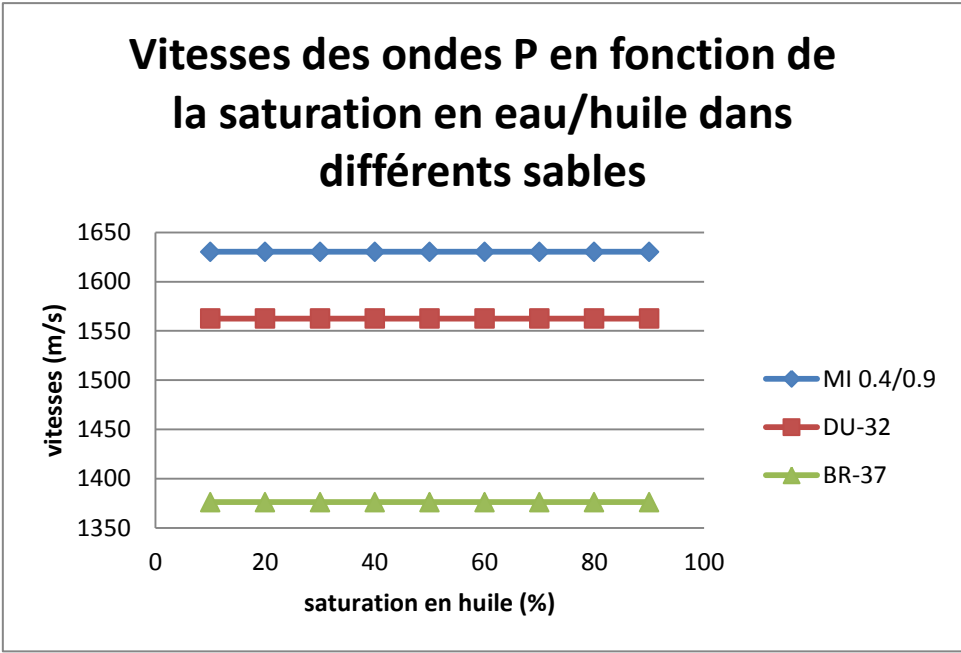


Figure 23 : courbe de vitesse des ondes P dans différents types de sables en fonction de la saturation en eau /huile

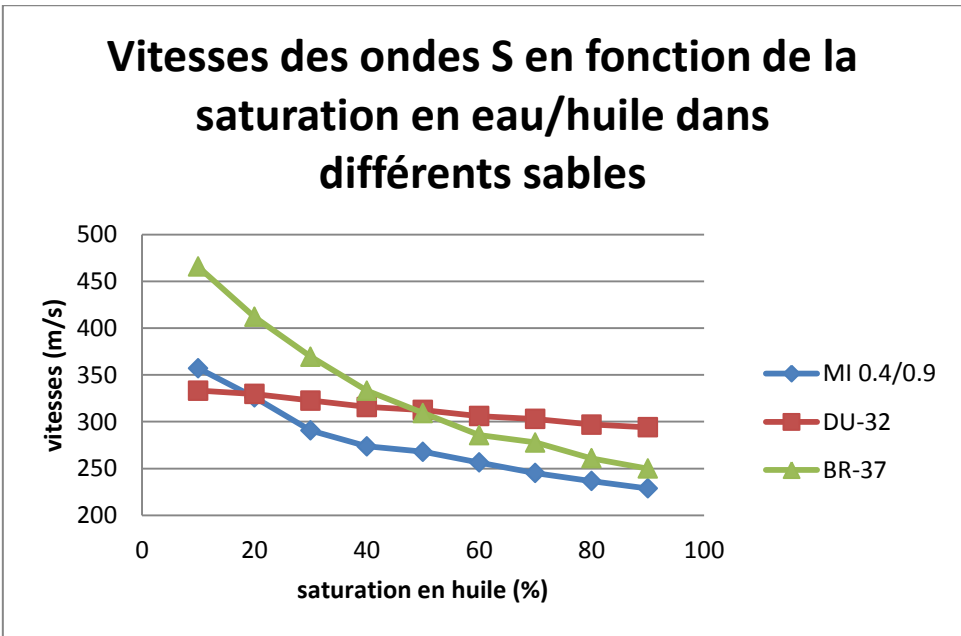


Figure 24 : courbe de vitesse des ondes S dans différents types de sables en fonction de la saturation en eau/huile

On observe que la vitesse des ondes P est plus importante pour le MI 0.4/0.9, vient ensuite le DU-32 et en dernière position le BR-37. On remarque que le MI 0.4/0.9 qui est le sable aux plus gros grains, possède la vitesse des ondes P la plus grande. On remarque aussi que le BR-37 sable ayant les grains de sables les plus petits possède la vitesse des ondes P la plus faible.

On conclut d'après nos résultats que lorsque la viscosité augmente on observe une diminution de vitesse des ondes S. Le sable possède une porosité plus importante lorsque ces grains sont de petite tailles. On observe que le marquage de la saturation augmente en fonction du volume poreux. C'est-à-dire que la saturation devient plus flagrante et cause une diminution de la vitesse plus importante aux différents types d'ondes.

On peut donc déterminer la taille des grains du sable étudié à l'aide de la vitesse de propagation des ondes P. Puis en fonction de la vitesse des ondes S déterminer le taux de saturation du sable en huile.

2) Résultats expérimentaux relatifs aux puits

On effectue ensuite des tests sur les puits déjà présents sur le champ de la fondation, le champ possède plusieurs puits espacés à des distances différentes. On effectue les tests sur les 4 puits présents le premier à une distance de 46cm, le deuxième à une distance de 89cm, le troisième à une distance de 146cm et le dernier est espacé de 193cm. Il y a aussi deux autres puits situés en dehors de l'axe des 4 puits. Ils sont situés à une distance de 238 et 248 du puits où est plongé l'émetteur. L'émetteur et le récepteur sont plongés à une profondeur de 5 mètres 50 car les crépines sont situées entre 5 mètres et 6 mètres. Les crépines correspondes à des fentes sur le tuyau afin d'être en contact avec le milieu environnant.



Figure 25 : montage émetteur-récepteur dans le champ

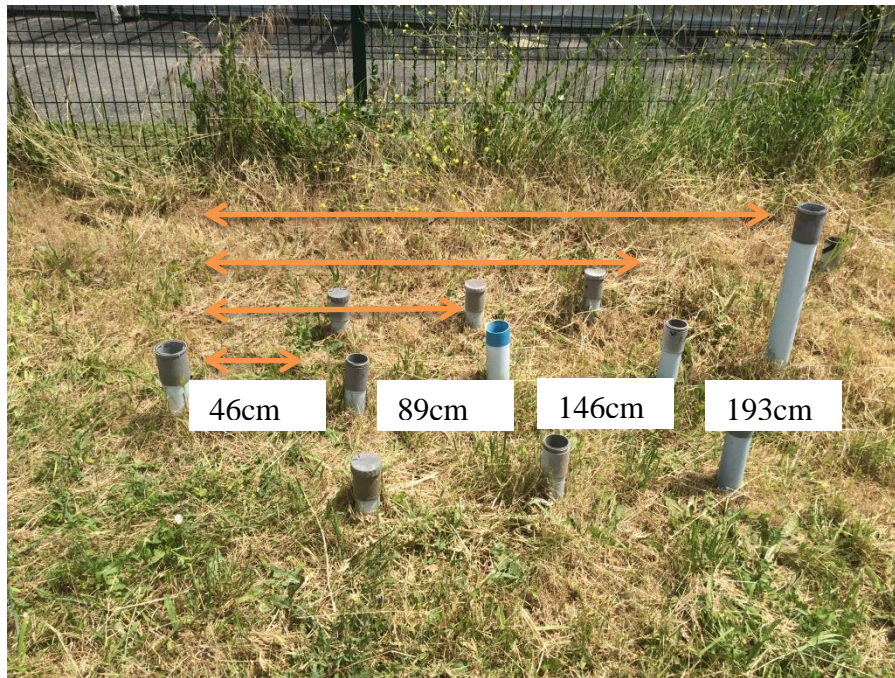


Figure 26 : distance entre les différents puits

On effectue les tests à l'aide de l'émetteur et du récepteur et on obtient les résultats suivants :

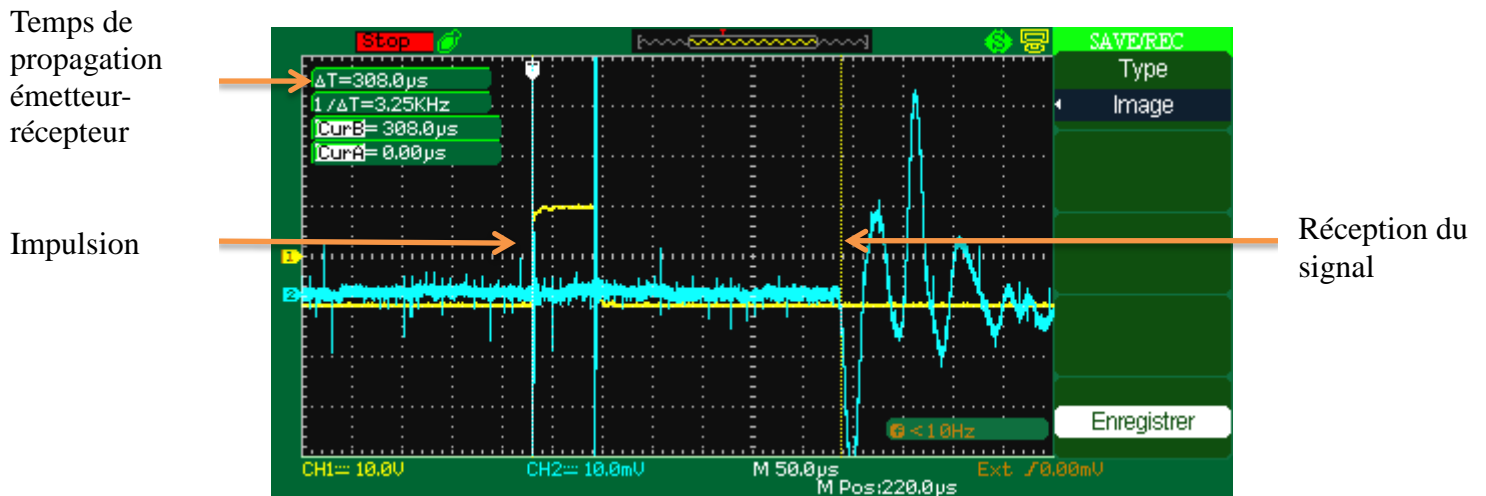


Figure 27 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à l'onde P dans les deux puits séparé d'une distance de 46cm

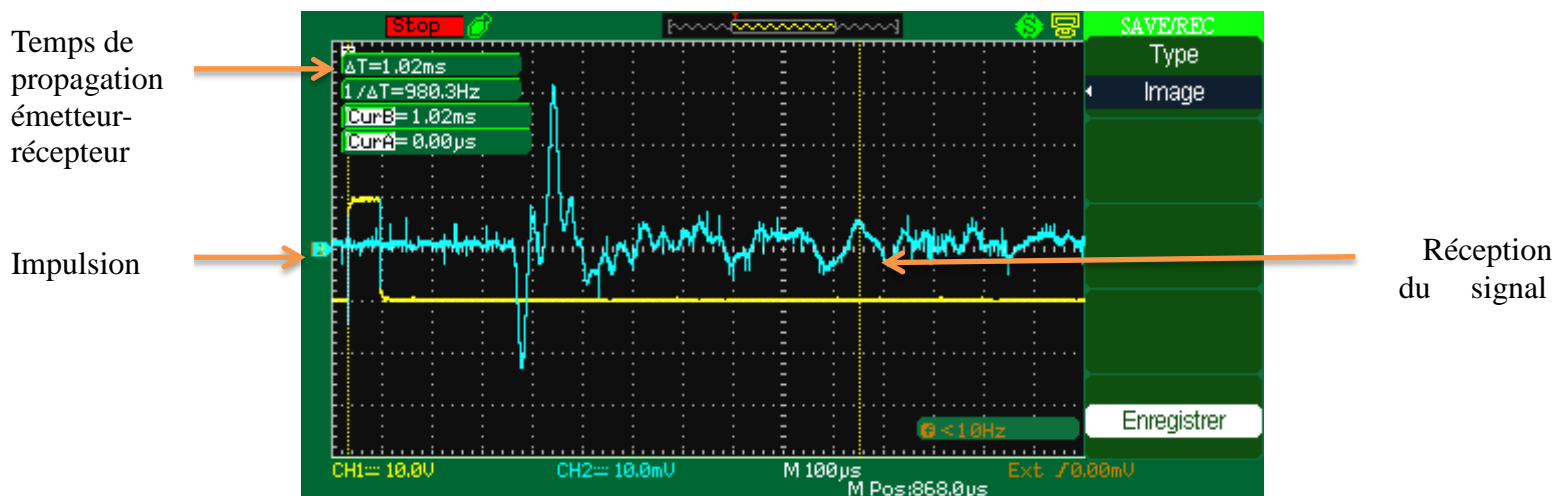


Figure 28 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à l'onde S dans les deux puits séparés d'une distance de 46cm

Il faut savoir que la mesure de l'onde S est approximative on effectue plusieurs tests afin de connaître la forme de l'onde S. On a du mal à différencier le bruit du signal reçu par le récepteur. Pour plus de précision on devrait effectuer l'amplification de la tension afin d'obtenir des courbes avec une tension plus grande afin de pouvoir différencier tous les types de signaux reçus.

Les résultats obtenus sur les autres puits sont regroupés dans le tableau suivant :

Distances (m)	Temps de l'onde P (μ s)	Vitesses de l'onde P (m/s)	Temps de l'onde S (μ s)	Vitesses de l'onde S (m/s)
0.46	308	1463	1020	451
0.89	536	1648	1140	781
1.46	804	1802	1450	1007
1.93	1170	1550	2310	809
2.38	1320	1789	2120	1123
2.48	1480	1676	2200	1127

Figure 29 : tableau récapitulatif des vitesses des ondes S et P dans les puits

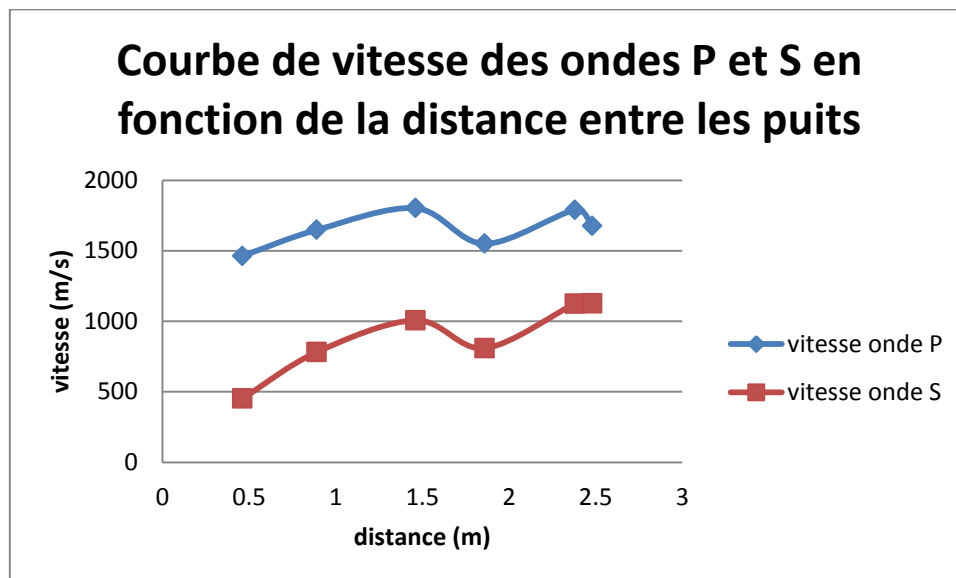


Figure 30 : courbe de vitesse des ondes P et S en fonction de la distance entre les puits

On sait au préalable que le sol présent sur le champ est du sable.

On remarque sur la courbe obtenue sur l'oscilloscope que le signal contient seulement des ondes de propagation de type P.

Le sol où l'on effectue les tests sont gorgé d'eau. À une profondeur de 3 mètres on atteint la nappe phréatique, le sol est donc saturé en eau. On observe que le sable adopte la vitesse de propagation du son dans l'eau. Le sable est littéralement négligé par la propagation des ondes acoustiques seules l'eau permet la propagation du son. L'image obtenue à l'aide de l'oscilloscope nous révèle clairement que seule l'onde P se propage, tout comme l'image obtenue dans l'eau ou l'huile.

Conclusion :

Analyse des résultats

Le montage acoustique nous a permis d'obtenir plusieurs informations concernant le milieu en question. Les ondes P nous ont permis de connaître la structure du sable ainsi que sa composition tandis que les ondes S la saturation en huile du milieu. À l'aide de ce montage nous allons pouvoir déterminer les différents taux de saturation des sites à notre disposition.

Les perspectives de travail

Les perspectives possibles pour ce stage sont nombreuses. Il faut tout d'abord amplifier la tension en sortie du GBF, ou acheter un émetteur capable de fonctionner en 622Vcc soit 220Vrms afin de l'alimenter directement depuis le secteur avec un transformateur à fréquence variable.

On peut créer un programme sur Labview afin d'acquérir les signaux directement sur ordinateur.

Il faudrait ensuite effectuer des tests supplémentaire avec des sables différents, effectuer une répétabilité sur les mesures effectuées. À l'aide des courbes étalons obtenues, aller directement sur les sites et comparer les valeurs, pour connaître la saturation des sols contaminés.

L'analyse du vécu

Au cours de mon stage j'ai appris l'analyse granulométrique et le calcul de volume poreux. Les compétences développées ont été nombreuses, j'ai réussi à synchroniser synchronisé un générateur avec un oscilloscope, mettre en place un protocole d'expérimentation, analyser les signaux reçus sur l'oscilloscope. J'ai aussi appris le fonctionnement des émetteur et récepteurs piézo-électriques et à concevoir des colonnes en PVC.

J'ai pu bénéficier d'une approche au travail différente en tant que stagiaire dans un lieu à la fois de recherche et de formation, où enseignants, enseignants-chercheurs, techniciens, doctorants, stagiaires et étudiants se côtoient. J'ai dû adapter ma communication à tous ces interlocuteurs et j'ai pu tisser des liens au-delà de l'enceinte du laboratoire.

Enfin, j'ai acquis une meilleure appréhension du travail de technicien dans un laboratoire, tant sur le plan théorique qu'analytique. Ces expériences variées et toutes ces connaissances m'ont permis de m'orienter vers une License Professionnelle en management de la mesure et du contrôle industriel avec l'option assurance qualité analytique, dans le cadre d'un projet en alternance au sein d'Innovasol afin de poursuivre les missions décrites dans ce rapport.

Table des illustrations

Figure 1 : organisation de la fondation	7
Figure 2 : propagation des ondes P	8
Figure 3 : propagation des ondes S	9
Figure 4 : tableau récapitulatif des ondes P et S dans divers milieu	9
Figure 5 : photo du montage sur colonne.....	10
Figure 6 : photo du générateur GX-320	12
Figure 7 : photo de l'oscilloscope Multimetrix XDO2040.....	12
Figure 8 : photo du montage Pundit Plus	13
Figure 9 : photo de la colonne et du bouchon	14
Figure 10 : Signal à l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes acoustiques dans l'eau	15
Figure 11 : signal à l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes acoustiques dans l'huile	15
Figure 12 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes S dans le sable	16
Figure 13 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à la propagation des ondes P dans le sable	17
Figure 14 : tableau des résultats dans le DU-32.....	19
Figure 15 : courbe de vitesse en des ondes P et S dans le DU-32.....	20
Figure 16 : histogramme des refus du DU-32.....	20
Figure 17 : tableau des résultats dans le BR-37	21
Figure 18 : courbe de vitesse des ondes P et S dans le BR-37	21
Figure 19 : histogramme des refus du BR-37	22
Figure 20 : tableau des résultats dans le MI 0.4/0.9.....	23
Figure 21 : courbe de vitesse des ondes P et S dans le MI 0.4/0.9	23
Figure 22 : histogramme des refus du MI 0.4/0.9	24
Figure 23 : courbe de vitesse des ondes P dans différents types de sables en fonction de la saturation en eau /huile	25
Figure 24 : courbe de vitesse des ondes S dans différents types de sables en fonction de la saturation en eau/huile	25
Figure 25 : montage émetteur-récepteur dans le champ	27
Figure 26 : distance entre les différents puits.....	27
Figure 27 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à l'onde P dans les deux puits séparé d'une distance de 46cm.....	28
Figure 28 : signal reçu par l'oscilloscope correspondant à l'onde S dans les deux puits séparés d'une distance de 46cm.....	28
Figure 29 : tableau récapitulatif des vitesses des ondes S et P dans les puits	29
Figure 30 : courbe de vitesse des ondes P et S en fonction de la distance entre les puits.....	29

Bibliographie / Sitographie

- (s.d.). Consulté le 05 14, sur http://junon.u-3mrs.fr/ms01w004/sismo-des-ecoles/public-html/seisgram/ondes_sismiques.htm
- (s.d.). Consulté le 05 14, sur techno-science: <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=1282>
- (s.d.). Consulté le 05 14, sur Benthowave: <http://www.benthowave.com/products/BII-7530lowfrequencytransducer.html>
- (s.d.). Consulté le 05 14, sur multimetrix:
http://www.multimetrix.fr/docs/NF/XDO2025_2040_NF_FR.pdf
- (s.d.). Consulté le 05 14, sur Sibelco: <http://www.sibelco.fr/>
- (s.d.). Consulté le 05 14, sur Innovasol: <http://www.innovasol.org/>
- ANDREOTTI, B. (s.d.). *Les milieux granulaires: Entre fluide et solide*. EDP sciences.
- NDIAYE, E. h. (2012). *Caractérisation thermophysique des biodiesels : vitesse du son, densité, compressibilité*. Pau.
- ZINSZNER, T. B. (s.d.). *Acoustique des milieux poreux*. TECHNIP.

Annexe

	BII-7531	BII-7532	BII-7533	BII-7534	BII-7535
BII-7530 Series					
Diffuse Sound Level: (dB μ Pa/V)	N/A	N/A	N/A	93 to 110	94 to 110
TVR (μ Pa/V@1m) at fr:	121.0	128.0	128.0	96.0 to 130.0	95.0 to 130.0
Resonant Frequencies:	2 to 6kHz	2 to 6kHz	2 to 6kHz	1.5 to 6kHz	0.5 to 6kHz
Usable Frequency:	100Hz to 8kHz	100Hz to 8kHz	100Hz to 8kHz	20Hz to 10kHz	20Hz to 10kHz
Maximum Drive Voltage:	560Vpp	560Vpp	560Vpp	560Vpp	560Vpp
Radiation Face:	Options: T1: Front & Rear T2: Bottom	Options: T1: Front & Rear T2: Bottom	Options: T1: Front & Rear T2: Bottom	Options: T1: Front & Rear T2: Bottom	Options: T1: Front & Rear T2: Bottom
Directivity:	T1: Omnidirectional T2: Hemispherical	T1: Omnidirectional T2: Hemispherical	T1: Omnidirectional T2: Hemispherical	T1: Omnidirectional T2: Hemispherical	T1: Omnidirectional T2: Hemispherical
Capacitance:	16.6 nF	50.0 nF	50.0 nF	14.6 nF	24.8 nF
Operating Depth:	\leq 50 m	\leq 50 m	\leq 150 m	\leq 30 m	\leq 5 m
Size:	Diameter Φ D=60mm Length=40mm	Diameter Φ D=114mm Length=40mm	Diameter Φ D=114mm Length=40mm	Diameter Φ D=90mm Length=40mm	Diameter Φ D=114mm Length=40mm
Weight in Air:	144 grams	620 grams	650 grams	330 grams	460 grams
Cable:	1. Wires 2. Shielded Two Conductor Cable				
Connector:	1. Two wire leads 2. Underwater Mateable Connector 3. MIL-5015 Style 4. Custom				
Mounting:	1. Default: Free Hanging (Dipping) 2. Thru-hole: Cut-out Hole: Φ D= 11.2 to 11.4mm, Thickness \leq 10 mm O-ring, flat washer and lock nut are included. Note: Radiation Face is bottom 3. End-face Mounting: 6 Equi-spaced M6x1 Thread O-ring, Split Lock Washer, 6 Screws (M6x1x16mm or 20mm) are included. 4. Front-face Mounting: 4 Equi-spaced holes for M6x1 Screws				
Operating Temperature:	-10 to +60°C				
Storage Temperature:	-40 to +60°C				

Annexe 1 : fiche technique émetteur Benthowave BII-7532

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
Suggested DC Supply:	+9VDC Battery, Marine Battery, Automobile Battery, Fixed DC Linear Power Supply, Not Included. DO NOT use variable power supply whose maximum supply voltage is higher than the above rated voltage. DO NOT use switching mode DC power supply.				
BII-7032 hydrophone	Customized:	Customized:	Customized:	Customized:	Customized:
Voltage Sensitivity: (dB re 1V/ μ Pa)	-198 to -138	-202 to -142	-207 to -147	-212 to -152	-155.5
Frequency Range:	1 Hz to 60 kHz	1 Hz to 140 kHz	1 Hz to 250 kHz	10 Hz to 350 kHz	10 Hz to 40 kHz
Acceleration Sensitivity: dB re μ Pa/(m/s ²)	104	107	110	105	< 40
Noise Density (RTI):	36 dB μ Pa/ \sqrt Hz	40 dB μ Pa/ \sqrt Hz	42 dB μ Pa/ \sqrt Hz	50 dB μ Pa/ \sqrt Hz	below Sea-state 0
Built-in Preamplifier:	BII-1001 Low Power BII-1002 low power BII-1005 Wideband BII-1006 low power BII-1007 1000m	BII-1001 Low Power BII-1002 low power BII-1005 Wideband BII-1006 low power BII-1007 1000m	BII-1001 Low Power BII-1002 low power BII-1005 Wideband BII-1006 low power BII-1007 1000m	BII-1005 Wideband BII-1006 low power	Yes
Custom Filter:	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Horizontal Directivity:	Omni @ 50 kHz	Omni @ 50 kHz	Omni @ 200 kHz	Omni @ 250 kHz	Omni @ 40 kHz
Vertical Directivity:	230° @ 25 kHz	240° @ 50 kHz	210° @ 200 kHz	200° @ 250 kHz	220° @ 20 kHz
Maximum Output:	10.9Vpp@+12VDC	10.9Vpp@+12VDC	10.9Vpp@+12VDC	10.9Vpp@+12VDC	10.9Vpp@+12VDC
Headphone Amplifier:	BII-5020 Order Separately	BII-5020 Order Separately	BII-5020 Order Separately	BII-5020 Order Separately	BII-5020 Order Separately
Supply Voltage:	+4.5 to +24VDC	+4.5 to +24VDC	+4.5 to +24VDC	+4.5 to +24VDC	+7.5 to +24VDC
Current (Quiescent):	BII-1001: 1.0 mA BII-1002: 0.24mA BII-1006: 0.6 mA BII-1007: 8 mA	BII-1001: 1.0 mA BII-1002: 0.24mA BII-1006: 0.6 mA BII-1007: 8 mA	BII-1001: 1.0 mA BII-1002: 0.24mA BII-1006: 0.6 mA BII-1007: 8 mA	BII-1006: 0.9 mA	12mA
Max. Operating Depth:	1. 300 m (default) 2. 950 m	1. 300 m (default) 2. 950 m	300 m	300 m	300 m
Weight:	100 grams	98 grams	96 grams	93 grams	350 grams
Size: (300m Depth)	Φ D x L (mm): 25.4 x 51	Φ D x L (mm): 20.4 x 51	Φ D x L (mm): 9.5 x 51	Φ D x L (mm): 8 x 51	Φ D x L (mm): 42 x 92
Size: (950m Depth)	Φ D x L (mm): 25.4 x 100	Φ D x L (mm): 19 x 100	N/A	N/A	N/A
Cable Length:	1. Default: 10m 2. Custom: up to 1000 m				

Annexe 2 : fiche technique récepteur Benthowave BII-7032

GX310 et GX320, Générateurs de fonctions de laboratoire

Caractéristiques techniques	GX310	GX320
INTERFACE HOMME-MACHINE		
Affichage	LCD (125 x 45 mm) – Intensité lumineuse réglable – Affichage de la fréquence sur 5 digits de 20mm	
Commandes de face avant	19 commandes à action direct (9 ajustables rétro-éclairées) – 1 touche Main Out On/Off – 1 roue codeuse numérique	
Réglage des paramètres du signal	En continu par l'encodeur, gammes automatiques en Fréquences et Niveau, sélection du digit d'incrément (F, P, N,...)	
Bornes de sortie BNC en face Avant	Sorties TTL & Sweep Out	
Bornes d'entrée BNC en face Avant	Sorties TTL, Sweep, Clock et Synchro	
Génération de signaux Continus	Entrée VCF In	
Entrées VCG, Gate, Clock et Synchro		
Fréquence		
Plage de Fréquence	De 0,001 Hz à 10,000 MHz (10 gammes)	De 0,001 Hz à 20,000 MHz (11 gammes)
Résolution / Précision	Affichage 5 digits – résolution de 1mHz à 1kHz suivant la gamme de fréquence ± 20 ppm pour F>10kHz, ± 30 ppm pour F<10kHz	
Dérive à long terme	± 5 ppm / an	
Coefficient de température	± 20 ppm / °C	
Amplitude		
Niveaux de tension	1mV à 20,0 Vcc circuit ouvert en 3 gammes automatiques – Affichage 3 digits Vpp ou Vrms – Résolution max 1mV	
Précision du niveau (Flatness)	<5% pour 1mHz< F <10MHz, et ± 0,5dB typique jusqu'à 20MHz (GX320) pour un niveau de 0,1Vcc à 20Vcc	
Offset Vdc	± 10 Vdc en circuit ouvert – précision ± 5% ± 5mV	
Impédance / Protection	50Ω ± 3% / Protection contre les court-circuits et des tensions externes jusqu'à 60Vdc ou 40Vac	
Forme des signaux		
Sinus	Distorsion < 0,05 % typique pour f < 50kHz, et harmoniques < -41 dBc pour 50kHz < f < 1MHz	
Triangle (fréquence max 2MHz)	Erreur de linéarité < 1% max à 200 kHz – Rapport cyclique 10-90% pour F <1kHz, et 30-70% pour F <10kHz	
Carré & « LOGIC »	Temps de montée < 10 ns (< 7 ns typ.) – Rapport cyclique 10-90% pour F <200kHz et 20-80% pour F <1MHz	
Sortie TTL	Temps de montée < 10 ns (< 5 ns typ.) – Charge max. admissible > 10 charges TTL	
Balayage en fréquence		
Modes	LIN (linéaire) ou LOG (logarithmique)	
Balayage interne « INT »	Mode « Dents de scie » ou « Triangle » – Excursion non limitée entre « F Start » & « F Stop » (256 pas) Temps de balayage réglable de 10 ms à 100 s Sortie du signal de balayage sur BNC « Sweep Out » – Niveau 3,5V env., impédance 10 kΩ env.	
Balayage externe « EXT »	Balayage par un signal < 15 kHz, d'amplitude ± 10 V – Impédance entrée VCF IN 10 kΩ env.	
Modulations (GX320 uniquement)		
Modulation AM Interne	Modulation par un signal sinus de fréquence 1 kHz – Taux de modulation 20 % ou 80 %	
Modulation AM Externe	Modulation par un signal < 5 kHz, d'amplitude ± 10 V pour modulation de 0 à 100% (Entrée VCG IN)	
Modulation FM Interne	Modulation par un signal sinus de fréquence 1 kHz – Excursion non limitée entre « F Start » & « F Stop »	
Modulation FM Externe	Modulation par un signal de fréquence < 15 kHz – Amplitude ± 10 V (Entrée VCG IN)	
Fonction SHIFT K (GX320 uniquement)		
FSK Interne	Commutation entre « F Start » & « F Stop » par un signal carré de fréquence 1 kHz	
FSK Externe	Commutation entre « F Start » & « F Stop » par un signal TTL de fréquence max. 1 MHz (Entrée VCG IN)	
PSK Interne	Commutation de phase par un signal carré de fréquence 1 kHz – réglable sur ± 180° (résolution 1°)	
PSK Externe	Commutation de phase par un signal TTL de fréquence <1 MHz (Entrée VCG IN) – réglable sur ± 180° (résolution 1°)	
Fonction Sawtooth (GX320 uniquement)		
BURST Interne	De 1 à 65535 impulsions – Période des trains d'impulsion de 10 ms à 100 s	
BURST Externe	De 1 à 65535 impulsions – Synchronisé/Période par un signal TTL de fréquence < 1MHz (Entrée VCG IN)	
Fonction Porte (GX320 uniquement)		
GATE Externe	Validation de la composante alternative de « Main Out » par un signal TTL de fréquence <2 MHz (Entrée GATE IN)	
Fonction Synchro (GX320 uniquement)		
Mise en cascade de plusieurs GX320	Fréquence maximum des signaux générés 100kHz – Réglage du déphasage sur ± 180° (résolution 1°)	
Fréquence/mètre Externe		
Gamme de mesure	5 Hz à 100 MHz	
Précision	± 0,05 % + 1 digit	
Sensibilité	50 mVrms pour F <30MHz, 60 mVrms pour 30MHz < F < 80MHz, 90mVrms au-delà	
Impédance d'entrée	1 MΩ, 22 pF env.	
Sécurité / Tension max. mesurable	CAT I, 300V / 300Vrms de 5 Hz à 5 kHz	
Spécifications générales		
Mémoires de configurations (GX320)	Sauvegarde/Rappel de 15 configurations complètes de l'instrument	
Interface de communication	Liaison « USB A/B » pour les versions programmables	
Alimentation secteur	230 V ±10 % (ou 115 V ±10 %) – 50/60 Hz – 20 VA max. – Cordon amovible	
Sécurité / CEM	Sécurité selon CEI 61010-1 (2001) – CEM selon EN 61326-1 (2004)	
Caractéristiques mécaniques	227 (L) x 130 (H) x 190 (P) – Poids 2,8 kg	
Garantie / Origine	3 ans – France	

Annexe 3 : fiche technique Metrix GX-320

DU 32 ASTM

Fiche Technique Type

Composition chimique type

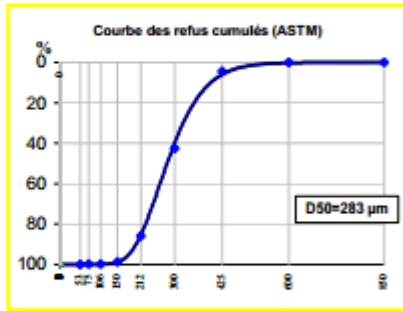
SiO ₂	98,5	%
Fe ₂ O ₃	0,045	%
Al ₂ O ₃	0,740	%
TiO ₂	0,019	%
CaO	0,020	%
K ₂ O	0,365	%
MgO	0,020	%
Na ₂ O	0,036	%

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,5 à 1,6
perte au feu (à 1000°C)	moy 0.2 %
résistance pyroscopique (SFC ISO R528) .	1750°C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

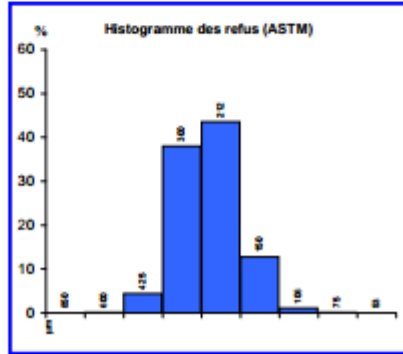
(% en masse - Valeurs indicatives)



TAMISAGE ASTM

ouverture des mailles µm	refus cumulés %	Classe µm	refus par tamis %
> 850 µm	0,0	> 850 µm	0,0
> 600 µm	0,1	850-600 µm	0,1
> 425 µm	4,5	600-425 µm	4,4
> 300 µm	42,5	425-300 µm	38,0
> 212 µm	86,0	300-212 µm	43,5
> 150 µm	98,8	212-150 µm	12,8
> 106 µm	99,9	150-106 µm	1,1
> 75 µm	100,0	106-75 µm	0,1
Passant	100,0	< 75 µm	0,0

AFA : # 48.5



RM 1 20144

Annexe 4 : fiche technique DU-32

BR37

Fiche Technique Type

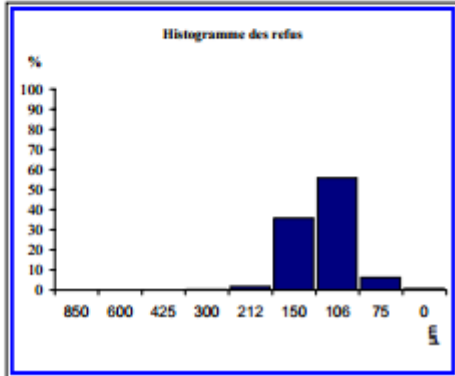
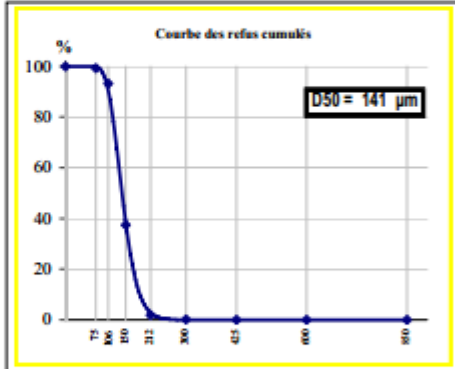
Composition chimique type

SiO ₂sup. à	97,32 %
Fe ₂ O ₃ moy. à	0,043 %
Al ₂ O ₃ moy. à	1,431 %
TiO ₂ moy. à	0,103 %
CaO moy. à	0,012 %
K ₂ O moy. à	1,094 %

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,5
surface spécifique ("G F")	NC
coefficient d'angulosité ("G F")	1,1
perte au feu (à 1000°C)	maxi 0.16%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528) ..	1750 °C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE (% en masse - Valeurs indicatives)



TAMISAGE ASTM E.11/70

ouverture des mailles µm	refus cumulés %
> 850 µm	0,0
> 600 µm	0,0
> 425 µm	0,0
> 300 µm	0,1
> 212 µm	1,8
> 150 µm	37,4
> 106 µm	93,2
> 75 µm	99,3
> 0 µm	100,0
AFA =	91,5

CORRESPONDANCE Série R20 ISO 565

ouverture des mailles µm	refus cumulés %
> 2000 µm	0,0
> 1400 µm	0,0
> 1000 µm	0,0
> 630 µm	0,0
> 500 µm	0,0
> 315 µm	0,0
> 250 µm	0,4
> 180 µm	12,4
> 125 µm	70,8
> 63 µm	100,0
passé	0,0

Classe µm	refus par tamis %
> 850 µm	0,0
850-600 µm	0,0
600-425 µm	0,0
425-300 µm	0,1
300-212 µm	1,7
212-150 µm	35,6
150-106 µm	55,8
106-75 µm	6,1
Passant	0,7

Classe µm	refus par tamis %
> 2000 µm	0,0
2000-1400µm	0,0
1400-1000µm	0,0
1000 - 630µm	0,0
630 - 500 µm	0,0
500-315 µm	0,0
315 - 250 µm	0,4
250 - 180 µm	12,0
180 - 125 µm	58,4
125 - 63 µm	29,2
< 63 µm	0,0

Annexe 5 : fiche technique BR-37

MI 0,4/0,9

Fiche Technique Type

Composition chimique type		Caractéristiques physiques types	
SiO ₂	99,1 %	densité réelle (Pycnomètre)	2,65
Fe ₂ O ₃	0,023 %	dureté (Mohs)	7
Al ₂ O ₃	0,526 %	pH	# 7
TiO ₂	0,021 %	densité apparente sable sec ("Prolabo") ..	1,6
CaO	0,006 %	perte au feu (à 1000°C)	Maxi 0,20%
K ₂ O	0,163 %	résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C
		T.E.N.	0,49 mm
		C.U.	1,4

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE
(% en masse - Valeurs indicatives)

Courbe des refus cumulés

TAMISAGE AFNOR X.11-507	
ouverture des mailles µm	refus cumulé %
> 1250 µm	0,0
> 1000 µm	0,4
> 800 µm	13,6
> 630 µm	54,3
> 500 µm	89,9
> 400 µm	96,9
> 315 µm	99,4
> 0 µm	100

TAMISAGE AFNOR X.11-507	
Classe µm	refus par tamis %
> 1250 µm	0,0
1250-1000 µm	0,4
1000-800 µm	13,2
800-630 µm	40,8
630-500 µm	35,5
500-400 µm	7,1
400-315 µm	2,4
Passant	0,6

Histogramme des refus

Annexe 6 : fiche technique MI 0,4/0,9

ANNEXE 2.6b

Rapport de stage de Licence
Professionnelle

Sismique en milieu poreux

Kadir Senvardar

Juillet 2015

N° D'ORDRE : 201524

ANNÉE 2014-2015

MÉMOIRE

présenté à

l'IUT de BORDEAUX

pour obtenir la

LICENCE PROFESSIONNELLE
« GESTION DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE »
option « Management de la Mesure et du Contrôle Industriel »

préparée dans le cadre du

Département Mesures Physiques

par

Kadir SENVARDAR

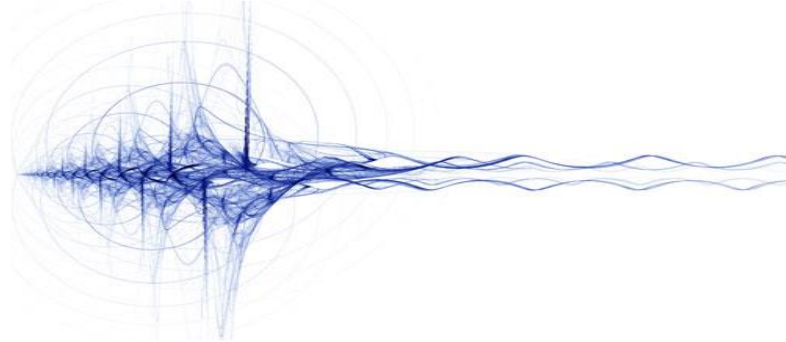
SISMIQUE EN MILIEUX POREUX

soutenu le 08 juillet 2015

Jury :

Mme. DEVIER
Mme. PAYAN
M. ATTEIA
M. MOMTBRUN

Présidente
Rapporteuse
Examineur
Examineur



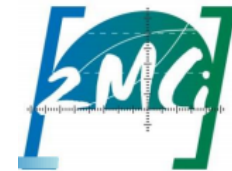
SISMIQUE EN MILIEUX POREUX



**Fondation Partenariale
Innovasol**
1 allée Fernand Daguin
33607 Pessac CEDEX FRANCE
05 57 12 10 03

Maître de stage
M. Olivier ATTEIA

Encadrant
M. Marian MOMTBRUN



**Licence Professionnelle
2MCI**
15 Rue Naudet –CS 10207
33175 Gradignan CEDEX
05 56 84 57 78

Rapportrice
Mme. Sandrine PAYAN

Présidente
Mme. Marie-Hélène DEVIER

Année 2014-2015

SOMMAIRE

Remerciements.....	3
Résumé / Abstract.....	4
Introduction.....	5
I) ANALYSE DE PROJET.....	6
1) <i>Présentation de l'entreprise</i>	6
2) <i>Présentation générale du projet</i>	8
3) <i>Gestion de projet</i>	9
II) TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	13
1) <i>La propagation des ondes sismiques</i>	13
a) Les ondes P	13
b) Les ondes S	14
2) <i>Notions de saturation d'un milieu et méthode de pollution du sable étudié</i>	14
3) <i>Développement de la manipulation en laboratoire</i>	15
III) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	20
1) <i>Résultats expérimentaux relatifs aux différents taux de saturation en huile</i>	20
2) <i>Comparaison à la littérature et tests complémentaires</i>	23
IV) ETUDE SUR TERRAIN.....	28
1) <i>Introduction du système terrain</i>	28
2) <i>Développement et fonctionnement du système terrain</i>	29
V) BILAN DU PROJET.....	32
1) <i>Les objectifs atteints</i>	32
2) <i>Les problèmes rencontrés</i>	32
3) <i>Les objectifs restants</i>	33
Conclusion.....	34
Table des figures.....	35
Bibliographie / Sitographie.....	36
ANNEXE.....	37

Remerciements

Ce stage a été réalisé au Laboratoire de la fondation Innovasol, qui est dirigée par le directeur scientifique et professeur à l'ENSEGID M. Olivier ATTEIA. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour m'avoir accepté et avoir mis à ma disposition les moyens scientifiques et matériels nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier le technicien M. Marian MOMTBRUN qui m'a aidé pour toutes les réalisations techniques durant mon alternance.

Je remercie M. Théo ARRAMON stagiaire de deuxième année de D.U.T. Mesures Physiques, qui a su très bien s'intégrer au projet. Je tiens à le féliciter pour son investissement, ses prises de décision ainsi que le travail accompli.

Mes reconnaissances vont également à M. Serge GALAUP, M. Oliver LEROUX et Mme. Myriam SCHMUTZ pour m'avoir donné des conseils ainsi que du matériel primordial dans la réalisation de mes travaux.

Un grand merci à mes collègues de travail pour leurs aides et leurs bonnes humeurs quotidiennes Mme. Florie JOUSSE, Mme. Sarah CHAHBOUB, M. Pierre AMBLARD M. Jordan PAYEN et Mme. Carolina FERNANDEZ.

Je souhaite également que Mme. Sandrine PAYAN trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour la facilité avec laquelle les entretiens se sont organisés.

Résumé / Abstract

L'Homme s'est rendu compte après l'industrialisation de l'impact causé par la modernisation et le développement de la société sur l'écosystème. Les erreurs commises par le passé avec une pollution excessive veulent être effacées. Mais les moyens techniques et les avancées technologiques restent insuffisants. C'est pourquoi Innovasol travaille dans la recherche de solution dans le but de développer des techniques de diagnostic et de dépollution des sols innovantes. Un diagnostic permettant de connaître le taux d'hydrocarbure dans le sol, par l'utilisation d'une méthode non destructive, reflète l'innovation de cette méthode. La mesure est fondée sur l'étude de la vitesse de propagation des ondes mécaniques dans le milieu. Pour la mise en place de cette méthode des études en laboratoire ont été effectuées pour obtenir des courbes de référence. Par la suite les mesures obtenues sur terrain seront comparées aux courbes de référence pour déterminer le taux de polluant infiltré dans le sol.

After industrialization, man realized the impact of society modernization and development on ecosystem. Mistakes made in the past of an excessive pollution, want to be deleted. But technical means and technological progress remain insufficient. In this way, the foundation Innovasol works about the research of solutions to develop new technics of diagnostic and depollution of soil. A diagnostic, allowing to know soil content of hydrocarbons by the use of non-destructive technic, reflects the innovation of this technics. The measurement is based on the study of mechanical wave velocity propagation on the soil. To implement this method, study in laboratory was realized to determine reference curves. Then, measurements obtained on site, will be compared at reference curves to determine the rate of pollutant leached into the soil.

Introduction

Mon projet d'alternance s'est déroulé au sein de la fondation partenariale Innovasol basée dans les locaux de l'E.N.S.E.G.I.D. (École nationale supérieure en environnement, géoressources et ingénierie du développement durable) à Pessac. Innovasol travaille dans la recherche de système de mesure et de dépollution.

Mon objectif est d'élaborer un système permettant de déterminer le taux d'hydrocarbure présent sur un site contaminé. A cet effet le paramètre étudié sera la vitesse de propagation des ondes mécaniques. Pour cela notre projet sera jalonné d'étude en laboratoire pour observer le comportement des ondes mécaniques dans un sable pollué. Il sera nécessaire de mettre en place des courbes de référence de la vitesse en fonction de la teneur en hydrocarbure dans le milieu étudié. Ce système innovant en la matière permettra d'effectuer un diagnostic à l'aide d'une méthode non destructive et peu onéreuse pour le client.

En premier lieu nous présenterons le contexte pour ensuite effectuer différentes analyses dans le but de cibler les tâches nécessaires à la réalisation du système.

Par la suite nous listerons les études menées en laboratoire suivi de l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus.

S'en suivra la conception et le développement d'un système utilisable sur le terrain.

Enfin nous effectuerons un bilan du projet.

I) ANALYSE DE PROJET

Nous allons au cours de cette partie présenter l'entreprise dans laquelle se déroulent mon alternance et le contexte du projet qui m'a été confié. Pour finir nous allons effectuer une étude du projet afin de connaître les besoins des clients et de l'entreprise.

1) *Présentation de l'entreprise*

La fondation partenariale Innovasol a été créée le 2 décembre 2010. Les membres fondateurs de la fondation sont l'Université Bordeaux 3, le conseil régional d'Aquitaine, Total, SNCF, EDF et GDF Suez. La fondation fonctionne en partenariat avec l'Université Bordeaux 1, l'A.D.E.M.E. (agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), ~~l'A.N.R. (agence nationale de la recherche)~~ et l'APESA (centre technologique en environnement et maîtrise des risques). Innovasol travaille dans la gestion de sites et sols pollués, elle sert de médiateur entre le monde de la recherche et l'industrie dans le but de trouver des moyens dédiés à la dépollution. ~~La fondation va passer sous forme d'association en novembre 2015 car la durée de vie maximale d'une fondation est de 5 ans.~~

Les projets actuellement en développement au sein de la fondation Innovasol sont :

- Développement d'un échangeur air/eau
- Développement d'un préleveur ciblé
- Validation sur site d'un suivi de nappe avec 2 sondes piézométriques
- Test d'efficacité de différents traitements en milieu hétérogène en 3 dimensions
- Mesure d'un taux de pollution en huile par mesure de vitesse d'ondes sismiques
- Sélection de tensioactifs pour la génération de mousse en milieu poreux

La fondation est composée de trois groupes, il y a tout d'abord le Conseil d'administration, le Comité de direction et enfin le comité scientifique.



Figure 1 : Organisation de la fondation

Mon alternance s'est déroulée au sein de l'équipe de recherche, et comportait des analyses en laboratoire et sur le terrain.

L'organisation de la fondation est la suivante il y a :

- Le président M. Vincent AURIAT
- Le délégué générale M. Jean-Louis CRABOS
- Le directeur scientifique M. Olivier ATTEIA
- La doctorante Mme. Florie JOUSSE
- L'ingénieur M. Florian CAZALS
- Le technicien M. Marian MOMTBRUN
- La secrétaire comptable Mme. Sarah CHAHBOUB

2) Présentation générale du projet














Le but de ce projet est de déterminer le taux de pollution présent dans le sol à partir des mesures de vitesse effectuées dans le milieu, dans le but d'appliquer une méthode de dépollution adaptée au site. Pour cela on élaborera dans un premier temps des tests en laboratoire à partir de sable contaminé en huile de colza pour simuler un polluant infiltré dans le sol. Nous effectuerons des courbes de référence mettant en jeu la vitesse de propagation des ondes mécaniques en fonction de la quantité en huile présent dans le sable.

Enfin nous développerons un système nous permettant de mesurer la vitesse de propagation des ondes sur site. Les valeurs obtenues seront comparées aux courbes de référence afin de remonter au taux de polluant présent dans le sol.

A ce jour aucune étude ne porte sur le comportement de la vitesse de propagation des ondes dans un milieu contaminé en polluant. Ce système sera ~~révolutionnaire et~~ innovant dans le diagnostic des sites et sols pollués. C'est un procédé non destructif et facile à mettre en œuvre. Les industrielles désirant dépolluer leurs sites effectuerons des économies considérable. En effet cette méthode permet d'avoir une approche précise sur le taux de pollution des sites contaminés. Le système permettra à la fondation de réaliser des prestations aux clients désirants connaître la teneur en polluant de leurs sites

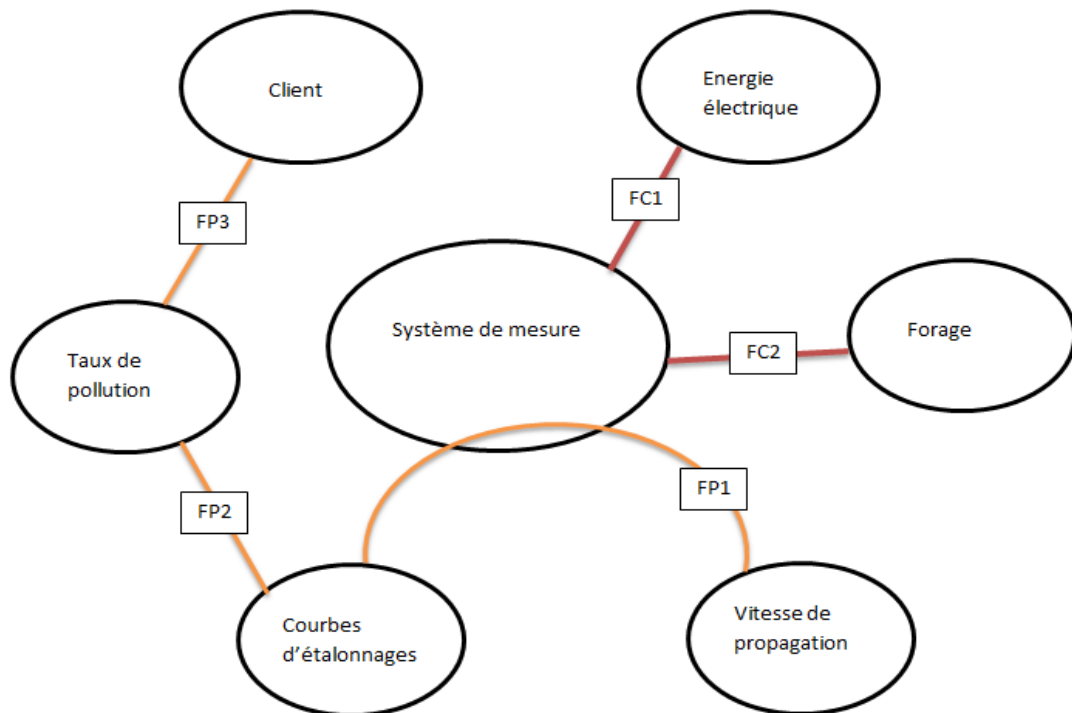
3) Gestion de projet

Nous allons observer à l'aide d'une matrice SWOT un diagnostic des causes internes spécifiques au domaine stratégique en identifiant les forces et faiblesses de notre projet. Par la suite sera effectué un diagnostic des causes externes en identifiant les opportunités et menaces constituant notre projet.

SWOT	
	NEGATIF (pour atteindre l'objectif)
	FAIBLESSES
INTERNE	<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p style="text-align: center;">POSITIF (pour atteindre l'objectif)</p> <p style="text-align: center;">FORCES</p> <ul style="list-style-type: none">  Facilité d'utilisation et de mise en place  Faible coût de production <ul style="list-style-type: none"> • Matières premières peu coûteuses • Fabrication par nos soins  Méthode innovante <ul style="list-style-type: none"> • Méthode non destructive  Faible coût de mesure de pollution pour le client  Economie sur la dépollution  Clientèle déjà à disposition <ul style="list-style-type: none"> • Partenaires de la fondation  Mise en place de valeur de référence <ul style="list-style-type: none"> • Courbe d'étalonnage en laboratoire  Porté du signal important <ul style="list-style-type: none"> • En théorie portée 100 mètres  Utilisation du matériel pour forage de 80mm à 130mm </div> <div style="flex: 1; padding-left: 20px;"> <ul style="list-style-type: none">  Présence d'un technicien permanent au cours des mesures  Fragilité du matériel  Profil uniformisé sur la distance étudiée <ul style="list-style-type: none"> • Calcul d'une saturation moyenne du sol en fonction de la distance  Utilisation du matériel pour forage de 80mm au minimum </div> </div>

	OPPORTUNITES	MENACES
EXTERNE	<ul style="list-style-type: none"> ● Augmentation d'une volonté de dépollution ● Législation exige des dépollutions de site ● Aide de l'état accordé aux industriels <ul style="list-style-type: none"> • 99.2 millions d'euros ● Mise à notre disposition de site test 	<ul style="list-style-type: none"> ● Bruitage des mesures par l'environnement extérieur ● Concurrence émergente ● Influence d'une contamination croisée <ul style="list-style-type: none"> • Apparition de nouveaux polluants ayant un comportement différent de celui de l'huile

Nous allons maintenant effectuer l'analyse fonctionnelle de notre projet.



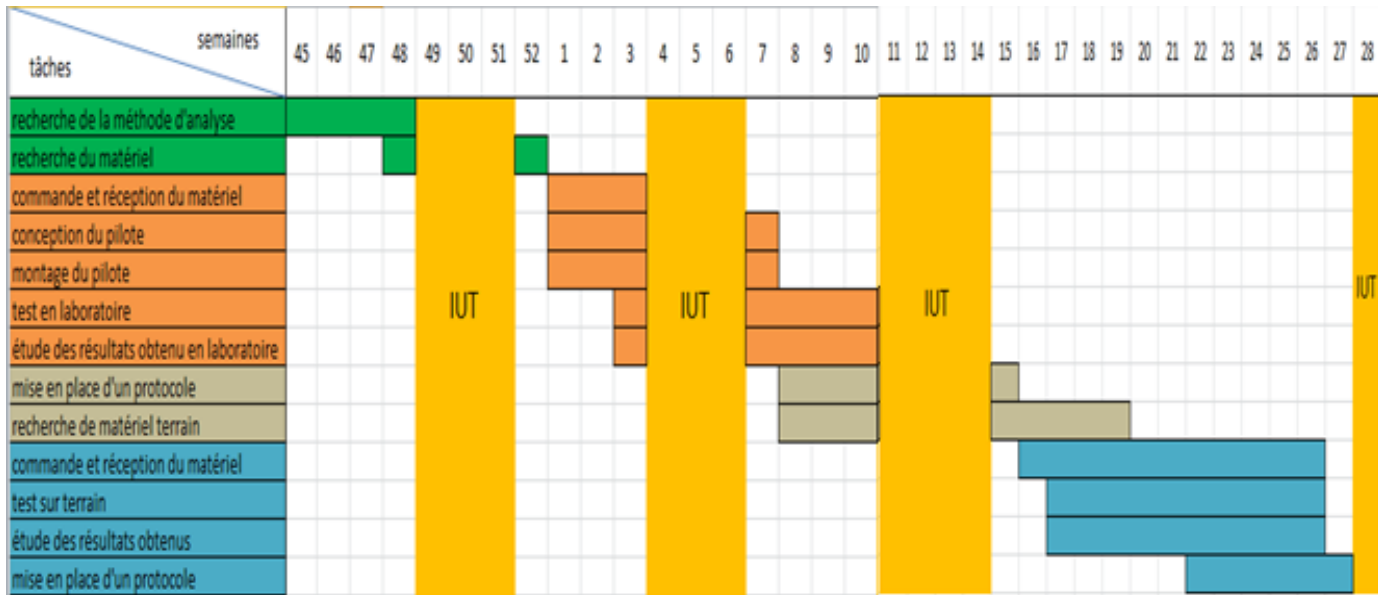
Repère de la fonction	Désignation de la fonction
FP1	Mesurer la vitesse de propagation de l'onde mécanique et comparer aux courbes d'étalonnages
FP2	Déterminer le taux de pollution à l'aide des courbes d'étalonnages
FP3	Transmettre le taux de pollution présent sur le site au client
FC1	Notre système nécessite de l'énergie électrique
FC2	Le forage doit être dans les dimensions acceptables par le système

Fonction	Critère d'appréciation	Niveau requis d'appréciation	Flexibilité	Niveau d'exigence
FP1	<ul style="list-style-type: none"> Justesse de la vitesse 	<ul style="list-style-type: none"> Maximum 	<ul style="list-style-type: none"> ± 5 m/s 	5
FP2	<ul style="list-style-type: none"> Justesse des courbes d'étalonnages 	<ul style="list-style-type: none"> Maximum 	<ul style="list-style-type: none"> ± 5 m/s 	5
FP3	<ul style="list-style-type: none"> Justesse des taux de pollution 	<ul style="list-style-type: none"> Maximum 	<ul style="list-style-type: none"> ± 5 % 	5

Mon projet étant un projet de recherche et de mise au point de méthode, un cahier des charges n'est pas établi. En laboratoire aucun critère n'est fixé, l'importance étant d'obtenir des résultats cohérents et métrologiquement acceptables.

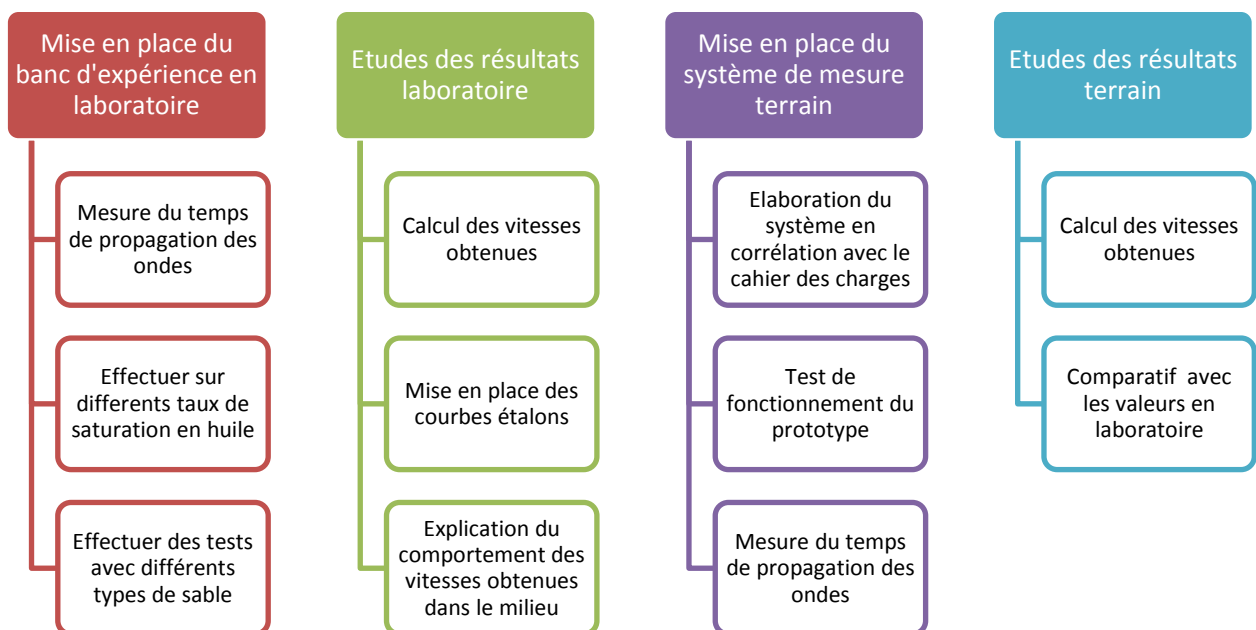
En revanche pour la partie terrain certains critères sont exigés. Le système doit pouvoir convenir à un forage de diamètre intérieur de 80mm, les soudures doivent résister aux chocs produits. Le système doit être capable de générer des ondes P et S, ces deux types d'ondes seront détailler par la suite. Le système doit être étanche au niveau des parties immergées dans la nappe phréatique.

Nous allons maintenant observer le planning mis en place pour l'année d'alternance.



Il y a eu des modifications pour la quatrième période en entreprise avec l'arrivée d'un stagiaire de 2^{ème} année de D.U.T. Mesures Physiques Théo ARRAMON. Le stagiaire avait pour tâche d'effectuer l'étude des résultats obtenus en laboratoire ainsi que la mise en place du protocole d'utilisation.

Nous allons maintenant effectuer un organigramme des tâches pour avoir une hiérarchisation et une vue dans le détail des différents objectifs.



Nous allons dans la partie suivante détailler les principes physiques mesurés et les solutions apportées pour répondre aux objectifs.

II) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Dans cette partie nous allons voir les différentes ondes de propagation au sein des matériaux. Puis par la suite nous détaillerons les étapes nécessaires au développement de notre système de mesure en laboratoire avec les différents problèmes rencontrés. Enfin nous sélectionnerons le meilleur système dans le but d'effectuer les mesures des ondes mécaniques.

1) *La propagation des ondes sismiques*

Il existe différents types d'ondes : les ondes P dit de compression et les ondes S de cisaillement.

a) *Les ondes P*

Les ondes P ou ondes primaires, sont aussi appelées ondes de compression ou ondes longitudinales. Le déplacement du sol qui accompagne leur passage se fait par dilatation et compression successives, parallèlement à la direction de propagation de l'onde. Ce sont les plus rapides, ce type d'onde se propagent dans l'eau et dans les solides contrairement aux ondes S.

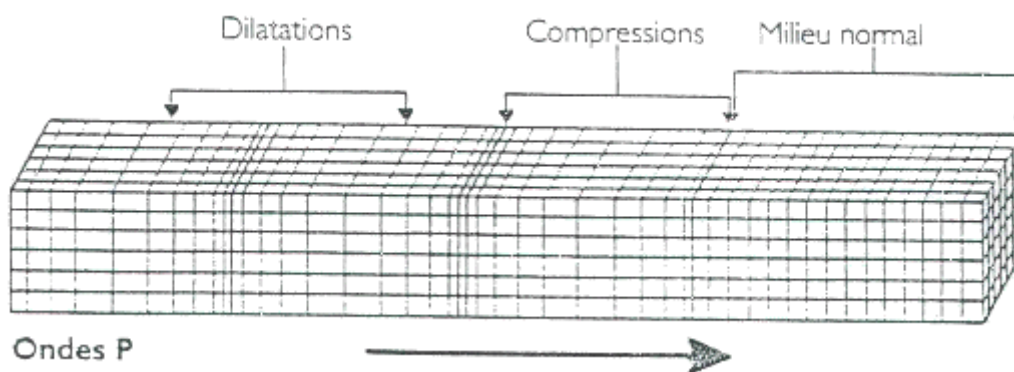


Figure 2 : Schéma de la propagation des ondes P

b) Les ondes S

Les ondes S sont des ondes secondaires appelées aussi ondes de cisaillement ou ondes transversales.

Ces ondes ne se propagent pas dans les milieux liquides.

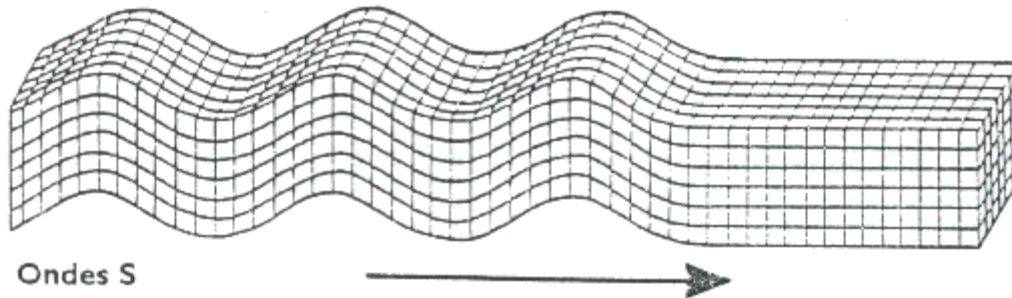


Figure 3 : Schéma de la propagation des ondes S

Nous allons donc créer ces deux types d'ondes et mesurer leurs vitesses dans un milieu prédéfini. Ceci afin de pouvoir caractériser le milieu et comparer leur comportement à travers l'analyse de divers paramètres que nous allons détailler par la suite.

2) Notions de saturation d'un milieu et méthode de pollution du sable étudié

Lorsqu'un milieu est dit saturé, cela signifie qu'il n'existe plus de poche d'air en son sein. Cela nous emmène directement à la notion de porosité, grandeur sans unité caractéristique d'un matériau représentant le volume d'air qu'il contient sur son volume total.

Nous allons donc tout d'abord mesurer la porosité de notre sable par une méthode simple :

- Remplir tout d'abord une éprouvette graduée d'un volume de sable sec (il aura préalablement été passé en étuve 24h)
- Tasser ensuite le sable au maximum de manière identique à la manipulation en laboratoire
- Mesurer le volume exact $V_{\text{sable sec}}$ de sable tassé dans l'éprouvette
- Remplir une seconde éprouvette d'eau et mesurer le volume d'eau initial
- Verser cette eau dans l'éprouvette remplie de sable jusqu'à ce que le niveau d'eau dépasse le niveau de sable
- Calculer le volume d'eau V_{eau} versé et en retrancher le volume de la phase liquide en excédant au-dessus du sable

- La porosité s'obtient finalement par le rapport : $V_{\text{eau}}/V_{\text{sable sec}}$

Nous connaissons à présent le pourcentage reliant le volume de liquide et le volume de sable afin de réaliser une saturation. Il suffit à présent de fixer un volume de sable pour chaque manipulation (volume permettant de remplir le contenant afin d'avoir des récepteurs totalement immergés) puis de calculer le volume de liquide nécessaire pour le saturer grâce à la porosité.

Ce volume de liquide sera en fait un mélange d'eau et d'huile de colza, cette huile permet en effet de simuler de façon réaliste les polluants ciblés sur un site industriel.

Protocole pour la réalisation d'un sable saturé à X% en huile :

- Le sable est stocké dans un endroit sec
- Avec la Masse volumique du sable et les dimensions du contenant, calculer la masse de sable nécessaire à la manipulation (14 cm de profondeur de sable suffiront pour une manipulation), peser ensuite cette masse de sable
- Calculer ensuite le volume de liquide nécessaire afin de saturer le volume de sable utilisé par la méthode de la porosité vue précédemment
- Multiplier ce volume de liquide par le % d'huile désiré pour cette manipulation (exemple : pour un sable saturé à 50% en huile => $V_{\text{liquide}} \times 0.5$)
- Mélanger ensuite dans un récipient sec et propre le volume de sable avec le volume d'huile jusqu'à obtention d'une matière complètement homogène
- Transvaser le sable huileux dans le montage de manipulation puis le tasser
- Verser l'eau sur le sable ainsi préparé jusqu'à ce que celui-ci ne puisse plus absorber : cela correspond à la saturation du milieu D.

3) Développement de la manipulation en laboratoire

Nous allons dans cette partie voir l'évolution de notre recherche et les différents bancs d'essai élaborés jusqu'au pilote final. Dans le but de mesurer la vitesse de propagation des ondes S et P dans un milieu choisi.

Les premiers pilotes expérimentaux étaient sous forme de caisson. Leurs structures étaient en bois et le système était étanchéifié à l'aide d'une bâche en plastique afin de pouvoir saturer le milieu. Des modifications ont été apportées au système en fonction des problèmes rencontrés.

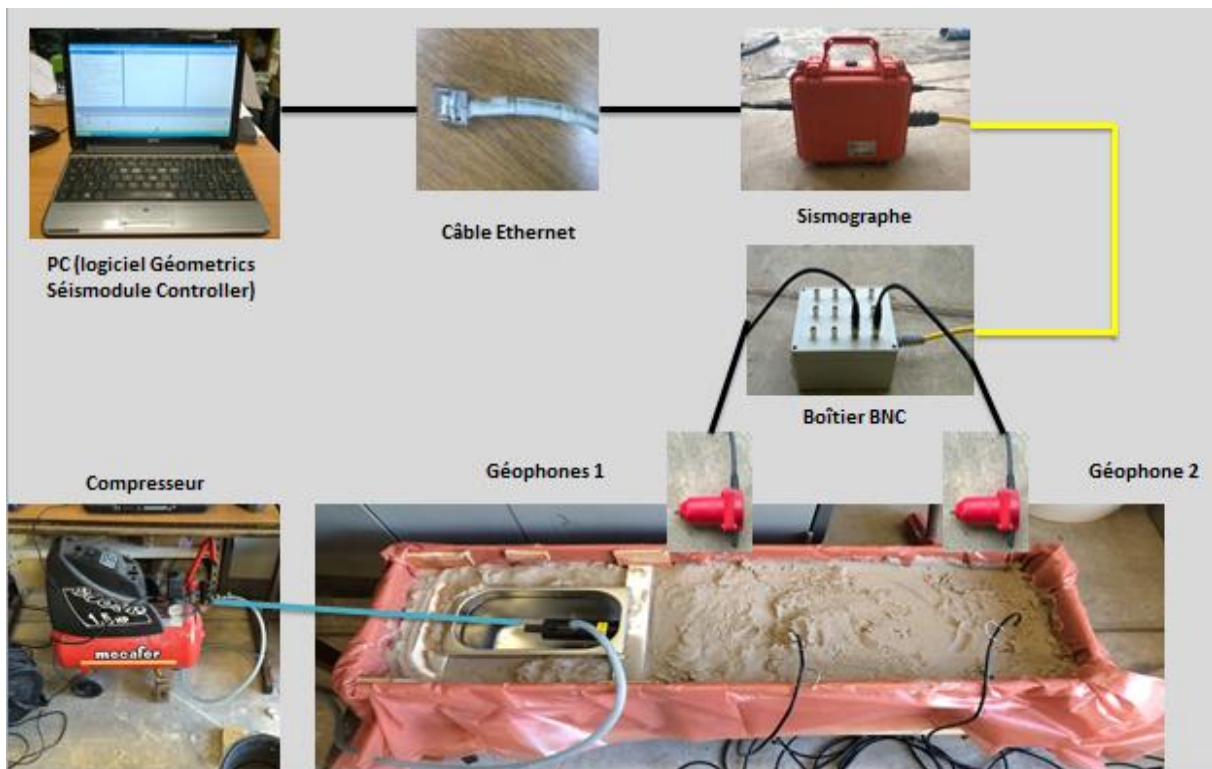


Figure 4 : Premier dispositif expérimental de mesure des ondes mécaniques

Notre premier modèle avait pour dimensions 1m x 32cm x 32cm. On utilisait comme émetteur, un vibreur pneumatique NetterVibration NTK-AL18 (voir annexe p38) utilisé dans l'industrie pour le transport de matériau en vrac et le compactage. Ce dernier était alimenté par un compresseur en continu. La réception du signal était effectuée à l'aide de deux géophones RT CLARK. Le signal était reçu par le sismographe et envoyé à l'ordinateur. La lecture du temps de propagation entre le premier et le deuxième géophone était effectuée à l'aide du logiciel Géometrics Séismodule Controller. Ce premier système a été mis à l'écart car le signal généré par le vibreur était trop complexe pour une étude directe par le sismographe, il était difficile d'obtenir une pression de type Dirac sur le récepteur. De plus, la distance entre les deux géophones était trop courte, le temps de propagation de l'onde était inférieur à la résolution de nos récepteurs empêchant une mesure correcte. Nous avons donc décidé de fabriquer un nouveau bac plus long afin d'augmenter le temps de propagation des ondes mécaniques.

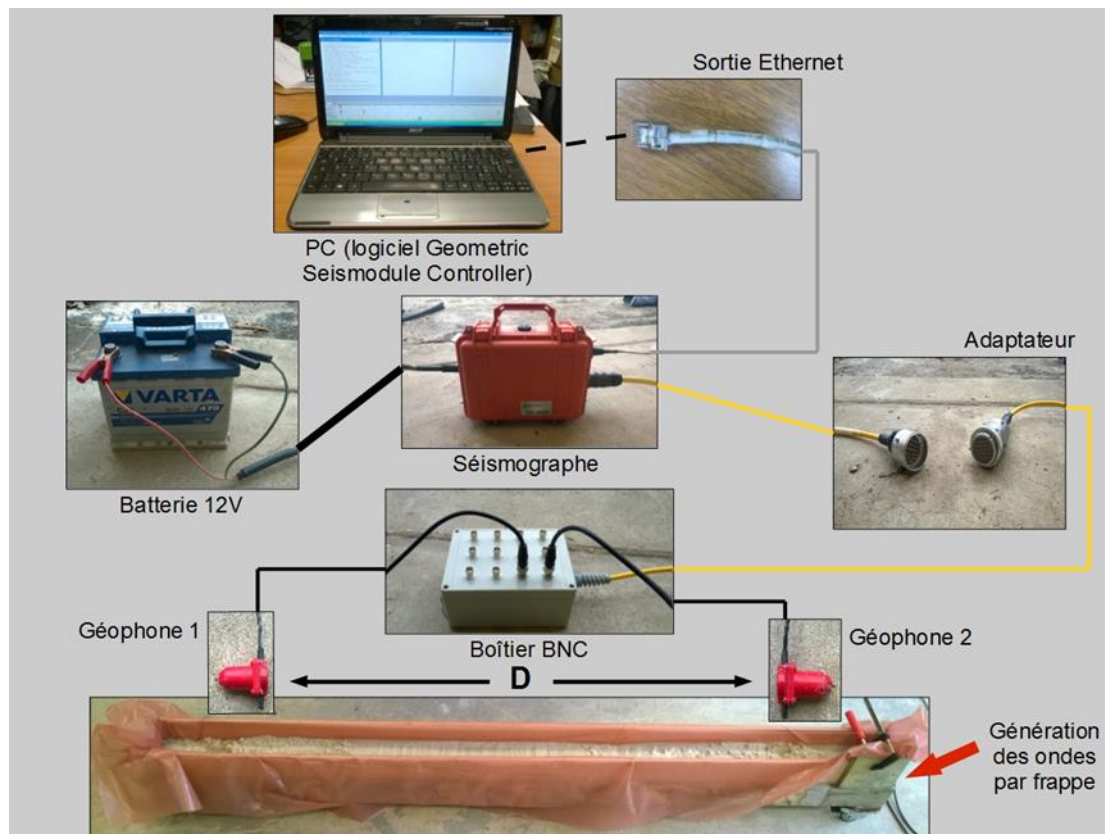


Figure 5 : Second dispositif expérimental de mesure des ondes mécaniques

Le second bac avait pour dimensions 2m*16cm*12cm. Afin de remédier au problème de complexité de l'onde produite par le vibreur il a été décidé d'utiliser un marteau comme émetteur. Cette fois-ci une mesure de vitesse a été réalisable. En revanche les valeurs obtenues étaient aberrantes. Nous avons constaté que la vitesse de l'onde obtenue correspondait à celle de la vitesse dans le bois. Nous avons donc déduit que l'onde se propage dans le bois et arrive jusqu'aux géophones par l'intermédiaire des parois de notre bac.

Afin de s'affranchir des parois nous avons décidé de creuser une tranchée directement dans le sol. Dans le but d'avoir comme paroi un milieu avec une célérité moins importante que notre milieu mesuré. La largeur du système a été augmentée afin de diminuer l'effet de réverbération sur les parois. Les dimensions de ce nouveau système sont 1.37m x 28cm x 24cm. L'émetteur reste un marteau cette fois-ci couplé à un géophone afin d'obtenir le « t0 » qui correspond au début de l'impact.

La réception se fait à présent à l'aide d'un microphone étanche appelé plus couramment hydrophone (voir annexe p39), permettant de visualiser l'onde se propageant dans le milieu aqueux que nous produisons. Le géophone et l'hydrophone sont directement reliés à l'oscilloscope afin d'effectuer la mesure du temps de propagation de l'onde mécanique dans le milieu.

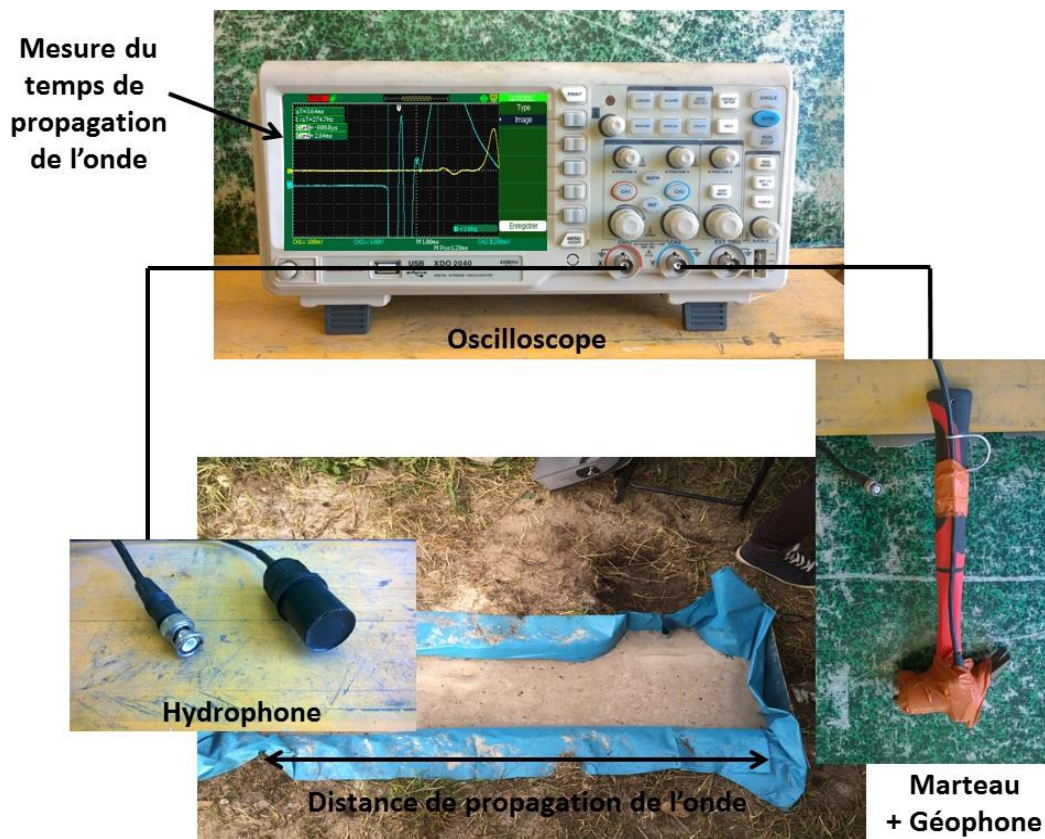


Figure 6 : Dispositif final de mesure des ondes mécaniques

Dans notre cas les ondes P sont produites en tapant sur la largeur du système. L'hydrophone est placé dans la direction de l'impact afin de mesurer la compression /dilatation de l'onde P.



Figure 7 : Méthode de production des ondes P

L'onde S de cisaillement est quant à lui produite en tapant sur la longueur du système.

L'hydrophone est placé parallèlement à la source d'émission. Le protocole de mise en place du système est détaillé en annexe p(40-41).

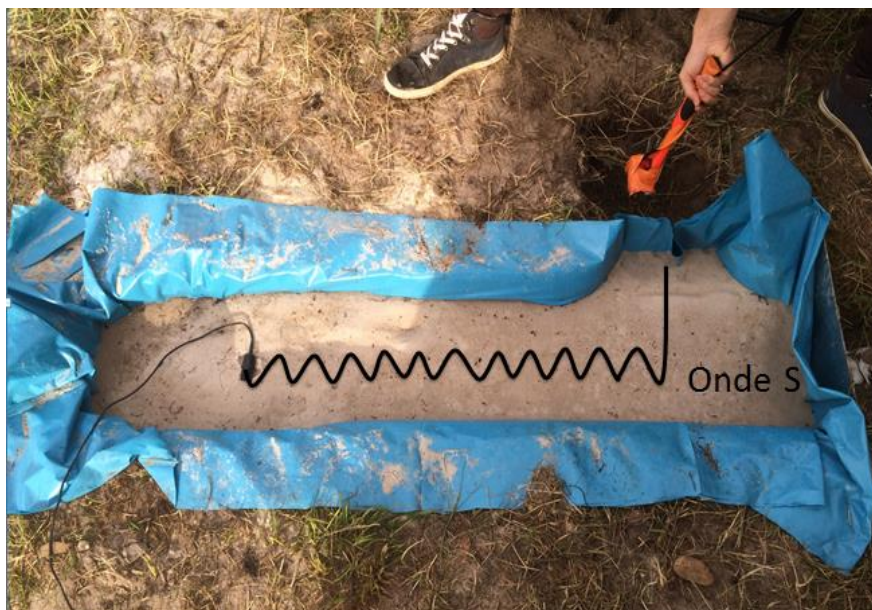


Figure 8 : Méthode de production des ondes S

Nous avons tout d'abord décidé de remplir notre tranchée, d'un milieu avec une vitesse de l'onde mécanique connue. Pour cela nous avons choisis l'eau avec une vitesse de l'onde P de 1500 m/s. On obtient une moyenne de la vitesse, sur deux séries de dix valeurs, égale à 1538 m/s (voir annexe p42).

De plus notre système ne reçoit aucun signal en configuration des ondes S. Ceci concorde à la bibliographie qui indique que les ondes S ne se propagent pas dans l'eau. Ces mesures nous permettent ainsi de valider le système expérimental mis en place.

Nous allons donc continuer nos essais en laboratoire avec ce dernier banc d'essai mis au point.

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ici vont être détaillés tous les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire sur le montage final, et les mesures obtenues en fonction de la méthode de saturation effectuée. La fin de cette partie abordera l'aspect métrologique de cette manipulation.

1) Résultats expérimentaux relatifs aux différents taux de saturation en huile

Le premier essai mené après validation du montage vise à déterminer la vitesse de propagation des ondes P et S dans le sable saturé à 100% d'eau. Nous réalisons ensuite les mêmes mesures pour des taux de saturation en huile de 10% à 60% par pas de 10%. Chaque valeur de vitesse figurant dans cette partie est le résultat d'une moyenne de 40 mesures excepté pour le 0% d'huile. Y figure aussi l'écart type associé à chaque série de 40 mesures. Les tableaux de valeurs détaillées sont visibles en annexe p43 à 49.

Le volume de sable à placer dans le montage est $V_{\text{sable}}=0.057204 \text{ m}^3$. Les volumes d'huile, relatifs à ce volume de sable, utilisés pour chaque saturation sont détaillés en annexe p50.

Les différentes valeurs mesurées vont nous permettre de réaliser des courbes afin de mieux observer l'effet de la pollution en huile sur la vitesse de propagation de ces ondes. Les valeurs de vitesses des ondes P et S pour le taux d'huile de 20% n'ont pas été retenues. Cette manipulation a été réalisée deux fois, donnant les mêmes résultats, ceux-ci ne corroborent pas avec la variation visualisée sur l'ensemble de la plage mesurée.

Courbe de vitesse des ondes P :

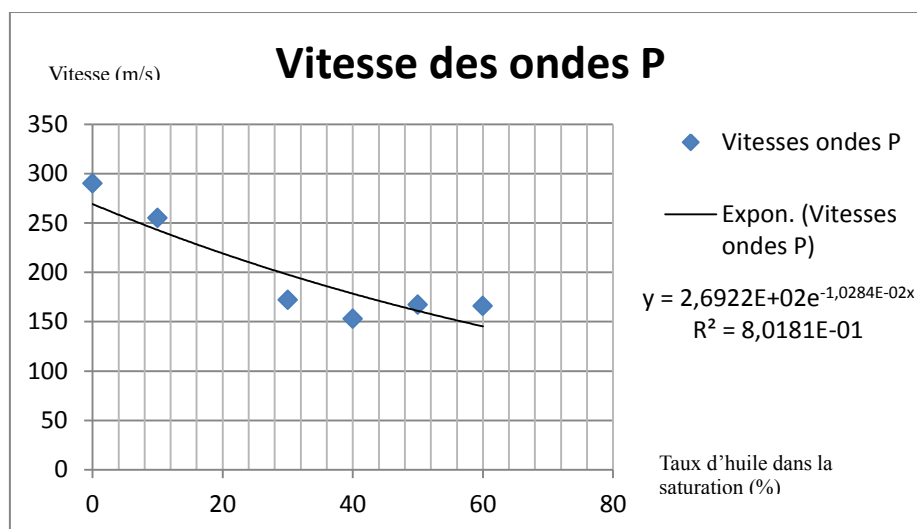


Figure 9 : Graphique de vitesse des ondes P dans le sable en fonction du taux d'huile dans la saturation

On observe une diminution de la vitesse des ondes P lorsque le taux d'huile dans la saturation augmente. Les abaques montrent que la vitesse des ondes P n'est pas identique dans l'eau et dans l'huile. En effet, celle-ci est de 1 300 m/s pour l'huile alors que nous avons vu précédemment qu'elle est de 1 500 m/s dans l'eau. Par cette logique, il est possible de déduire que la propagation des ondes P dans un mélange d'huile et d'eau se fera moins rapidement plus le % en huile de ce mélange sera grand. Il est donc possible d'étendre ce raisonnement à notre manipulation : à l'échelle microscopique, l'onde P va se propager dans les grains et entre les grains. Le sable est saturé donc l'espace entre les grains est rempli de ce mélange huile/eau, ainsi plus il y aura d'huile entre les grains, plus le temps de propagation de l'onde P dans notre système sera long. La vitesse chute avec la montée du taux d'huile dans la saturation. La diminution s'estompe entre 30% et 40% d'huile puis la courbe s'équilibre autour de 160 m/s au-delà. Le but de ce projet est d'interpréter ces variations de façon à avoir une courbe exploitable pour n'importe quelle vitesse mesurée, il faut donc chercher à réaliser une courbe de tendance sur les résultats obtenus. Le modèle pouvant le plus s'apparenter à notre cas est une forme exponentielle. Le coefficient de détermination $R^2 = 0.80181$ est faible et complique donc le fait de se servir de cette courbe comme référence.

Courbe de vitesse des ondes S :

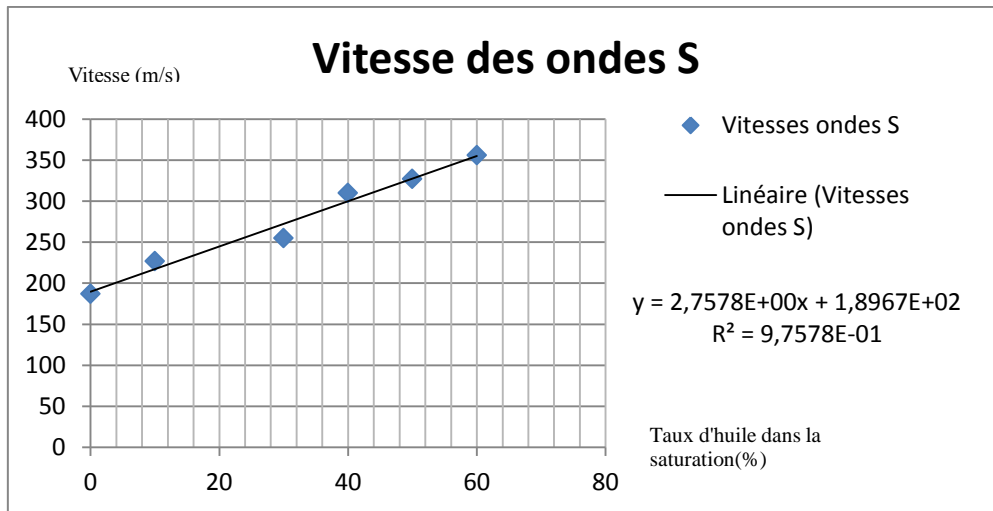


Figure 10 : Graphique de vitesse des ondes S dans le sable en fonction du taux d'huile dans la saturation

La vitesse des ondes S, à contrario de celle des ondes P, va augmenter avec la saturation en huile.

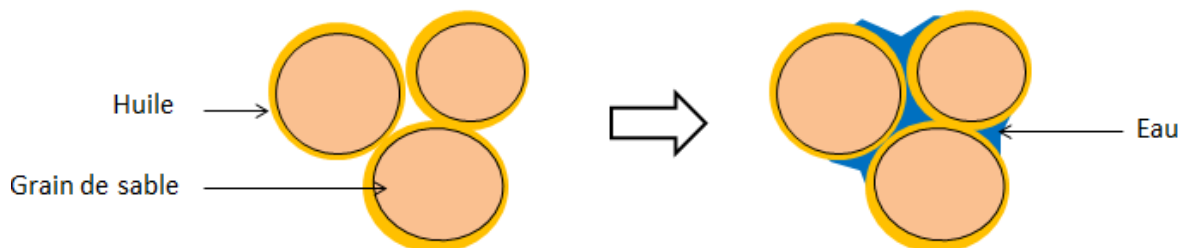


Figure 11 : Schéma de principe de la première méthode de pollution

La première étape de notre protocole était de mélanger l'huile au sable, cela crée une fine pellicule d'huile autour des grains. L'ajout d'eau vient combler l'espace restant entre les grains pelliculés (figure 11). L'huile, de par sa viscosité, favorise le contact entre les particules ce qui facilite la propagation des ondes S. Plus ce pourcentage d'huile est importante, plus la couche en huile s'épaissit et chasse l'eau. Ce qui entraîne une augmentation de la vitesse des ondes S. Le coefficient de régression $R^2=0.97578$ étant bien plus intéressant cette fois-ci, il serait beaucoup plus simple d'utiliser cette courbe de vitesse comme référence pour déterminer le taux de pollution d'un sol sur le terrain.

2) Comparaison à la littérature et tests complémentaires



Les études déjà menées, concernant les vitesses des ondes P et S dans certains milieux composants la croûte terrestre, nous donnent des valeurs attendues pour notre manipulation. En effet, le sable étant souvent présent autour des nappes phréatiques, plusieurs mesures ont été effectuées sur du sable saturé en eau. Les tables donnent une vitesse d'onde P dans ce milieu comprise entre 1 500 et 2 000 m/s. Il faut cependant tenir compte de l'importance de facteurs tels que la granulométrie, la porosité ou la compaction du sable sur la vitesse d'une onde dans le milieu. La vitesse de l'onde S dans ce même milieu est donnée entre 400 et 600 m/s.

ORDRE DE GRANDEUR DES VITESSES DE PROPAGATION DES ONDES P ET S
ET DES MASSES VOLUMIQUES DES ROCHES

Nature des terrains	Vitesse P (m/s)	Vitesse S (m/s)	Masse volumique (g/cm ³)	Masse volumique du cristal constitutif (g/cm ³)
Éboulis, terre végétale	300-700	100-300	1,7-2,4	—
Sables secs	400-1 200	100-500	1,5-1,7	Quartz 2,65
Sables humides	1 500-2 000	400-600	1,9-2,1	Quartz 2,65
Argiles saturées	1 100-2 500	200-800	2,0-2,4	—
Marnes	2 000-3 000	750-1 500	2,1-2,6	—
Série argilo-gréseuse saturée	1 500-2 200	500-750	2,1-2,4	—
Grès poreux et saturés	2 000-3 500	800-1 800	2,1-2,4	Quartz 2,65
Calcaires	3 500-6 000	2 000-3 300	2,4-2,7	Calcite 2,71
Craie	2 300-2 600	1 100-1 300	1,8-2,3	Calcite 2,71
Sel	4 500-5 500	2 500-3 100	2,1-2,3	Halite 2,1
Anhydrite	4 000-5 500	2 200-3 100	2,9-3	—
Dolomie	3 500-6 500	1 900-3 600	2,5-2,9	(Ca, Mg)CO ₃ 2,8-2,99
Granite	4 500-6 000	2 500-3 300	2,5-2,7	—
Basalte	5 000-6 000	2 800-3 400	2,7-3,1	—
Gneiss	4 400-5 200	2 700-3 200	2,5-2,7	—
Charbon	2 200-2 700	1 000-1 400	1,3-1,8	—
Eau	1 450-1 500	—	1	—
Glace	3 400-3 800	1 700-1 900	0,9	—
Huile	1 200-1 250	—	0,6-0,9	—

D'après LAVERGNE, communication personnelle.

Figure 12 : Tableau de vitesses d'ondes P et S dans divers milieux

Les valeurs obtenues par notre méthode ne correspondent pas aux données trouvées dans la littérature, cependant, il serait nécessaire de connaître à quel point la différence de granulométrie ou de compaction entre deux sables fait varier ces vitesses.

Un test a été réalisé sur notre banc de mesure pour mieux appréhender l'influence de la compaction du sable sur la vitesse de ces ondes. Nous utilisons le même sable que précédemment, saturé à 100% en eau, et nous répartissons une masse de 220kg sur le banc.

Le sable, ainsi compressé, nous réalisons les mesures de vitesses des ondes P et S. Les résultats obtenus donnent respectivement 375 m/s et 250 m/s. Il est donc clair, que plus le sable est compacté, plus les ondes seront accélérées. En effet, nous obtenons respectivement pour ces deux ondes 290 m/s et 187 m/s sans poids sur le sable.

Il est également intéressant de savoir si la méthode de pollution à une influence sur l'évolution de la vitesse des ondes en fonction du taux d'huile dans la saturation. Contrairement à la méthode de pollution précédente, le premier ajout se fait avec de l'eau puis la saturation devient complète après l'ajout d'huile. L'eau forme une fine pellicule autour des grains de sable et l'huile vient se loger dans l'espace disponible entre les grains (figure13).

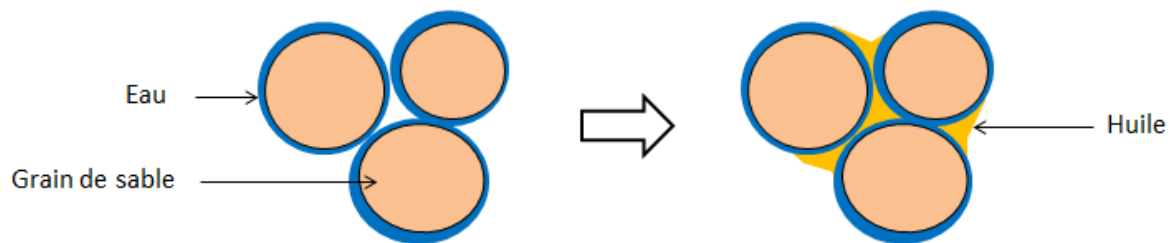


Figure 13 : Schéma de principe de la deuxième méthode de pollution

Voici les courbes des résultats obtenus :

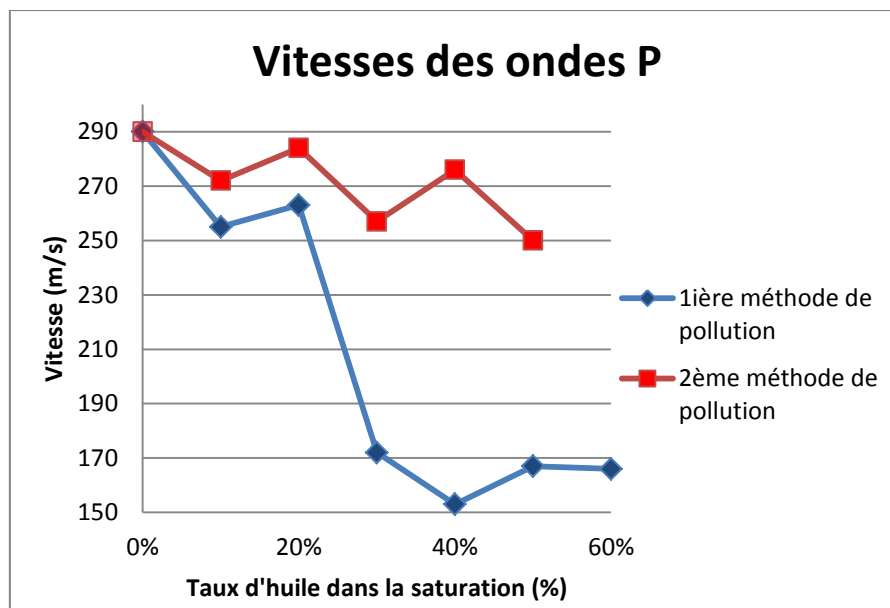


Figure 14 : Graphique de vitesse des ondes P dans le sable en fonction du taux d'huile dans la saturation (2ème méthode de pollution)

A présent les fines pellicules autour des grains sont constituées d'eau, l'huile détient une vitesse de propagation de l'onde P inférieur à sa vitesse dans l'eau. Ainsi nous pouvons interpréter une diminution plus faible de la vitesse de l'onde P.

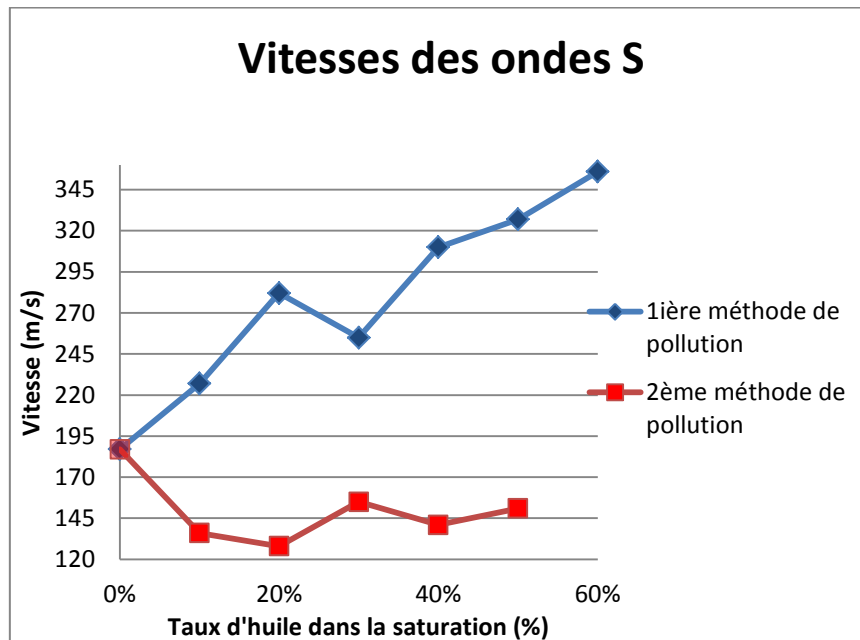


Figure 15 : Graphique de vitesse des ondes S dans le sable en fonction du taux d'huile dans la saturation (2ème méthode de pollution)

La deuxième méthode de pollution a entraîné une stabilisation de la vitesse des ondes S. Ce phénomène est dû à la présence plus faible d'huile qui joue un rôle moins important dans la connexion entre les grains. En effet, de par sa viscosité l'huile entraîne une augmentation de la vitesse des ondes S or dans cette seconde méthode de pollution, les fines pellicules entre les grains sont majoritairement composées d'eau.

3) Etude métrologique

Seules les incertitudes de répétabilité et de résolution des différents appareils intervenants dans la mesure seront retenues. Dans un premier temps, nous allons réaliser le calcul de l'incertitude totale en fonction de l'écart-type de chaque série. Puis nous calculerons cette incertitude pour chaque valeur moyenne des séries. Les écarts-types associés à chaque série,

ont été calculés par la formule : $Sx = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$.

Ils ont également été arrondis de façon à corroborer avec la valeur moyenne qui leur est associée.

La vitesse est calculée par la relation : $V = \frac{D}{T_2 - T_1}$ avec T2 et T1 points temporels de la première variation perçue par les récepteurs et D distance entre les deux récepteurs. La résolution de l'oscilloscope, du géophone, de l'hydrophone et du mètre entrent donc en compte dans la mesure de l'incertitude. On a aussi $\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i + u_{vitesse})}{n}$ avec :

$$u_{vitesse} = \left(\frac{\partial V}{\partial T_2}\right)^2 \cdot \left(u_{résolution\ oscilloscope}^2(T_2) + u_{résolution\ hydrophone}^2(T_2)\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial T_1}\right)^2 \cdot \left(u_{résolution\ oscilloscope}^2(T_1) + u_{résolution\ géophone}^2(T_1)\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 \cdot u_{résolution\ mètre}^2$$

On a donc l'incertitude type au carré sur \bar{V} :

$$u^2(\bar{V}) = \left(\frac{\partial V}{\partial T_2}\right)^2 \cdot \left(u_{résolution\ oscilloscope}^2(T_2) + u_{résolution\ hydrophone}^2(T_2)\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial T_1}\right)^2 \cdot \left(u_{résolution\ oscilloscope}^2(T_1) + u_{résolution\ géophone}^2(T_1)\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 \cdot u_{résolution\ mètre}^2 + u_{répétabilité}^2$$

On peut ensuite en déduire l'incertitude élargie sur \bar{V} , le taux de confiance utilisé sera de k=2 permettant de garantir 95% de nos mesures :

$$U_{totale} = k \cdot \sqrt{u^2(\bar{V})}$$

Tableau d'incertitudes types :

Composante	Valeur connue	Type de loi	Expression de l'incertitude type	Valeur numérique de u_i
Résolution oscilloscope	Ro=0.2ms	rectangulaire	$u_{résolution\ oscilloscope} = \frac{Ro/2}{\sqrt{3}}$	0.00006 s
Résolution géophone	Rg=8μs	rectangulaire	$u_{résolution\ géophone} = \frac{Rg/2}{\sqrt{3}}$	0.000002 s
Résolution hydrophone	Rh=4μs	rectangulaire	$u_{résolution\ hydrophone} = \frac{Rh/2}{\sqrt{3}}$	0.000001 s
Résolution mètre	Rm=1cm	rectangulaire	$u_{résolution\ mètre} = \frac{Rm/2}{\sqrt{3}}$	0.003 m
répétabilité	Ecart-type Sx de la série étudié	normale	$u_{répétabilité} = \frac{Sx}{\sqrt{n}}$	Voir pour chaque série

Calcul des coefficients de sensibilité au carré :

- $\left(\frac{\partial V}{\partial T_1}\right)^2 = \frac{(-D)^2}{(T_2 - T_1)^4}$
- $\left(\frac{\partial V}{\partial T_2}\right)^2 = \frac{(D)^2}{(T_2 - T_1)^4}$
- $\left(\frac{\partial V}{\partial D}\right)^2 = \frac{1}{(T_2 - T_1)^2}$

Equation de l'incertitude élargie pour chaque série :

Les termes de valeurs constantes entre les séries sont remplacés par leur valeur numérique et on obtient finalement l'équation de l'incertitude élargie en fonction des termes D, $\Delta\bar{T} = \bar{T}_2 - \bar{T}_1$ et Sx variants entre les différentes séries.

$$U_{totale}(série) = 2 \cdot \sqrt{\frac{(D)^2 \cdot 3.601 \cdot 10^{-9}}{(T_2 - T_1)^4} + \frac{(-D)^2 \cdot 3.604 \cdot 10^{-9}}{(T_2 - T_1)^4} + \frac{9 \cdot 10^{-6}}{(T_2 - T_1)^2} + \frac{Sx^2(série)}{n}}$$

Tableau d'incertitude sur la vitesse moyenne de la première méthode de pollution pour chaque série de mesure :

Taux d'huile	Vitesse de l'onde P (m/s)	Incertitude élargie sur l'onde P (m/s)	Vitesse de l'onde S (m/s)	Incertitude élargie sur l'onde S (m/s)
0%	290	5	187	3
10%	255	3	227	2
30%	172	1	255	4
40%	153	1	310	5
50%	167	1	327	3
60%	166	1	356	4

Tableau d'incertitude sur la vitesse moyenne de la deuxième méthode de pollution pour chaque série de mesure :

Taux d'huile	Vitesse de l'onde P (m/s)	Incertitude élargie sur l'onde P (m/s)	Vitesse de l'onde S (m/s)	Incertitude élargie sur l'onde S (m/s)
0%	290	5	187	3
10%	272	4	136	1
20%	284	6	128	1
30%	257	3	155	5
40%	276	6	141	2
50%	250	5	151	2

	matériels	coefficients de sensibilité	incertitudes types	contributions
Grandeur d'entrée T2	oscilloscope	1,6440E-01	6,0000E-05 s	9,8642E-06 m/s
	hydrophone	1,6440E-01	1,0000E-06 s	1,6440E-07 m/s
Grandeur d'entrée T1	oscilloscope	1,6440E-01	6,0000E-05 s	9,8642E-06 m/s
	géophone	1,6440E-01	2,0000E-06 s	3,2881E-07 m/s
Grandeur d'entrée D	mètre	5,5960E-01	3,0000E-04 s	1,6788E-04 m/s
Répétabilité				1,6444 m/s

incertitude élargie k=2	1,6446 m/s
----------------------------	------------

Le tableau constitué des contributions a été effectué sur la moyenne des 4 séries de 10 mesures de l'onde S à 10% de saturation en huile. On remarque avec l'étude de la contribution, que la répétabilité joue un rôle important dans le résultat de l'incertitude élargie. Pour remédier à ce problème il faudra effectuer d'avantage de répétition. Dans le cadre de notre système de mesure le mètre à la plus grande contribution, pour améliorer l'incertitude il faudra diminuer la taille du banc d'essai pour pouvoir effectuer des mesures à l'aide du mètre avec un pas plus faible.

IV) ETUDE SUR TERRAIN

Au cours de cette partie nous allons aborder le développement du système terrain dans le but de produire des ondes P et S. Puis nous détaillerons le fonctionnement du système.

1) *Introduction du système terrain*

Nous allons aborder l'aspect générale du système terrain et les différents composants de celui-ci.

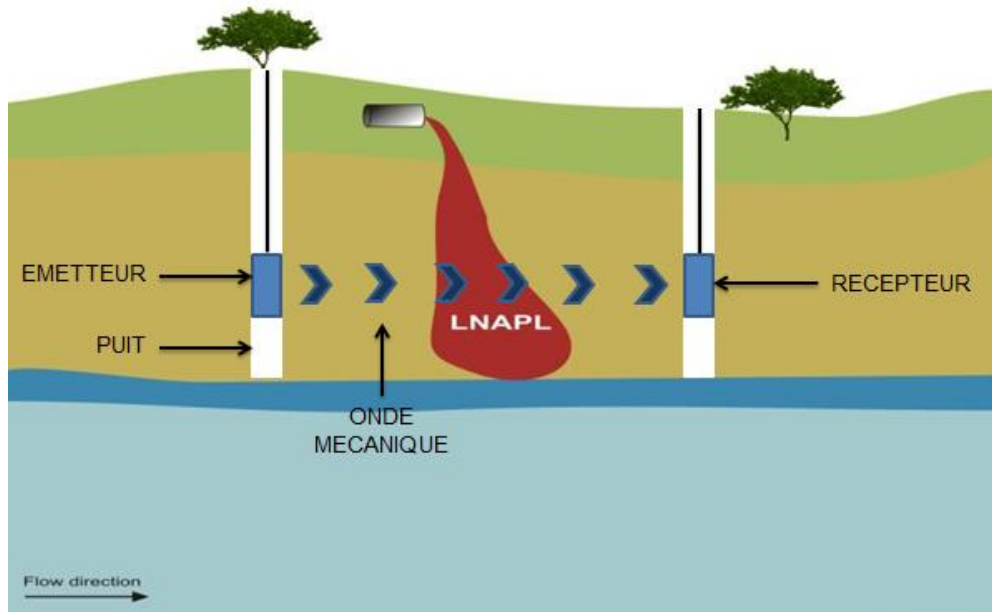


Figure 16 : Schéma de principe de l'utilisation du système sur terrain

Dans la majorité des sites connus comme pollués, il existe des puits permettant de suivre la qualité des eaux souterraines. Notre objectif est d'utiliser ces puits en introduisant un système d'émission et de réception afin de mesurer le temps de propagation des ondes dans le milieu. Par la suite les vitesses obtenues sur le terrain seront comparés aux courbes de référence pour déterminer le taux de pollution en hydrocarbure du site en question.

2) Développement et fonctionnement du système terrain

L'outil terrain doit donc être capable de produire des ondes mécaniques P et S. Pour cela nous avons mit au point le système suivant :

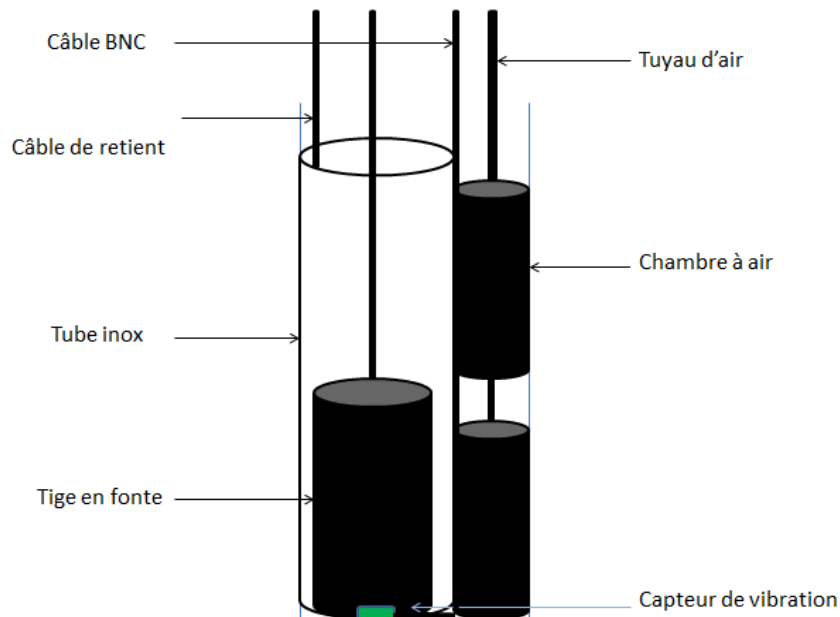


Figure 17 : Schéma de l'émetteur terrain

Le système est composé d'une structure en inox. On utilise des chambres à air de vélo d'une taille de 29 pouces, pour coupler notre outil au puits, c'est-à-dire mettre totalement en contact une partie du système au forage. Ces derniers ont aussi pour rôle de maintenir le système dans le puits. L'onde mécanique est produite à l'aide d'une masse de 10 kilogrammes, qui correspond à la tige en fonte sur notre schéma. La masse est lancée d'une hauteur de 1 mètre. Le début de l'impact est capté à l'aide d'un capteur de vibration (voir annexe p51) placé sur la partie inférieure du système et relié à l'oscilloscope par l'intermédiaire d'un câble BNC. Pour éviter une chute du système dans le forage en cas de crevaison d'une chambre à air l'émetteur est relié à un câble de retient fixé sur une partie solide placée à l'extérieur du puits.

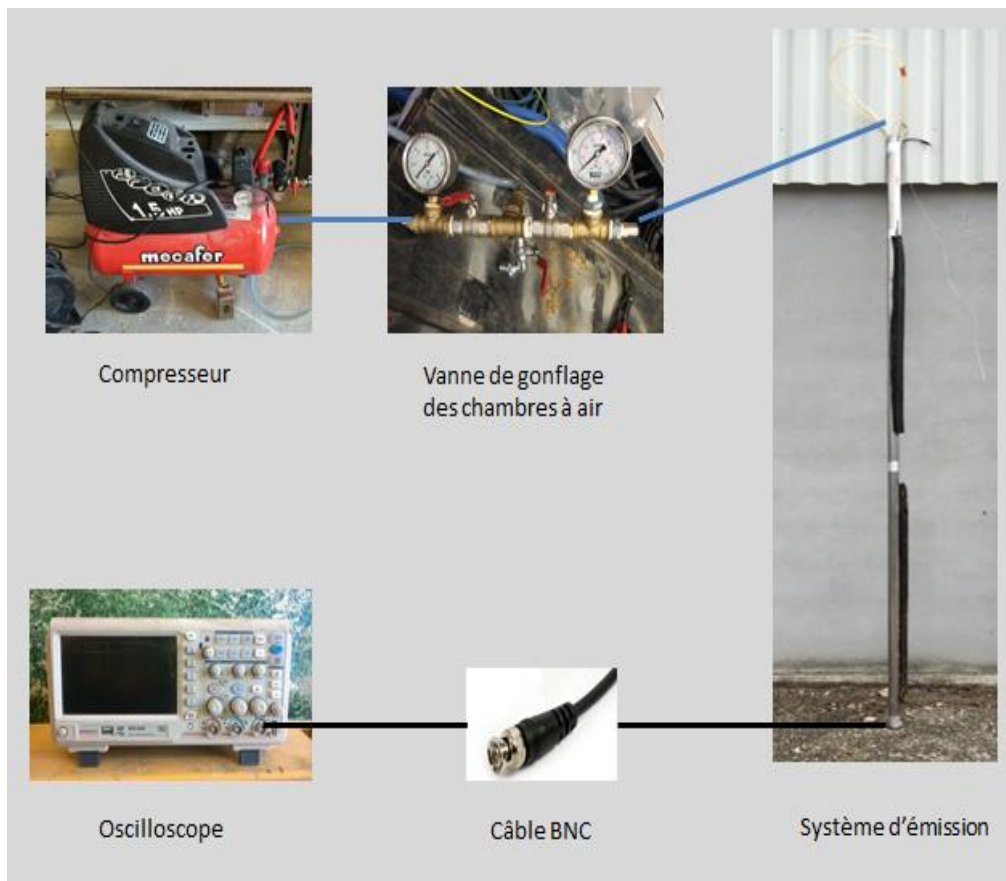


Figure 18 : Dispositif de l'émetteur utilisé sur terrain

Nous utilisons un compresseur pour le gonflage des chambres à air. Le compresseur est relié à une entrée d'air composé de trois vannes. Les deux premières permettent de gonfler les chambres à air. Elles sont munies de manomètre pour éviter un surgonflage. La troisième vanne permet la purge des chambres à air. L'oscilloscope est relié au capteur de vibration par un câble BNC afin d'obtenir le t_0 , c'est-à-dire le début de l'émission de l'onde mécanique. L'onde produit par le système à une fréquence comprise entre 100Hz et 200Hz.

Des tests ont été effectués sur une distance de 5 et 12 mètres. Ils nous ont permis d'observer un signal à l'aide de l'hydrophone utilisé en laboratoire. En revanche l'amplitude observée sur l'oscilloscope reste faible. L'hydrophone à une bande de fréquence élevé, la sensibilité du capteur, à la fréquence de 100Hz ne nous permet pas d'effectuer des mesures correctes sur de grandes distances. Pour des mesures de temps de propagation il est nécessaire d'utiliser un capteur avec une fréquence de coupure basse de 30 Hz. La fréquence de coupure basse et haute délimite la bande de fréquence du capteur.

Pour des valeurs de plus grande justesse il sera nécessaire d'effectuer un couplage entre le récepteur et le forage. De même manière que le système d'émission, le récepteur doit parfaitement être en contact avec le forage.

V) BILAN DU PROJET

Le temps imparti à la réalisation du projet est arrivé à terme, nous allons lister les objectifs atteints, les problèmes rencontrés au cours des différentes parties et les tâches à terminer.

1) *Les objectifs atteints*

Notre premier objectif était de mettre au point un système laboratoire nous permettant de mesurer la vitesse de propagation des ondes mécaniques dans le milieu. Le système a été mis au point et les mesures de temps de propagation dans un milieu contenant différentes quantités d'huile ont été effectuées. Par la suite les vitesses de propagations des différents types d'ondes ont été calculées pour obtenir des courbes de référence. Les résultats ont ensuite été interprétés par différentes hypothèses. Le premier objectif a ainsi été atteint.

Notre second objectif consistait au développement et à la construction d'un système utilisable sur le terrain capable de produire les deux types d'ondes étudiées en laboratoire. La source d'émission a été mise au point et nous permet d'obtenir un signal.

2) *Les problèmes rencontrés*

Au cours de ce projet nous avons été confrontés à différents problèmes. Le premier a été durant l'élaboration du système en laboratoire. Nous avons procédé au montage de deux pilotes expérimentaux qui nous ont pas permis d'obtenir une vitesse de 1500 m/s des ondes P dans l'eau. La propagation des ondes mécaniques au sein des parois du système en a été la cause. Pour remédier à ce problème nous avons procédé à la construction d'une tranchée directement dans le sol. Les parois de la tranchée étant constituées de terre, milieu dans lequel la vitesse de propagation des ondes mécaniques est plus faible que le milieu étudié.

Le second problème a été sur le terrain. A l'aide du système nous avons pu observer un signal preuve d'une propagation des ondes mécaniques dans le milieu cependant aucune mesure n'est possible.

3) Les objectifs restants

Dans la partie laboratoire il serait intéressant d'effectuer des tests complémentaires, comme de mettre au point des courbes de référence en fonction de différent type de sable et d'huile. Dans le but d'observer le comportement de la vitesse des ondes mécaniques au sein de sable possédant différents volumes de porosité. De plus l'utilisation d'huiles de viscosités différentes permettra de vérifier notre hypothèse. Afin de diminuer les incertitudes sur les mesures effectuées, la longueur du système expérimental en laboratoire doit être raccourcie. Ainsi des mesures de distance émetteur-récepteur seront effectuées avec plus de justesse. La contribution importante de la répétabilité sur l'incertitude nous a révélé l'importance d'effectuer plus de répétition.

Dans la partie terrain l'emploi d'un récepteur de bande passante adapté à notre utilisation est indispensable. De plus la mise au point d'un système de couplage du récepteur au forage est nécessaire. Le prototype étant fonctionnel des améliorations sont envisagées et possibles voir le schéma en annexe p52. L'amélioration est basée sur l'automatisation de l'impact. Pour cela l'utilisation d'un vérin double effet à deux directions de travail, permettra la montée ainsi qu'une descente de la masse plus rapide. L'automatisation s'effectuera par un système qui régule une vanne régler pour délivrer la bonne quantité d'air en sortie du compresseur. La mesure du temps de propagation des ondes pourra elle aussi être automatisée suivi du calcul pour obtenir la vitesse.

Conclusion

Les études en laboratoire nous ont permis d'obtenir des informations sur le comportement d'un milieu poreux en présence de polluant. Les résultats obtenus mettent en évidence le changement du temps de propagation des ondes mécaniques en fonction du taux de saturation en huile. Les différentes méthodes de pollution employées mettent en avant l'incidence de la viscosité du polluant utilisé, sur le temps de propagations des ondes sismiques. Ces variations qui dépendent de différents paramètres sont à prendre en compte lors des mesures sur le terrain.

Le système permettant une émission d'onde sismique sur site a montré une utilisation possible de cette méthode. L'application d'un récepteur adapté à la fréquence produite par l'émetteur permettra d'effectuer des mesures non destructives sur site.

Cette année d'alternance m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances théoriques à l'aide des cours qui m'ont été enseignés en licence professionnelle spécialisé en management de la mesure et du contrôle industrielle. Grâce à cela j'ai pu mettre en application mes nouvelles connaissances acquises dans le domaine de la gestion de projet et la métrologie, au cours de mes périodes en entreprise. Mon évolution dans un environnement où techniciens, ingénieurs, doctorants, chercheurs et enseignants se côtoient m'a permis d'apprendre à adapter ma communication face à ces différentes personnes. Ces différents points m'ont donc permis de prendre de l'assurance lorsque je présente un projet ou des résultats.

Table des figures

FIGURE 1 : ORGANISATION DE LA FONDATION	7
FIGURE 2 : SCHEMA DE LA PROPAGATION DES ONDES P.....	13
FIGURE 3 : SCHEMA DE LA PROPAGATION DES ONDES S.....	14
FIGURE 4 : PREMIER DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES ONDES MECANIQUES	16
FIGURE 5 : SECOND DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES ONDES MECANIQUES	17
FIGURE 6 : DISPOSITIF FINAL DE MESURE DES ONDES MECANIQUES	18
FIGURE 7 : METHODE DE PRODUCTION DES ONDES P	19
FIGURE 8 : METHODE DE PRODUCTION DES ONDES S	19
FIGURE 9 : GRAPHIQUE DE VITESSE DES ONDES P DANS LE SABLE EN FONCTION DU TAUX D'HUILE DANS LA SATURATION	21
FIGURE 10 : GRAPHIQUE DE VITESSE DES ONDES S DANS LE SABLE EN FONCTION DU TAUX D'HUILE DANS LA SATURATION	22
FIGURE 11 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA PREMIERE METHODE DE POLLUTION	22
FIGURE 12 : TABLEAU DE VITESSES D'ONDES P ET S DANS DIVERS MILIEUX	23
FIGURE 13 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA DEUXIEME METHODE DE POLLUTION	24
FIGURE 14 : GRAPHIQUE DE VITESSE DES ONDES P DANS LE SABLE EN FONCTION DU TAUX D'HUILE DANS LA SATURATION (2EME METHODE DE POLLUTION).....	24
FIGURE 15 : GRAPHIQUE DE VITESSE DES ONDES S DANS LE SABLE EN FONCTION DU TAUX D'HUILE DANS LA SATURATION (2EME METHODE DE POLLUTION).....	25
FIGURE 16 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'UTILISATION DU SYSTEME SUR TERRAIN.....	29
FIGURE 17 : SCHEMA DE L'EMETTEUR TERRAIN	30
FIGURE 18 : DISPOSITIF DE L'EMETTEUR UTILISE SUR TERRAIN	31
FIGURE 19 : FICHE TECHNIQUE DU VIBRATEUR NTK-18AL	38
FIGURE 20 : FICHE TECHNIQUE DE L'HYDROPHONE BII-7032.....	39
FIGURE 21 : SCHEMA DU SYSTEME TERRAIN AMELIORE	52

Bibliographie / Sitographie

Référence aux informations de l'entreprise : <http://www.innovasol.org/>

Référence aux données scientifiques : http://junon.u-3mrs.fr/ms01w004/sismo-des-ecoles/public-html/seisgram/ondes_sismiques.htm

Référence aux données scientifiques : ZINSZNER, T. B. (s.d.). *Acoustique des milieux poreux*. TECHNIP

Référence de livre : CARA Michel, Géophysique (collection géosciences), (1989), Bordas
DUBOIS Jacques –

Référence de livre : DIAMENT Michel, Géophysique 3ème édition, (juin 2005)

Référence de livre : PARRIAUX Aurèle, Géologie Bases pour l'Ingénieur, (2006)

Référence de livre : BIGOT Pascal, Le Millenium 3 pour les nuls !! – Phase 1 : commencer (s.d) :

Référence à des sources scientifiques :
http://www2.aclyon.fr/enseigne/biologie/enseig/tpe/excel/vitesse_ondes.html

Référence à des sources scientifiques : <http://www.futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dico/d/structure-terreonde-sismique-13869/>

Référence à des documents techniques : <http://www.benthowave.com/products/BII-7530lowfrequencytransducer.html>

Référence à des documents techniques :
[http://www.nettervibration.com/cms/upload/prospekte/PR-NTK-\[24\]E.pdf](http://www.nettervibration.com/cms/upload/prospekte/PR-NTK-[24]E.pdf)

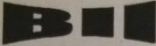
ANNEXE

Annexe 1 : Fiche technique du vibreur pneumatique NTK-18AL

Typ	Schwingender Teil Beschreibung	Arbeitsmoment [cmkg]			Nennfrequenz [min ⁻¹]			Fliehkraft [N]			Luftverbrauch [l/min] ^{***} 2 bar = 6 bar	Schallpegel [dB(A)] 2 bar = 6 bar
		2 bar	4 bar	6 bar	2 bar	4 bar	6 bar	2 bar	4 bar	6 bar		
NTK 8 AL*	Kolben	0,030	0,05	0,06	2.440	3.120	3.657	15	32	44	7	32
	Kolben + SM 8-1	0,046	0,08	0,10	1.858	2.412	3.000	16	32	48	6	31
	Kolben + 2 x SM 8-1	0,058	0,09	0,14	1.680	2.100	2.571	14	33	54	6	29
	Kolben + SM 8-2	0,088	0,15	0,37	1.380	1.333	2.080	15	36	50	6	25
NTK 15 x*	Kolben	0,135	0,29	0,33	1.745	2.182	2.544	49	85	104	17	72
	Kolben + SM 16-1	0,455	0,81	1,17	1.029	1.137	1.343	47	83	126	16	57
	Kolben + SM 16-2	0,675	1,69	1,95	758	917	1.152	53	90	123	14	54
	Kolben	0,150	0,27	0,37	1.680	1.920	2.400	42	75	106	14	58
NTK 16	Kolben + SM 16-1	0,470	1,14	1,48	908	1.309	1.527	52	139	189	11	44
	Kolben + SM 16-1 + SM 16-2	0,990	2,96	3,02	686	914	1.085	76	139	191	8	41
	Gehäuse	1,330	4,90	4,60	600	778	923	96	153	210	8	39
	Kolben	0,210	0,29	0,33	1.600	1.980	2.350	41	70	109	19	68
NTK 18 AL*	Kolben + SM 16-1	0,530	1,18	1,47	972	1.321	1.572	61	141	191	13	58
	Kolben + SM 16-2	0,750	1,96	2,29	878	1.168	1.371	83	171	223	11	56
	Kolben + SM 16-1 + SM 16-2	1,050	3,27	3,27	738	965	1.174	98	167	242	10	50
	Kolben + 2x SM 16-2	1,270	3,86	4,13	702	902	1.039	104	184	233	9	46

Figure 19 : Fiche technique du vibreur NTK-18AL

Annexe 2 : Fiche technique de l'hydrophone BII-7032


 SE=SL-TL+AG-NL

Benthowave Instrument Inc.
 Underwater Sound Solutions
 6 Brooke Avenue • Collingwood • Ontario • Canada L9Y 5K7
 Phone: (705) 444-0187 • <http://www.benthowave.com>

Page 1 of 1

Test Date: May 6, 2012
Sales Order: 1109080

BII-7032 Test Report

Sensitivity:

Sensitivity:	-174.2 ± 0.5 dB V/μP
-3dB Bandwidth:	130 Hz to 16 kHz

Wiring:

+ 9VDC	Red
Power Supply Common	Black
Signal	White
Signal Common	Black

Figure 20 : Fiche technique de l'hydrophone BII-7032

Annexe 3 : Préparation du banc de manipulation en laboratoire

Préparation du banc

- Creuser un trou dans le sol de dimensions : 1.37m de longueur, 28cm de largeur et 24cm de profondeur
- Placer deux plaques métalliques d'environ 5mm d'épaisseur selon le schéma suivant puis creuser derrière chacune d'elle :

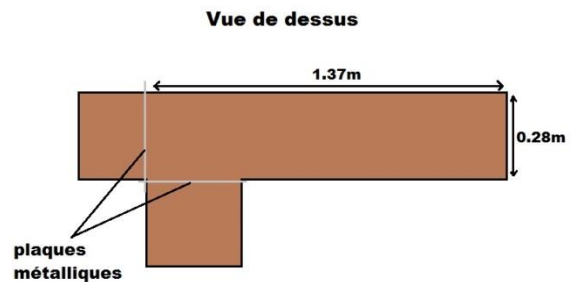


Schéma de positionnement des plaques métalliques

- Etanchéifier le grand rectangle à l'aide d'une bâche qui sera bien plaquée contre les parois et débordera à l'extérieur du bac
- Déposer le sable étudié suivant le *Protocole pour la réalisation d'un sable saturé à X% en huile*. Placer l'hydrophone immergé d'environ 5cm dans le sable à l'opposé des plaques métalliques. Le capteur sera placé selon les configurations expliquées pXX afin de mesurer les ondes P ou les ondes S.

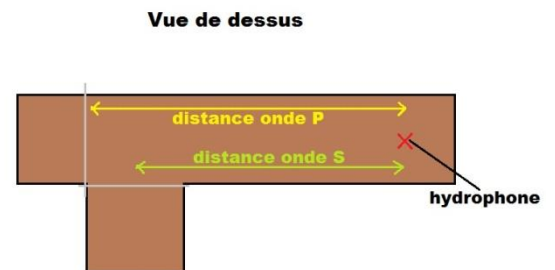
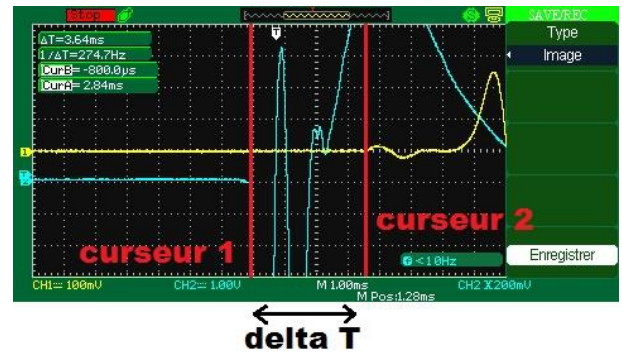


Schéma des distances de propagation pour chaque type d'onde

- Mesurer la distance entre le point d'émission de l'onde et l'extrémité du récepteur selon le type d'onde mesurée :
- Brancher le géophone collé au marteau sur le CH1 et l'hydrophone sur le CH2 de l'oscilloscope
- Sur l'oscilloscope, appuyer sur Trig Menu => CH1 puis Mode => Monocoup

- Régler le niveau du trigger en frappant au centre de la plaque métallique avec le marteau en faisant varier le bouton trigger jusqu'à ce que l'oscilloscope se déclenche lors de la frappe
- Lorsque l'oscilloscope acquiert un signal, le bouton Run/Stop devient rouge
- Lorsque deux pics distincts sont visibles sur les deux canaux, appuyer sur le bouton *cursors* => *manuel* puis régler les curseurs sur le début de la variation observée sur chaque canal
- Mesurer finalement le ΔT entre les deux curseurs puis calculer :



Capture d'écran d'une acquisition d'onde P à l'oscilloscope

$$V_{onde} = \frac{\text{Distance mesurée}}{\Delta T}$$

Annexe 2 : Mesure du taux de pollution d'un sol aux hydrocarbures par méthode acoustique

1. Relevé de mesures sur banc d'essai laboratoire

a) Test référence du banc : vitesse des ondes P dans l'eau

Distance (m) : 1.19

SERIE 1		SERIE 2	
temps (µs)	vitesse (m/s)	temps (µs)	vitesse (m/s)
752	1582	760	1566
760	1566	788	1510
760	1566	780	1526
776	1534	752	1582
776	1534	752	1582
768	1549	772	1541
768	1549	780	1526
788	1510	784	1518
784	1518	788	1510
792	1503	796	1495
Moyenne série 1 (m/s) : 1541		Moyenne série 2 (m/s) : 1536	
Moyenne sur les 20 valeurs (m/s) : 1538			
Ecart type sur les 20 valeurs (m/s) : 28			

La vitesse théorique des ondes P dans l'eau est de 1 500 m/s, le résultat obtenu est donc cohérent avec la valeur référence validant ainsi le banc d'essai. On observe un écart-type représentant 1.82% de la valeur moyenne ce qui montre une bonne répétabilité du banc

L'hydrophone ne capte pas de variation de pression lorsque le banc est en configuration « ondes S », ce qui correspond à nos attentes puisque les ondes S ne peuvent pas se propager dans l'eau.

b) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé en eau

- Ondes P : Distance (m) : 1.06

SERIE 1		SERIE 2	
temps (ms)	vitesse (m/s)	temps (ms)	vitesse (m/s)
3,48	305	3,5	303
3,64	291	3,42	310
3,64	291	3,46	306
3,4	312	3,42	310
3,44	308	3,52	301
3,52	301	3,4	312
3,44	308	3,36	315
3,64	291	3,42	310
3,42	310	3,54	299
3,64	291	3,36	315

Moyenne série 1 (m/s) : 300.9

Moyenne série 2 (m/s) : 308.2

Moyenne sur les 20 valeurs (m/s) : 290

Ecart type sur les 20 valeurs (m/s) : 8.1

- Ondes S : Distance (m) : 0.86

SERIE 1		SERIE 2	
temps (ms)	vitesse (m/s)	temps (ms)	vitesse (m/s)
4,68	184	4,72	182
4,6	187	4,52	190
4,76	181	4,6	187
4,68	184	4,44	194
4,48	192	4,44	194
4,52	190	4,44	194
4,6	187	4,52	190
4,48	192	4,56	189
4,8	179	4,72	182
4,76	181	4,68	184

Moyenne série 1 (m/s) : 186

Moyenne série 2 (m/s) : 189

Moyenne sur les 20 valeurs (m/s) : 187

Ecart type sur les 20 valeurs (m/s) : 4.8

**c) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (10%
huile, 90% eau)**

- Ondes P : Distance (m) : 1.03

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
4,18	246	3,94	261	3,96	260	4,12	250
4,06	254	3,88	265	3,98	259	4,14	249
4	258	4,06	254	3,92	263	4,12	250
4,26	242	3,94	261	3,83	269	4,26	242
3,96	260	4,16	248	4,18	246	4,08	252
4,1	251	3,96	260	4,04	255	4	258
4	258	3,96	260	4,06	254	3,92	263
4	258	4,14	249	4,04	255	4	258
3,9	264	3,9	264	4,06	254	4,2	245
4,14	249	4,22	244	3,98	259	4	258
Moyenne : 254		Moyenne : 257		Moyenne : 257		Moyenne : 252	
Moyenne totale : 255							
Ecart type : 6.8							

- Ondes S : Distance (m) : 0.81

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
3,54	229	3,54	229	3,68	220	3,54	229
3,48	233	3,56	228	3,64	223	3,68	220
3,44	235	3,5	231	3,62	224	3,48	233
3,66	221	3,48	233	3,64	223	3,46	234
3,66	221	3,54	229	3,6	225	3,46	234
3,5	231	3,66	221	3,6	225	3,66	221
3,68	220	3,5	231	3,56	228	3,54	229
3,44	235	3,52	230	3,54	229	3,6	225
3,62	224	3,72	218	3,72	218	3,54	229
3,68	220	3,64	223	3,52	230	3,52	230
Moyenne : 227		Moyenne : 227		Moyenne : 224		Moyenne : 228	
Moyenne totale : 227							
Ecart type : 5.2							

**d) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (20%
huile, 80% eau)**

Résultats aberrants que nous ne prendrons pas en compte pour la courbe.

- Ondes P : Distance (m) : 1.2

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
4,4	273	4,4	273	4,6	261	4,58	262
4,4	273	4,48	268	4,56	263	4,46	269
4,64	259	4,68	256	4,52	265	4,56	263
4,6	261	4,56	263	4,44	270	4,62	260
4,64	259	4,48	268	4,64	259	4,66	258
4,84	248	4,64	259	4,48	268	4,56	263
4,44	270	4,8	250	4,78	251	4,66	258
4,64	259	4,48	268	4,56	263	4,5	267
4,64	259	4,52	265	4,56	263	4,74	253
4,56	263	4,48	268	4,5	267	4,6	261
Moyenne : 262		Moyenne : 264		Moyenne : 263		Moyenne : 261	
Moyenne totale : 263							
Ecart type : 6.1							

- Ondes S : Distance (m) : 0.99

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
3,36	295	3,42	289	3,5	283	3,46	286
3,52	281	3,54	280	3,52	281	3,5	283
3,52	281	3,5	283	3,5	283	3,36	295
3,42	289	3,54	280	3,58	277	3,64	272
3,66	270	3,34	296	3,6	275	3,48	284
3,52	281	3,6	275	3,68	269	3,48	284
3,54	280	3,52	281	3,52	281	3,48	284
3,48	284	3,58	277	3,4	291	3,5	283
3,5	283	3,46	286	3,6	275	3,48	284
3,5	283	3,64	272	3,46	286	3,52	281
Moyenne : 283		Moyenne : 282		Moyenne : 280		Moyenne : 284	
Moyenne totale : 282							
Ecart type : 6.3							

**e) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (30%
huile, 70% eau)**

- Ondes P : Distance (m) : 1.12

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
6,6	170	6,4	175	6,52	172	6,52	172
6,48	173	6,48	173	6,32	177	6,52	172
6,52	172	6,44	174	6,44	174	6,4	175
6,44	174	6,6	170	6,56	171	6,44	174
6,48	173	6,6	170	6,44	174	6,72	167
6,44	174	6,6	170	6,56	171	6,6	170
6,6	170	6,64	169	6,4	175	6,44	174
6,44	174	6,6	170	6,48	173	6,64	169
6,48	173	6,52	172	6,52	172	6,56	171
6,52	172	6,48	173	6,72	167	6,52	172
Moyenne : 172		Moyenne : 171		Moyenne : 172		Moyenne : 171	
Moyenne totale : 172							
Ecart type : 2.3							

- Ondes S : Distance (m) : 0.93

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
3,72	250	3,56	261	3,8	245	3,6	258
3,64	255	3,84	242	3,7	251	3,4	274
3,72	250	3,76	247	3,6	258	3,6	258
3,8	245	3,72	250	3,5	266	3,64	255
3,72	250	3,6	258	3,6	258	3,48	267
3,68	253	3,56	261	3,4	274	3,48	267
3,88	240	3,88	240	3,52	264	3,8	245
3,68	253	3,6	258	3,8	245	3,52	264
3,88	240	3,88	240	3,88	240	3,6	258
3,56	261	3,64	255	3,44	270	3,52	264
Moyenne : 250		Moyenne : 251		Moyenne : 257		Moyenne : 261	
Moyenne totale : 255							
Ecart type : 9.8							

f) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (40% huile, 60% eau)

- Ondes P : Distance (m) : 1.16

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
7,68	151	7,56	153	7,48	155	7,64	152
7,68	151	7,88	147	7,56	153	7,64	152
7,68	151	7,52	154	7,56	153	7,32	158
7,6	153	7,72	150	7,56	153	7,48	155
7,52	154	7,72	150	7,44	156	7,6	153
7,76	149	7,6	153	7,68	151	7,32	158
7,84	148	7,56	153	7,56	153	7,52	154
7,76	149	7,64	152	7,52	154	7,48	155
7,84	148	7,52	154	7,6	153	7,48	155
7,56	153	7,48	155	7,84	148	7,28	159
Moyenne : 151		Moyenne : 152		Moyenne : 153		Moyenne : 155	
Moyenne totale : 153							
Ecart type : 2.8							

- Ondes S : Distance (m) : 0.98

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
2,92	336	3,24	302	3,16	310	3,08	318
3,24	302	3,24	302	2,96	331	3,12	314
3,12	314	3,08	318	3,08	318	3,28	299
3,16	310	3,08	318	3,08	318	3,24	302
2,84	345	3,08	318	3,24	302	3,24	302
3,16	310	3,2	306	3,16	310	3,28	299
3,04	322	3,2	306	3,28	299	3,2	306
3,32	295	3,12	314	3,24	302	3,2	306
3,04	322	3,12	314	3,2	306	3,36	292
3,12	314	3,2	306	3,24	302	3,28	299
Moyenne : 317		Moyenne : 311		Moyenne : 310		Moyenne : 304	
Moyenne totale : 310							
Ecart type : 11.0							

g) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (50% huile, 50% eau)

- Ondes P : Distance (m) : 1.13

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
6,84	165	6,72	168	6,8	166	6,68	169
6,68	169	6,72	168	6,68	169	6,68	169
6,88	164	6,64	170	6,76	167	6,64	170
6,8	166	6,68	169	6,76	167	6,64	170
6,88	164	6,84	165	6,64	170	6,88	164
6,84	165	6,96	162	6,68	169	6,68	169
6,72	168	7,04	161	6,64	170	6,84	165
6,72	168	6,76	167	6,76	167	6,88	164
6,7	169	6,8	166	6,72	168	6,76	167
6,6	171	6,8	166	6,72	168	6,88	164
Moyenne : 167		Moyenne : 166		Moyenne : 168		Moyenne : 167	
Moyenne totale : 167							
Ecart type : 2.4							

- Ondes S : Distance (m) : 0.89

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
2,6	342	2,82	316	2,74	325	2,8	318
2,72	327	2,82	316	2,74	325	2,66	335
2,68	332	2,84	313	2,64	337	2,68	332
2,8	318	2,62	340	2,7	330	2,72	327
2,84	313	2,74	325	2,72	327	2,8	318
2,76	322	2,76	322	2,7	330	2,66	335
2,68	332	2,68	332	2,7	330	2,7	330
2,68	332	2,82	316	2,68	332	2,7	330
2,7	330	2,74	325	2,72	327	2,78	320
2,76	322	2,74	325	2,74	325	2,7	330
Moyenne : 327		Moyenne : 323		Moyenne : 329		Moyenne : 327	
Moyenne totale : 327							
Ecart type : 7.1							

h) Vitesses des ondes P et S dans le sable saturé (60% huile, 40% eau)

- Ondes P : Distance (m) : 1.06

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
6,24	170	6,56	162	6,44	165	6,48	164
6,32	168	6,52	163	6,4	166	6,4	166
6,2	171	6,24	170	6,36	167	6,24	170
6,6	161	6,32	168	6,36	167	6,36	167
6,32	168	6,6	161	6,4	166	6,36	167
6,28	169	6,36	167	6,32	168	6,44	165
6,28	169	6,24	170	6,4	166	6,56	162
6,72	158	6,4	166	6,44	165	6,36	167
6,32	168	6,44	165	6,4	166	6,36	167
6,56	162	6,4	166	6,4	166	6,44	165
Moyenne : 166		Moyenne : 165		Moyenne : 166		Moyenne : 166	
Moyenne totale : 166							
Ecart type : 2.9							

- Ondes S : Distance (m) : 0.81

SERIE 1		SERIE 2		SERIE 3		SERIE 4	
t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)	t (ms)	v (m/s)
2,36	343	2,22	365	2,28	355	2,26	358
2,22	365	2,26	358	2,28	355	2,26	358
2,28	355	2,26	358	2,22	365	2,22	365
2,32	349	2,36	343	2,32	349	2,24	362
2,26	358	2,28	355	2,26	358	2,28	355
2,24	362	2,26	358	2,22	365	2,28	355
2,26	358	2,22	365	2,22	365	2,32	349
2,24	362	2,32	349	2,28	355	2,26	358
2,38	340	2,28	355	2,26	358	2,28	355
2,52	321	2,24	362	2,24	362	2,36	343
Moyenne : 351		Moyenne : 357		Moyenne : 359		Moyenne : 356	
Moyenne totale : 356							
Ecart type : 8.6							

Annexe 3 : Calcul des volumes d'huile

Porosité des sables :

Type de sable	Volume de sable (mL)	Volume d'eau (mL)	porosité = Veau/Vsable
Gedimat	100	30,5	0,305
NE-34	100	33	0,33

Volume d'huile nécessaire pour chaque expérience :

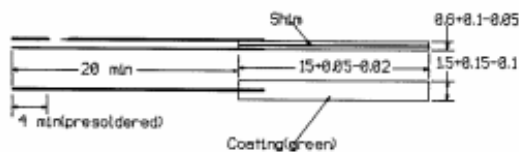
Taux d'huile	10%	20%	30%	40%	50%	60%	Volume total d'huile (L)
Vhuile Gedimat (L)	1,7	3,5	5,2	7,0	8,7	10,5	36,6
Vhuile NE-34 (L)	1,9	3,8	5,7	7,6	9,4	11,3	39,6

$$V_{\text{huile}} = V_{\text{sable}} * \text{porosité} * \text{taux d'huile}$$

Volume de sable dans le fossé (m3)	0,057204
------------------------------------	----------

Annexe 4 : Fiche technique du capteur de vibration

PIEZOELECTRIC CERAMIC BIMORPH ELEMENT



This piezoceramic bi-morph element is a versatile low power electromechanical transducer capable of converting mechanical or acoustic energy to electrical energy. When the element is stressed or subjected to vibration, the minute movement causes one layer to be under tension while the other is under compression, since the two layers are polarised in opposite directions the opposite stresses in each layer will produce an electrical output or charge.

FEATURES: High compliance
Low mass
High efficiency
Non-magnetic
High Capacitance - low impedance
Moisture proof

APPLICATIONS:
Vibration/stress sensors
Phonograph cartridges
Micro-positioners

TECHNICAL SPECIFICATION:

Dimensions:	15mm x 1.5mm x 0.6mm
Capacitance:	750pF ± 170
Dielectric Constant :	ε2000
Piezo constant -	9 ³¹ (x10 ⁻³ V-m/N): 12.1
Electromechanical Coupling Factor:	60
Compliance (x10 ⁻⁴ m ² /N):	6.6
Max stress:	50-100µm
Output:	@ 5mm clamp from lead-end (cantilever action) vibration @ 10µm P-P = 4V P-P
Impedance:	Z = 1 M OHM

Annexe 5 : Schéma du système terrain amélioré

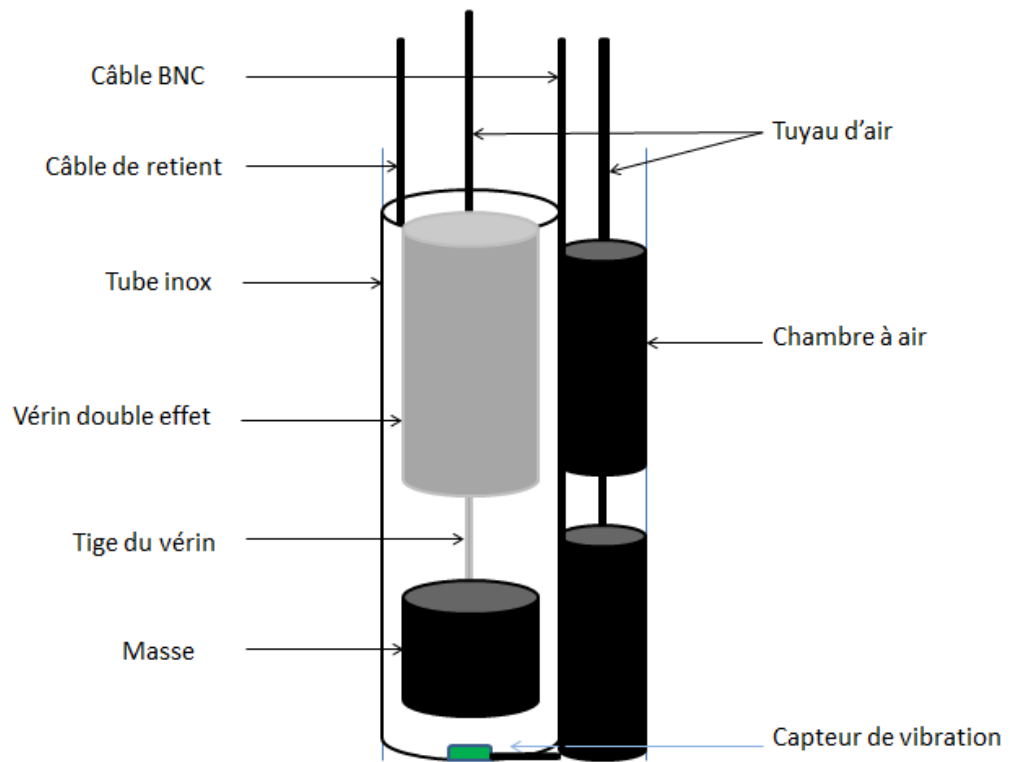


Figure 21 : Schéma du système terrain amélioré

ANNEXE 3.2

Article scientifique

Comparison of soil solution sampling techniques to assess metal fluxes from contaminate soil to groundwater

Publié dans Environmental Monitoring and Assessment

2014

Comparison of soil solution sampling techniques to assess metal fluxes from contaminated soil to groundwater

F. Coutelot · V. Sappin-Didier · C. Keller · O. Atteia

Received: 11 March 2014 / Accepted: 11 September 2014
 © Springer International Publishing Switzerland 2014

Abstract The unsaturated zone plays a major role in elemental fluxes in terrestrial ecosystems. A representative chemical analysis of soil pore water is required for the interpretation of soil chemical phenomena and particularly to assess Trace Elements (TEs) mobility. This requires an optimal sampling system to avoid modification of the extracted soil water chemistry and allow for an accurate estimation of solute fluxes. In this paper, the chemical composition of soil solutions sampled by Rhizon® samplers connected to a standard syringe was compared to two other types of suction probes (Rhizon®+vacuum tube and Rhizon®+diverted flow system). We investigated the effects of different vacuum application procedures on concentrations of spiked elements (Cr, As, Zn) mixed as powder into the first 20 cm

of 100-cm columns and non-spiked elements (Ca, Na, Mg) concentrations in two types of columns (SiO₂ sand and a mixture of kaolinite+SiO₂ sand substrates). Rhizon® was installed at different depths. The metals concentrations showed that (i) in sand, peak concentrations cannot be correctly sampled, thus the flux cannot be estimated, and the errors can easily reach a factor 2; (ii) in sand+clay columns, peak concentrations were larger, indicating that they could be sampled but, due to sorption on clay, it was not possible to compare fluxes at different depths. The different samplers tested were not able to reflect the elemental flux to groundwater and, although the Rhizon®+syringe device was more accurate, the best solution remains to be the use of a lysimeter, whose bottom is kept continuously at a suction close to the one existing in the soil.

F. Coutelot (✉) · O. Atteia
 ENSEGID, EA4592 G&E,
 EGID universit  Bordeaux-3, 1, allée Daguin, 33607 Pessac,
 France
 e-mail: fanny.coutelot@gmail.com

V. Sappin-Didier
 UMR TCEM, INRA, Centre de recherche
 Bordeaux—Aquitaine,
 BP 81, 33883 Villenave d’Ormon Cedex, France

C. Keller
 CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, UMR
 AMUI-CNRS 7330—Technop le de l’Environnement
 Arbois-Méditerranée,
 BP 80, 13545 Aix-en-Provence, Cedex 4, France

F. Coutelot · O. Atteia
 Fondation InnovaSol,
 Pessac, France

Keywords Soil solution · Sampling methods · Solute flux · Rhizon · Column experiment

Introduction

The capacity of a soil to store and release chemicals influences crop production farm profitability and the quality of groundwater (Gish and Kung 2007). The flux of water at the bottom of the soil profile is an important parameter in many drainage studies. Unfortunately, the deep percolation through the bottom of the soil profile is difficult to assess (Kowalik 2006). To estimate the elemental flux, it is necessary to measure both the water flow and all element concentrations.

The moving water in soil can be split into gravitational water and capillary water. The gravitational water is the free water moving through the soil by gravity and is found in the macropores of the soil. On the contrary, the capillary water is held in the micropores of the soil by cohesion forces stronger than gravity.

The proportion of the two types of water may have a significant influence on the chemistry of draining water (Heinrichs et al. 1996). Indeed, Reynolds et al. (2004) have shown in a field study that concentrations of trace elements (TEs) were higher in soil solutions collected by suction samplers from those collected by zero-tension samplers. The latter samples preferentially macropores or bypass water (recent rainfall, irrigation events, preferential flow). As a significant part of the flow to groundwater occurs in homogeneous soils as capillary water (Di Bonito 2005), zero-tension lysimeters alone are not adapted to assess element fluxes to groundwater (Zhu et al. 2002).

As ceramic cups have been shown to both adsorb and release elements and thus change the chemistry of the soil solution, the “Rhizon®” soil moisture sampler has been preferred as it allows sampling without significantly disturbing the structure of the soil and the chemistry of the soil solution (Beesley et al. 2010; Di Bonito 2005; Duquette 2010; Moreno-Jiménez et al. 2011). However “Rhizon®” soil moisture samplers give values for a single point or a very small volume of soil, and thus do not take into account the textural and structural heterogeneity across a soil profile and consequently at field scale or larger (Armstrong et al. 1999). Moreover, they require an estimate of the drainage volume in order to calculate fluxes.

The main goal of this work was to find a sampling technique that may be able to assess as accurately as possible fluxes of various elements through the soil as compared to the flux measured at the bottom of a soil profile. In order to identify the various parameters that may be responsible for elemental composition and water flux variations, column experiments were performed with either pure sand or a mixture of sand and kaolinite, spiked or not with various elements. The pore water was collected by different suction samplers and compared to the results of the outlet of the columns. In order to identify the effect of moisture on the elemental composition of the soil solution, static substrate-water experiments were performed.

Materials and methods

Substrates

The substrates were prepared with Fontainebleau sand and the same sand mixed with pure kaolinite. Fontainebleau sand (type “Ga 39”) is composed of 98 % silica, whose saturated hydraulic conductivity in a column is $K=2.6 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ with a pH of 7 ± 0.5 (50 g L^{-1} , H_2O , $20 \text{ }^\circ\text{C}$). The sand was washed with nitric acid, rinsed with ultra pure water and dried in an air oven at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h before starting the experiment. Kaolinite was standard, obtained from Merck and consisted of about 96 % kaolinite and 4 % quartz (analyses were conducted using an X-ray diffractometer D500 (Siemens)), with a pH of 6.5 ± 0.5 (50 g L^{-1} , H_2O , $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

The metals added were chosen because they are among the most mobile ones and can present a threat to groundwater. The following metallic and metalloid minerals were used: $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, ZnCO_3 , Cr_2O_3 , and As_2S_2 . For As and Zn, the chemical forms were selected to reach solubility (standard solubility at pH 7) of a few millimolars, in order to provide continuous release. For Cr, this type of solubility was not found, so both soluble ($\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$) and fairly insoluble (Cr_2O_3) Cr minerals were chosen in order to provide gradual release. The addition of metallic minerals was made by weight of compound.

Column setup

The column setup is shown in Fig. 1. PVC columns of 100 cm length and 7.6 cm inside diameter were closed at the bottom by a PVC cap with holes (diameter 6 mm). The polluted substrate (“topsoil”) was placed at the top 20 cm of the column ($\sim 2 \text{ kg}$, Fig. 1), the rest of the column was filled with the same material but non-spiked. Six columns were prepared, three with pure Fontainebleau sand (denoted as: S1, S2, S3) and three with 95 % of sand and 5 % kaolinite (denoted as: CS1, CS2, CS3). The top 20 cm of all columns (“topsoil”) was spiked with a mixture of $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, ZnCO_3 , Cr_2O_3 , and As_2S_2 so as to reach element concentrations of 68, 80, 148, and 19 mmol kg^{-1} , respectively, for Cr, Zn, Cr, and As.

In each column, 13 Rhizon® soil moisture samplers (5-cm-long Rhizon® samplers, Rhizosphere Research Products, the Netherlands) were installed at 15, 22, 25,

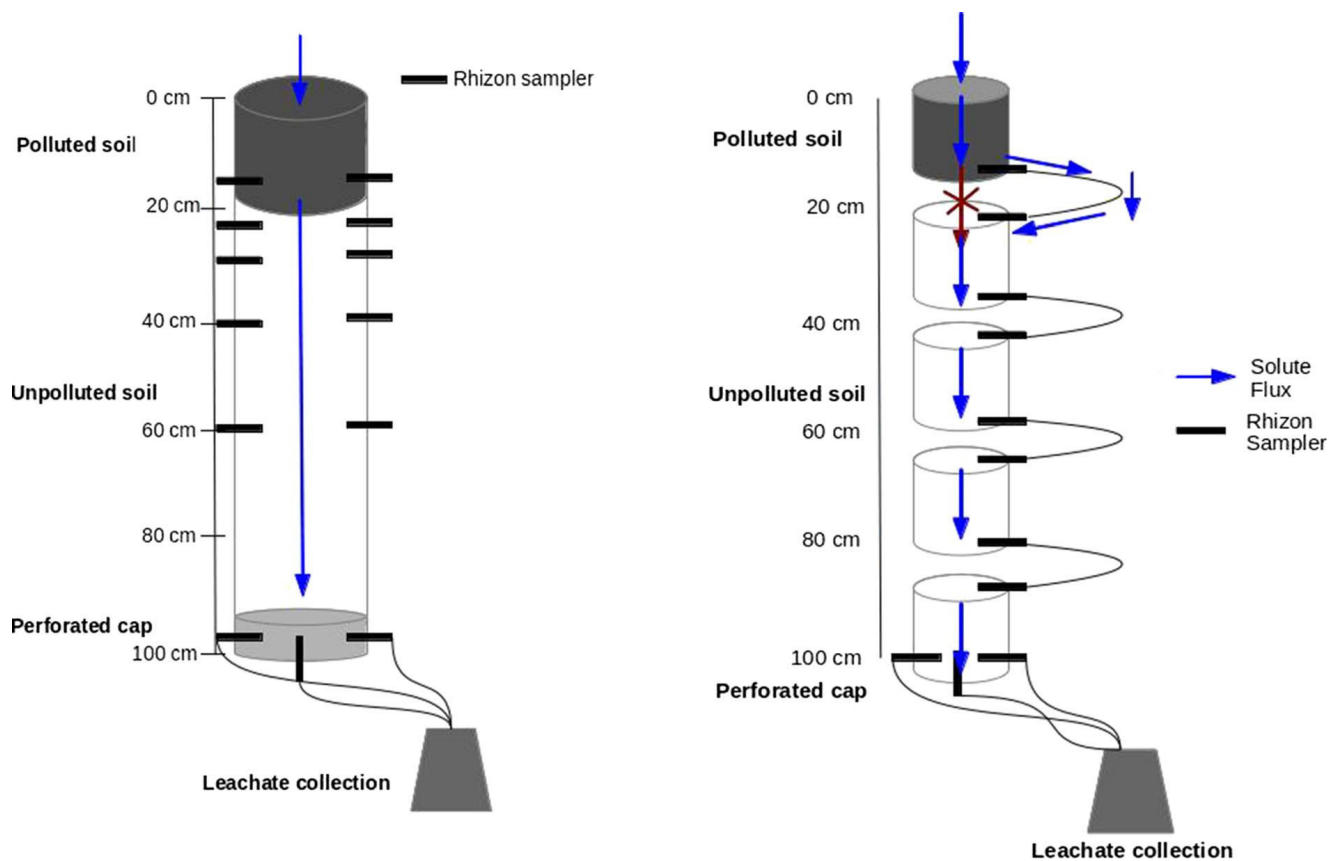


Fig. 1 Schematic view of the column experiment setup. *left* Classic column setup “S” and “P”; *right* Deviated flow setup “F”

40, 60 (two Rhizon[®] per depth, with mixed solution) and 100 cm depth (three Rhizon[®] at 120° of each other). A depth of 0 cm corresponded to the surface of the “topsoil” layer. The samplers at 15, 22, and 25 cm were set to investigate changes in soil solution composition across the substrate layer boundary. Three Rhizon[®] samplers were installed at the bottom of the columns and connected to a vacuum vessel, to continuously collect the leachate by applying a constant suction (-100 mb). The three Rhizon[®] samplers were bulked together as one sample. Rhizon[®]s were acid-cleaned (0.01 M HNO_3) prior to installation. The suction cups were inserted horizontally in the soil. Thus, the samples taken from these suction cups could be considered as an average soil solution at a given depth (soil volume sampled ca. 14 cm³ per Rhizon[®] (Duquette 2010)).

Vacuum types

Connected to the Rhizon[®] samplers, three types of suction were applied to each replicate group, that is: (i)

syringe probes (“S”); (ii) vacuum samplers (“P”), and (iii) deviated flow (“F”).

Using 10-ml plastic syringes “S” applied to Rhizon[®] samplers, we measured with a vacuum gauge an average suction of -700 ± 10 mbar. The vacuum samplers “P” consisted of a centrifuge tube plugged with a rubber stopper sealed and perforated by two Tygon tubes (fixed pressure device). A tube maintained the vacuum while the second was connected to the Rhizon[®] probe. The applied vacuum was measured using a tensiometer and was close to -100 ± 5 mbar.

In order to sample the whole flow of solute through soil at each depth, we built a third setup called “deviated flow” “F”: the column was divided into five pieces where water was transferred from one to the other pieces by Rhizon[®] and Tygon tubings connected to a peristaltic pump (Fig. 1) (fixed flux device). This flux, despite a pump regulation, was different from the one in the other columns.

Two columns (S1 and CS1) were built using syringes, two columns (S2 and CS2) were built with half syringe samplers and the other half vacuum samplers,

and two other columns (S3 and CS3) with the deviated flow.

Column experiments—protocol

The columns were successively irrigated with several additions of 160 ml of tap water (0.75, 0.58, and 1.53 mM of Ca, Mg, and Na, respectively) during 60 days. Four successive watering periods were applied: (1) the soil columns were watered with 160 ml per 24 h (corresponding to a rainfall of about 40 mm) in 4 days (160 ml×4 times in 4 days); (2) the columns were watered with 160 ml per 48 h in 8 days (160 ml×4 times in 8 days); (3) with 160 ml per 96 h in 16 days (160 ml×4 times in 16 days); (4) 160 ml per 192 h in 32 days (160 ml×4 times in 32 days). To avoid any evapotranspiration, the columns were closed at the top with aluminum paper.

Soil solution samplers (Rhizon®) in the profile were under-pressurized immediately after watering and sampled as soon as 1 mL was collected while the flow leaving the column (1-m deep) was sampled continuously. In the profile, the filling time for samplers spanned from 1 min to 24 h, as a function of depth. The total sampled volume in the profile was 10 mL (distributed over all profile Rhizon®) which represented less than 7 % of outlet.

The elemental fluxes were obtained by multiplying the water discharge by the measured concentrations. The water discharge was measured daily at the outlet while it was estimated to be equal to the watering amount at 22 and 25 cm. Fluxes presented here were those obtained at 22 and 25 cm, other depths gave similar trend values.

Static experiments

In order to investigate the effect of moisture on the elemental composition of the soil solution, four types of treatment were performed with the same elements as listed above: (1) a highly polluted Fontainebleau sand, with $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, ZnCO_3 , Cr_2O_3 , and As_2S_2 with element concentration of 68, 80, 148, and 19 mol kg^{-1} for Cr, Zn, Cr, and As, respectively; (2) a lightly polluted sand, with $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, ZnCO_3 , Cr_2O_3 , and As_2S_2 with element concentration of 0.68, 0.80, 14.8, and 0.19 mmol kg^{-1} respectively; (3) a mixture of sand+clay (equivalent to the previously used one) lightly; and (4) highly polluted.

Substrates (100 g) were saturated with tap water (100 %) then stabilized for 8 days at 20 °C to equilibrate the system. The substrates were not shaken during the experiment. The soil solution was sampled with a syringe connected to a Rhizon® by 5 ml successive steps until 50 % soil saturation was reached, the value which was the maximum that could be sampled by syringe.

Analyses

The pH in the solutions was determined with micro electrode (± 0.02 pH units). The spiked elements (Cr, As, Zn) and the non-spiked elements (Ca, Mg, Na, Ni) in solution were measured by ICP-OES (Thermo Fisher, iCAP 4000, detection limits: As 0.026 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Ca 1.025 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Cr 0.0115 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Mg 0.29 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Na 2.66 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Zn 0.0046 $\mu\text{mol L}^{-1}$), with a standard error of less than 5 % between three replicates. The water used for analyses was purified with Milli-Q Water Purification system (18 M Ω , Millipore Corporation).

Results and discussion

Static experiment

“S” samplers, by construction, collect water at higher depression, than the “P” and “F” ones. The static substrate-water equilibrium experiments were performed to see if the differential depression applied to columns might be responsible for differences in soil solution composition.

The pH of the solution collected was similar throughout the tested range of saturation (pH 7.5–8). Arsenic concentration in solution was close to 10 mg L^{-1} when the soil was quasi-saturated (95 %) and remained stable until 60 % saturation (Fig. 2). The trends of the results are quite similar for all elements (Cr, Zn), for both concentrations in both substrates except for the first 10 mL collected in the sand columns.

Despite differences between sand and sand+clay columns, which could be linked to the role of the clay particles; there was no effect of water content on the solution chemistry. In all cases, the concentrations in solution were the same for different water contents down to 50 % saturation, which was the lower limit for sampling with syringes.

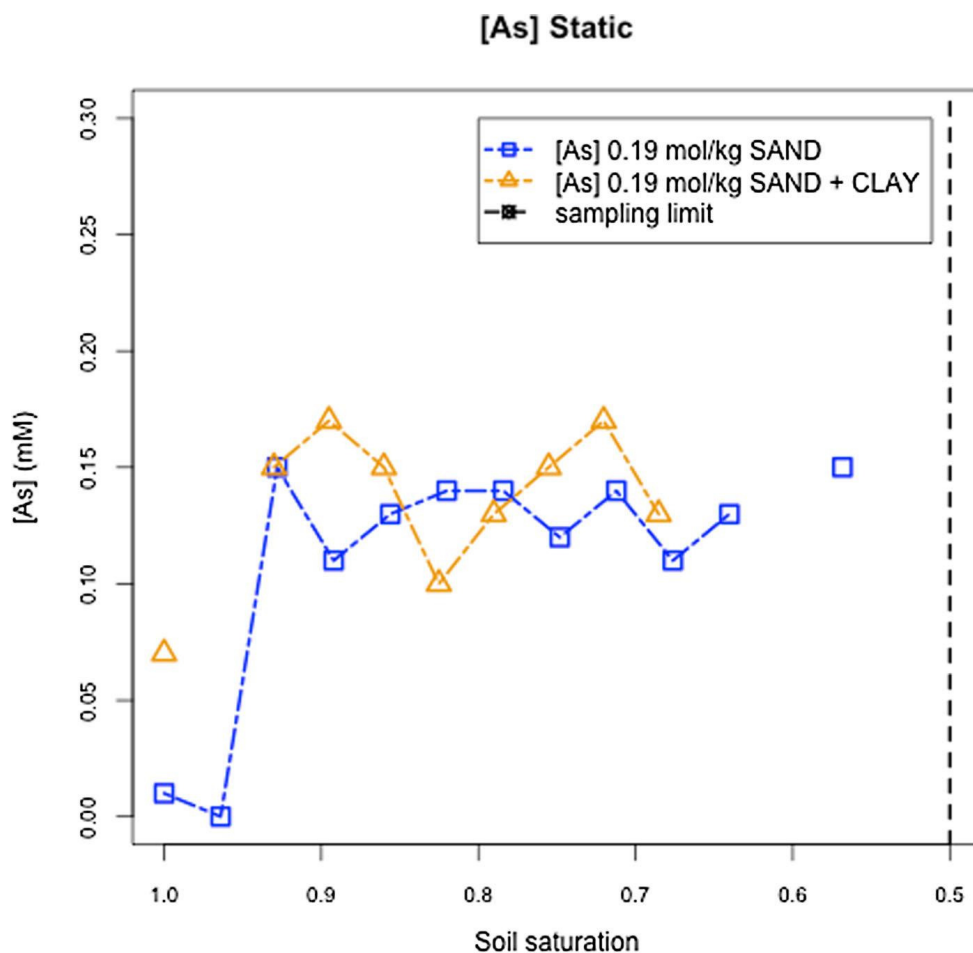


Fig. 2 As concentration versus soil saturation obtained in static experiment

Several authors suggest that water composition may be linked to suction (Gaudet et al. 1977). The results obtained in the static experiment show that As, Cr, and Zn (spiked elements) concentrations of solutions collected by “S” are constant for a soil water saturation between 50 and 90 % indicating that in our case water saturation was not responsible for concentration variation and that syringe linked to Rhizon would give consistent results over a significant range of soil water potentials. No link between water suction and composition can be established below this saturation, as syringe has not sampled this water.

In the static experiment, the water was immobile, giving time for the soil solution composition to equilibrate between all pore sizes, while this would not be the case for moving water as shown by Gaudet et al. (1997).

Water flux in the experimental columns

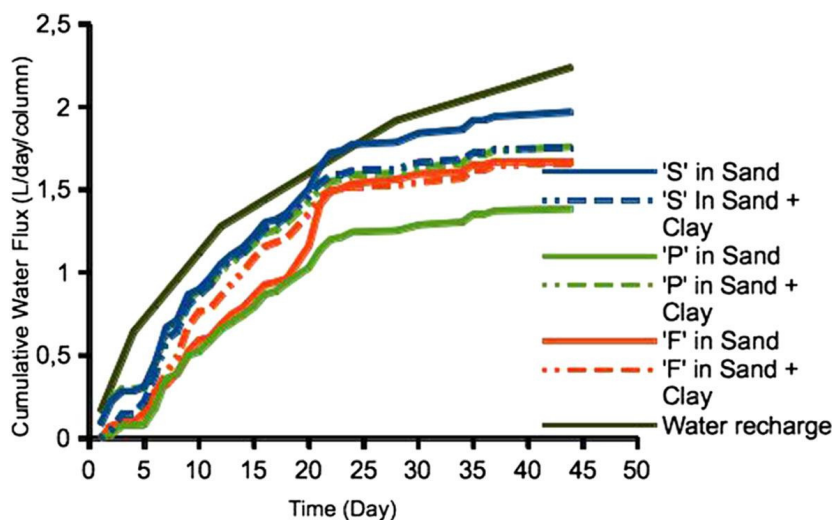
As our objective was to assess the influence of the sampling method on element fluxes, we first had to

calculate the water flux at the outlet. Figure 3 shows the cumulative water flux during the experiment for the different columns and the cumulative flux of watering. The cumulative water fluxes after day 20 at the outlet are consistent with the input water recharge, and indicate that the temporal delay is not more than 5 days (during which there was water storage within the column); this phenomenon was also observed by Kasteel et al. (2007). Despite all precaution taken to avoid evapotranspiration and leaks, it appeared that the slope of cumulative fluxes was smaller than the watering flux after day 20. This may be due to the small amount of water added, increasing the relative importance of losses.

Syringe samplers

To determine the variability within a substrate column, we compared the solution collected by the “S” probe with the solution collected at the outlet in the same column. We worked in cumulative fluxes as temporal interval and output volumes vary over time.

Fig. 3 Cumulative water flux calculated at the outlet of the different column devices



Non-spiked elements

The non-spiked elements are not present in the mixture of metals added. Because columns had been equilibrated with water before use and the water input was large (160 ml by day), we assumed that equilibrium between solution and minerals may have been reached during the experiment and thus fluxes in the profile should have been constant. If the flux in the profile was constant, then the outlet flux should be similar to the entering one. The cumulative fluxes of Ca, Mg, and Na calculated within the columns and at the outlet of the columns are presented in Fig. 4.

In sand columns, Na did not seem to interact with the substrates, as the outlet flux was quasi-equal to the Na flux added with watering. For Mg, the fluxes at 22 and 25 cm were similar to the outlet but higher than the watering flux.

For Ca and Mg in sand+clay column, the outlet flux was much higher than the watering flux and fluxes at 22 and 25 cm. This was even more obvious for Na in sand+clay, where fluxes at 22 and 25 cm were significantly higher than watering and flux at the outlet. These higher fluxes shall be linked to a release of these elements by clay.

However, because most of the variation in elemental concentrations occurred before day 24, fluxes calculations were recalculated starting from day 24 to compare stabilized fluxes. Following this assumption, in the sand system, cumulative fluxes for the outlet and at 22 and 25 cm were similar for all the elements analyzed, while large

differences were observed in the sand+clay system (Fig. 5).

Spiked elements

For spiked elements, we could not define a priori the outlet flux. In addition, an equilibration time was necessary to assess flux. Therefore, we only made the comparisons of the fluxes after stabilizing phases starting from the day 24 (Fig. 6).

The results after equilibration time showed that:

- All Cr fluxes in sand were similar showing the tracer behavior of anionic Cr and accurate sampling.
- For As in sand+clay columns, fluxes at 22 and 25 cm were similar and much higher than outlet fluxes. This behavior might be explained by sorption along the column.
- For Zn in both columns, there was a large difference between 22 and 25 cm fluxes, questioning the capacity of syringe samplers to get reliable Zn concentrations.
- For As in sand, and to a minor extent for Cr in sand+clay column, the outlet flux was clearly higher than fluxes at 22 and 25 cm. Knowing that water flux at the outlet was similar to that of the watering (Fig. 3) and the 22 and 25 cm sampling (see section [Materials and methods](#)) and that the columns were not contaminated below 22 cm, this difference may have only resulted from sampling under-concentrated water at 22 and 25 cm depth.

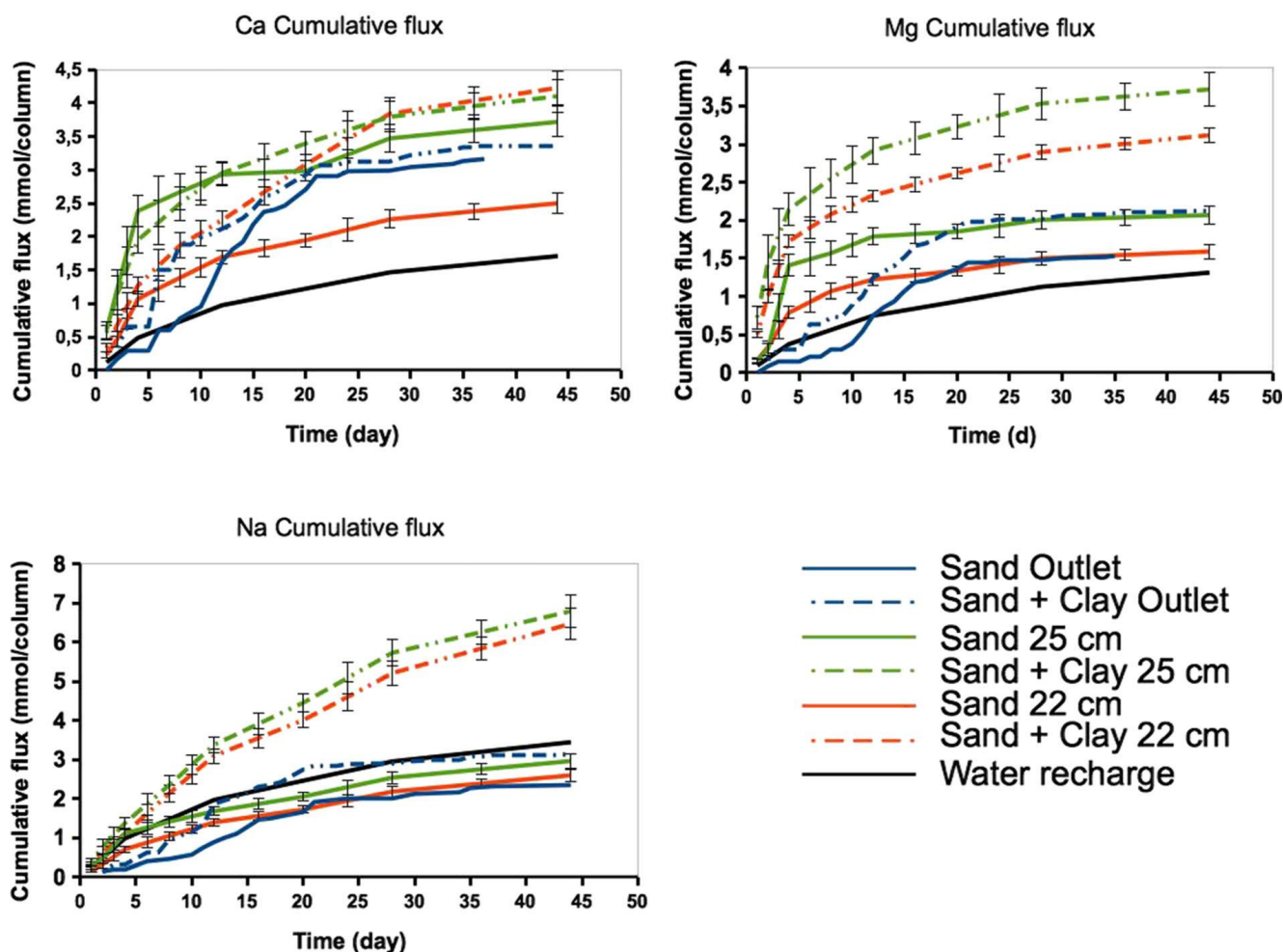


Fig. 4 Cumulative fluxes of Ca, Mg, and Na obtained by “S” sampler as a function of time compared to the cumulative flux of water recharge

Identification of maximal concentration

In order to assess the ability of the sampler to sample peak concentrations, we examined the maximum concentrations obtained regardless of the time of occurrence.

Chromium, As, and Zn maximum concentrations obtained by “S” in sand and sand+clay columns, are presented in Table 1. Peaks presented here corresponded to high concentrations during the first leaching volumes passed through the spiked layers.

Within sand columns, the maximum chromium concentration at the bottom of the spiked zone (22 or 25 cm) was equal to 34.2 mM, whereas it was 59.9 mM at the outlet (100 cm). Moreover, the peak at 40 cm (53.3 mM) was much higher than the one at 22 cm (1780 mg L⁻¹). This difference was also observed for arsenic, which had a maximum (peak) concentration in the column of

0.043 mM while it was higher at the output (0.052 mM). For zinc, the effect is the opposite: peak concentrations in the columns (2.38 mM) were higher than at the outlet (1.26 mM).

The variation of concentration values at the peak and at different depths might be a consequence of this absence of equilibrium under flowing conditions.

In sand+clay columns, concentrations were significantly higher than in sand. The maximum Cr, Zn, and As concentrations were, respectively, 135.5, 2.99, and 0.141 mM in the profile whereas it was 15.9, 0.12, and 0.013 mM at the outlet of the column.

In the first case, we can assume that the clay substrate should adsorb trace elements (As, Cr, and Zn) as has often been observed (Takahashi et al (1999)). Because of this adsorption, the flow of As, Cr, and Zn should be lower in the clay substrate with respect to the stream obtained in sand substrate alone. But the results obtained

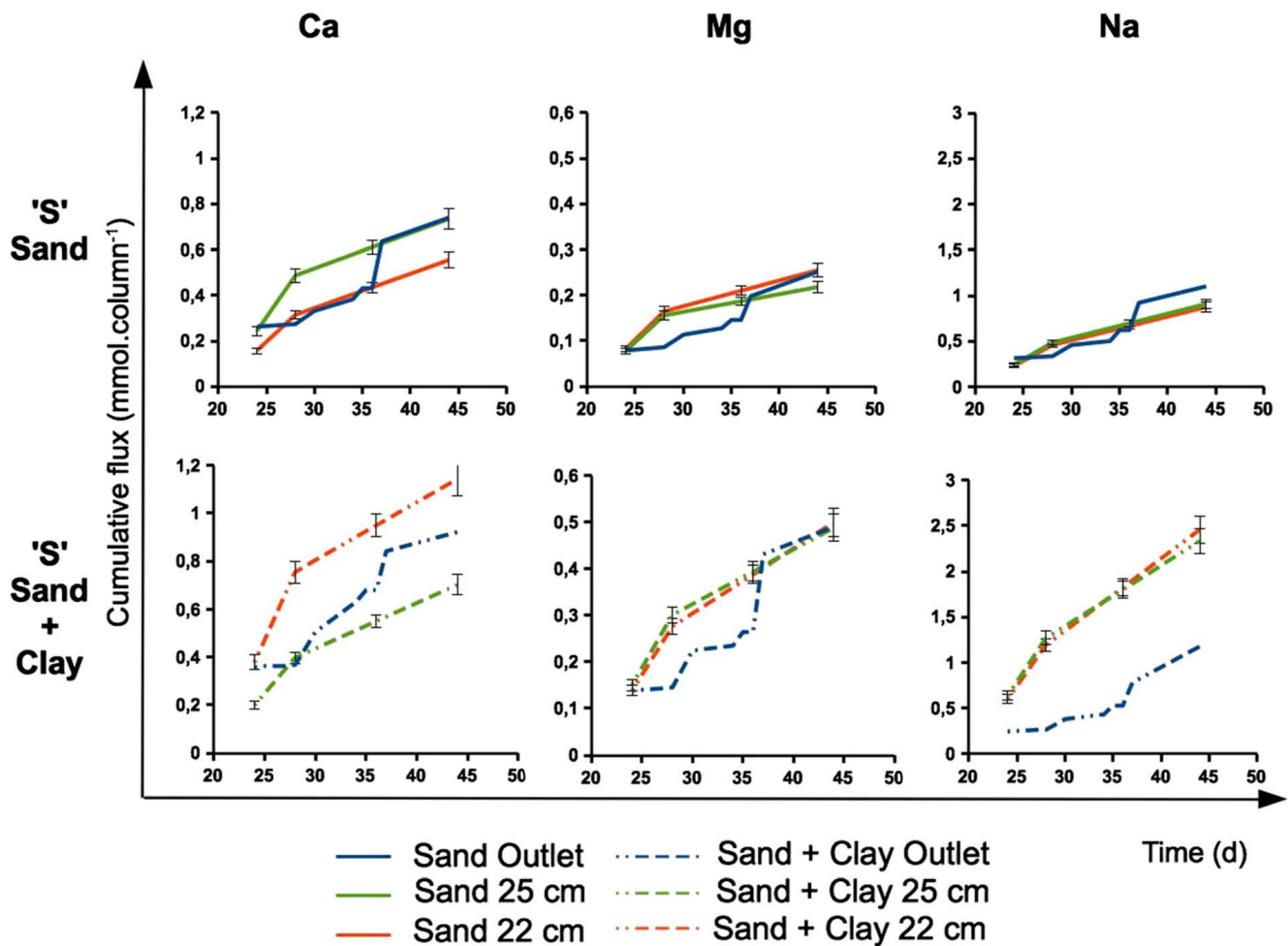


Fig. 5 Cumulative fluxes of Ca, Mg, and Na obtained by syringe from day 24 of the experiment, in sand column and in sand+clay columns

in the column (Fig. 6) and the maximum concentration (Table 1) show that the concentrations obtained in the clay substrate are larger than that of the substrate obtained in sand.

We believe that due to the higher capacity of the water retention clay substrate, the contact time between the contaminated area and the solution is higher in the clay substrate relative to the substrate-only sand. This allows time for the reaction of dissolved minerals to occur, thus increasing the flow of As, Cr, and Zn in the profile.

Comparison of methods

Non-spiked elements

A significant number of samples from “P” or “F” devices were lacking water, leading to a difficulty to assess precisely the fluxes. Figure 7 presents the calculated

cumulative fluxes from day 24 of the experiment for the two specific samplers, like for the “S” device; fluxes were stabilized after 24 days.

We observed three different patterns:

- i. The outlet fluxes were similar to the 22 and 25 cm fluxes. This was the case for Mg and Na sampled with the “F” device.
- ii. The outlet fluxes were lower than the 22 and 25 cm fluxes. This is the case for Ca sampled by “F” device in sand and for Na sampled by “P” device in sand+clay column.
- iii. There was a high variability between all fluxes, for all elements sampled by the “P” device.

These values tend to show that “P” and “F” samplers, although presenting different approaches, do not perform better than the classical syringe, while “S” shows less variability (Fig. 5).

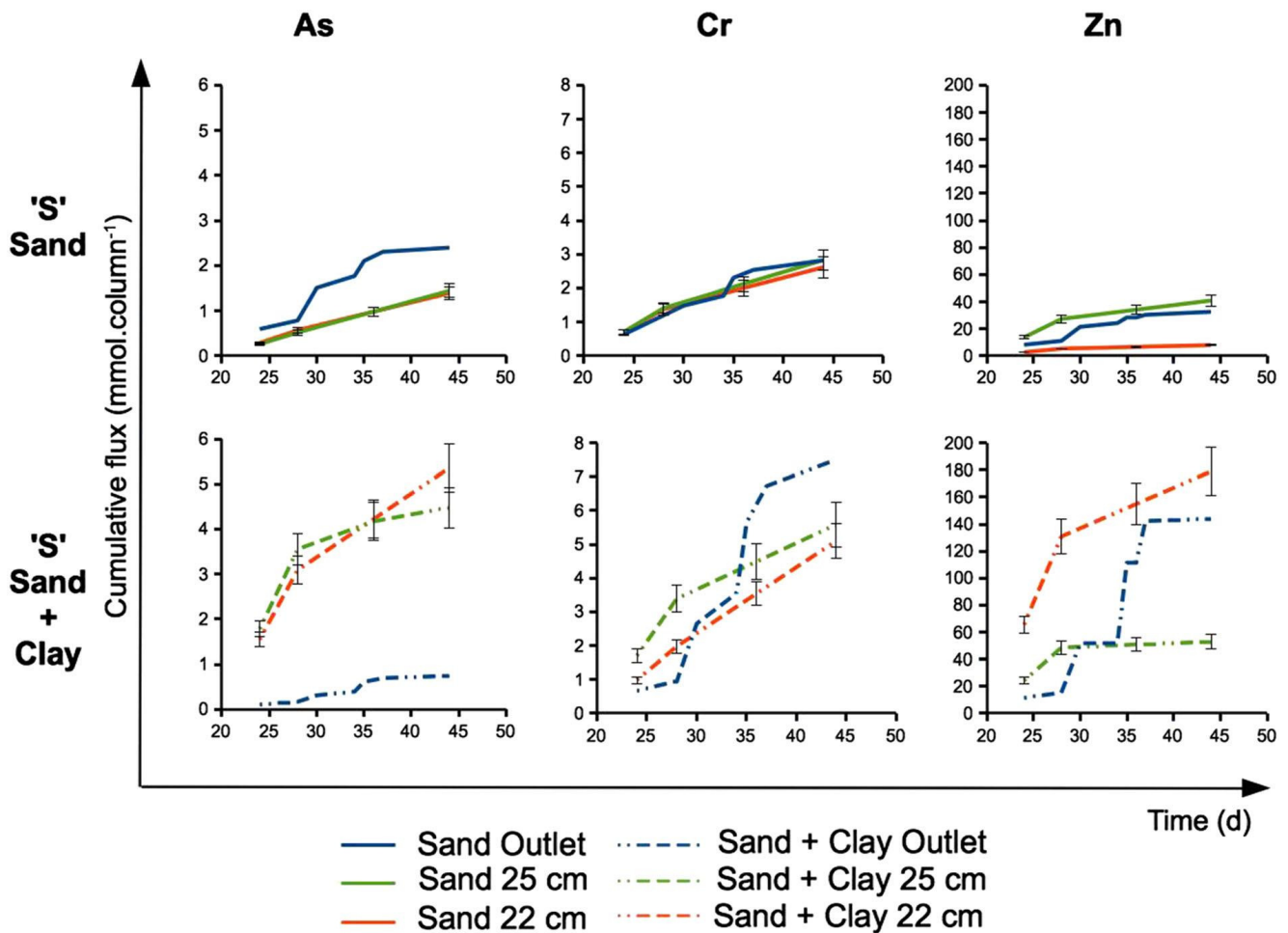


Fig. 6 Cumulative fluxes of As, Cr, and Zn obtained by syringe from day 24 of the experiment, in sand and sand+clay columns

Spiked elements

The results of “F” and “P” samplers for spiked elements (Fig. 8) showed even more differences between sampling locations than non-spiked elements. Only Cr in

sand+clay columns sampled by “P” sampler showed some consistency. Some fluxes could not be calculated due to lack of sampled solution. The syringe therefore remains the best way to sample.

Flux estimation

Cumulative fluxes obtained by syringe at various depths after a stabilization period were compared to the flux at the outlet of the column. It appears that in sand, and for non-spiked elements, the syringe samplers provided correct estimates of concentrations as the calculated flux were similar to the one measured at the outlet. It is worth mentioning that during the first 24 days the fluxes varied largely between columns and between input and output. A significant equilibration time is thus necessary before any flux estimation. This time corresponds to an equivalent of approximately 500 mm of infiltrated water. It also corresponds to the time at which the irrigation rate

Table 1 Maximum metal concentrations obtained with syringe sampler (mg L^{-1})

Depth (cm)	Sand			Sand+clay		
	Cr	As	Zn	Cr	As	Zn
15	29.1	0.027	2.07	135.5	0.141	2.99
22	34.2	0.026	2.38	37.8	0.028	0.67
25	Nd	Nd	Nd	75.9	0.060	0.66
40	53.3	0.043	2.56	61.5	0.063	0.29
60	41.8	0.033	0.28	20.8	0.016	0.05
100	59.9	0.052	1.26	15.9	0.013	0.12

Nd not detected

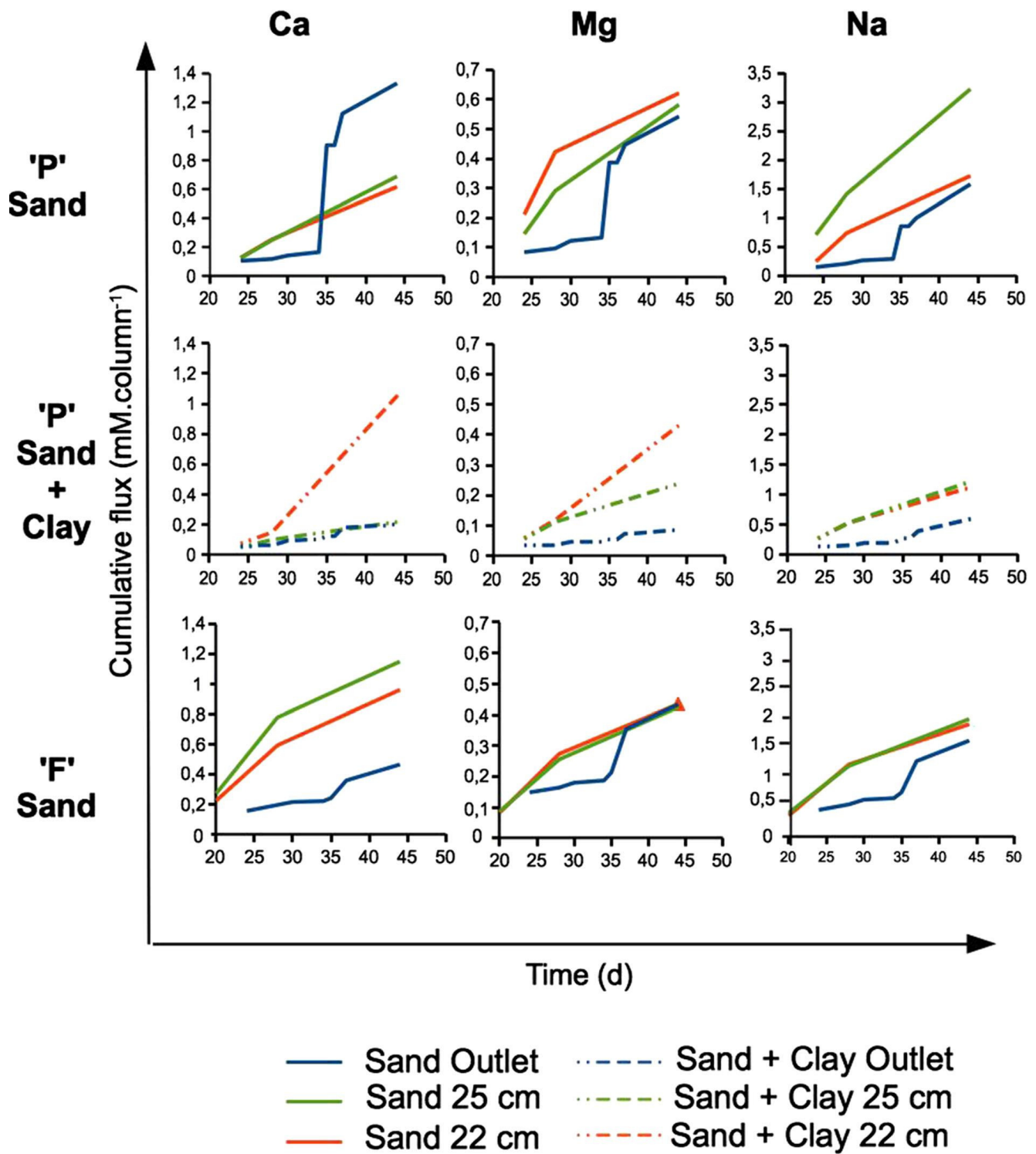


Fig. 7 Cumulative flux of Ca, Mg, and Na obtained by “F” and “P” from day 24 of the experiment, in sand column and in sand+clay columns

was significantly decreased. Therefore, the differences between input and output observed during the first phase could be linked to the effect of rapid flow.

For elements spiked as solids in the top 20 cm of the column, the flux estimation showed significant

deviation for As and Zn concentrations. This can be partly explained by the peak values of concentrations. Indeed, due to rapid flow during a short time, despite syringes sampling just after the irrigation events, it appeared that the syringe could not sample peak

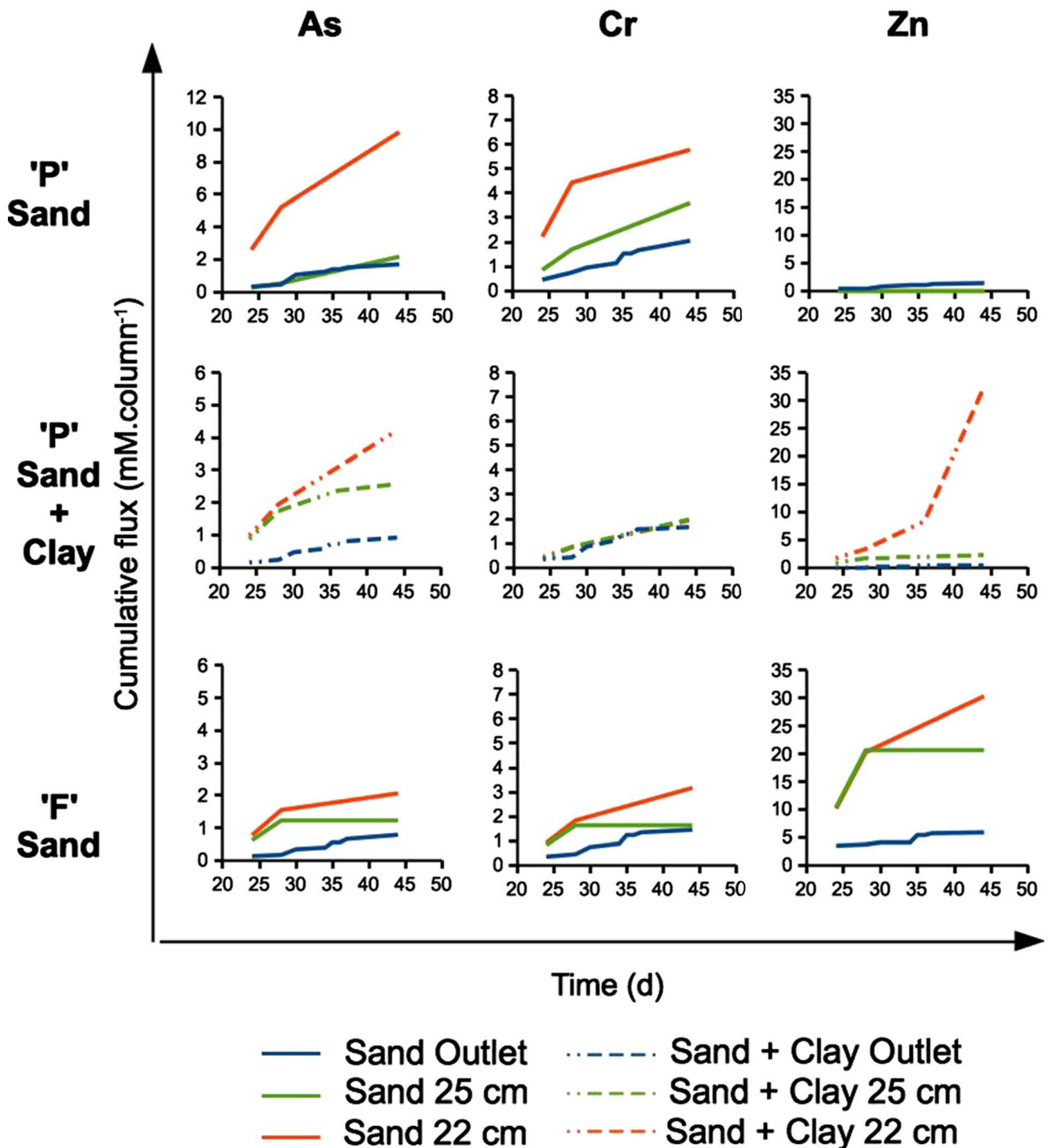


Fig. 8 Cumulative flux of As, Zn, and Cr obtained by “F” and “P” from day 24 of the experiment, in sand column and in sand+clay columns

values of concentration accurately. As shown by Bloem et al. (2009) in hydrophilic soil without cracks or other obvious causes of preferential flow, the spatial distribution of drainage and solute transport indicate markedly nonuniform flow in a soil. So, the difference observed sometime between 22 and

25 cm could be explained by a nonuniform flow in the column.

This phenomenon is explained by McGuire and Lowery (1994) who showed that the sampled water does not correspond exactly to the moving one and needs to be corrected by instantaneous local water flux to get

representative fluxes. Under these conditions, the flux estimation gave the range of error to be higher than a factor of two in our experiments. This difference between porous cups sampling and outflow, although significant, appears much smaller than the one occurring in field conditions (Stutter et al. 2005).

In sand+clay columns, it is difficult to compare the flux estimates at 22–25 cm depth with the outflow because sorption/desorption phenomena could occur on the clay that is present below the spiked layer. Ion exchange has not been identified as all concentrations are increasing or decreasing. However, adsorption is particularly important for Mg and As, leading to variation of fluxes by a factor higher than 5. Due to this sorption and the setup of the experiment, it was not possible to determine if the sampler played any role on the solution chemistry in this type of medium.

All concentrations were significantly higher in sand+clay columns than in sand ones. This could be related to the fact that peak values cannot be accurately sampled in sand columns. Indeed, the water may flow more slowly in sand+clay columns and thus the sampled water might be closer to the moving one.

Conclusion

The main goal of this work was to find a sampling technique that may be able to assess as accurately as possible the fluxes of various elements through the soil as compared to the flux measured at the bottom of a soil profile. In order to identify the various parameters that may be responsible for elemental composition and water flux variations, column experiments were performed with either pure sand or a mixture of sand and kaolinite, spiked with chromium, arsenic, and zinc. The pore water was collected by different suction samplers and compared to the results of the outlet of the columns. Three methods for soil solution sampling connected to Rhizon® have been used and compared: the syringe (“S”) sampler, the vacuum sampler (“P”), and the deviated flow (“F”).

It appears that in sand, and for non-spiked elements, the syringe samplers provided correct estimates of concentrations as the calculated flux were similar to the one measured at the outlet.

For elements spiked, the flux estimation showed significant deviation for As and Zn concentrations. It appeared that the syringe could not sample peak values

of concentration accurately. And water does not correspond exactly to the moving one and needs to be corrected by instantaneous local water flux to get representative fluxes. Under these conditions, the flux estimation gave range of error higher than a factor of two to five in our experiments.

The results show that samplers either operating at fixed pressure (“P”) or at fixed flux (“F”) do not provide better results than syringe (“S”). The syringe therefore remains the best way to sample.

From a general point of view, our results emphasize the need for the use of lysimeters, which has already been advised in numerous papers. However, if one accepts an error of a factor of two, the syringe sampler may provide estimates of element fluxes. Other samplers with specified suction or flux do not provide better results. This study also allowed a better understanding of the effect of water saturation on solution chemistry. When part of the water flows rapidly, it is fairly difficult to sample it and the sampled water is an undefined mixture between fast- and slow-flowing water.

Acknowledgments This study was funded by Innovasol Foundation and ADEME.

References

- Armstrong, A. C., Leeds Harrison, P. B., Harris, G. L., & Catt, J. A. (1999). Measurement of solute fluxes in macroporous soils: techniques, problems and precision. *Soil Use and Management*, 15(4), 240–246.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Clemente, R., Lepp, N., & Dickinson, N. (2010). Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution*, 158(1), 155–160.
- Bloem, E., Hogervorst, F. A. N., & de Rooij, G. H. (2009). A field experiment with variable-suction multi-compartment samplers to measure the spatio-temporal distribution of solute leaching in an agricultural soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 105(3–4), 131–145.
- Di Bonito, M. (2005). Trace elements in soil pore water: a comparison of sampling methods. University of Nottingham.
- Duquette, M.-C. (2010). Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution de sol par la microlysimétrie. Université de Montréal: Faculté des études supérieures et postdoctorales.
- Gaudet, J. P., Jégat, H., Vachaud, G., & Wierenga, P. J. (1977). Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, 41(4), 665.

- Gish, T. J., & Kung, K.-J. S. (2007). Procedure for quantifying a solute flux to a shallow perched water table. *Geoderma*, 138(1–2), 57–64.
- Heinrichs, H., Böttcher, G., Brumsack, H.-J., & Pohlmann, M. (1996). Squeezed soil-pore solutes—a comparison to lysimeter samples and percolation experiments. *Water, Air, & Soil Pollution*, 89(1), 189–204.
- Kasteel, R., Pütz, T., & Vereecken, H. (2007). An experimental and numerical study on flow and transport in a field soil using zero tension lysimeters and suction plates. *European Journal of Soil Science*, 58(3), 632–645. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00850.x.
- Kowalik, P. J. (2006). Drainage and capillary rise components in water balance of alluvial soils. *Agricultural Water Management*, 86(1–2), 206–211.
- McGuire, P. E., & Lowery, B. (1994). Monitoring drainage solution concentrations and flux in unsaturated soil with a porous cup sampler and soil moisture sensors. *Ground water*.
- Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., Lepp, N. W., Dickinson, N. M., Hartley, W., & Clemente, R. (2011). Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. *Environmental Pollution*, 159(10).
- Reynolds, B., Stevens, P. A., Hughes, S., & Brittain, S. A. (2004). Comparison of field techniques for sampling soil solution in an upland peatland. *Soil Use and Management*, 20(4), 454–456.
- Stutter, M. I., Deeks, L. K., & Billett, M. F. (2005). Transport of conservative and reactive tracers through a naturally structured upland podzol field lysimeter. *Journal of Hydrology*, 300(1–4), 1–19.
- Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y., & Ambe, F. (1999). Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6), 815–836.
- Zhu, Y., Fox, R. H., & Toth, J. D. (2002). Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Science Society of America Journal*, 66(1), 37–43.

ANNEXE 3.3a

Article

Une méthode de changement d'échelle dans les essais de lixiviation

**Publié dans Environnement et
Technique**

Septembre 2014

UNE MÉTHODE DE CHANGEMENT D'ÉCHELLE DANS LES ESSAIS DE LIXIVIATION



Olivier ATTEIA - ENSEGID - Fondation Innovasol
Fanny COUTELOT - Fondation Innovasol
 Avec la contribution de **Y. LECORFEC** - EDF R&D et **M. FRANCESCHI** - ENSEGID

Dans le domaine de l'analyse des risques liés aux sols pollués, les professionnels sont à la recherche de descripteurs non biaisés, qui permettent d'établir un schéma conceptuel d'exposition consensuel et sécuritaire. Si les "tests de lixiviation" restent les plus utilisés, ils ne présentent pas de garantie suffisante de robustesse et de représentativité pour pouvoir être mis en œuvre sans discernement. L'usage qui peut en être fait dans le contexte réglementaire et législatif actuel continue donc de soulever des interrogations. Cela explique, entre autres, la multiplicité des protocoles d'élution "normés" et l'absence de convergence dans les pratiques usuelles qui poursuivent pourtant un objectif commun. Les travaux exploratoires restent donc indispensables : ils peuvent amener à proposer de nouvelles approches et concevoir de nouveaux protocoles analytiques permettant, en particulier, d'apprécier les flux calendaires et concentrations vraies. Une littérature abondante existe sur les tests d'extraction censés éluer⁽¹⁾ certaines fractions de la matrice, mais très peu d'études ont mis en évidence une relation entre flux effectivement relargué et tests de lixiviation. Il

apparaît en effet compréhensible qu'un essai en "batch" (liquide renouvelé périodiquement) avec un rapport liquide/solide (L/S) de 10 ne représente pas directement le flux de l'élément pouvant être libérés par le sol ou le déchet considéré, car le test se limite à une durée de 24h et est réalisé en condition saturée sans contrôle du couple potentiel-pH. La norme permet avant tout de comparer des échantillons entre eux. Les mesures de lixiviation ont pour but de déterminer les flux à long terme vers les aquifères. Le temps durant lequel la lixiviation va durer en conditions naturelles est inconnu. Pour estimer les flux à long terme il est à la fois nécessaire de connaître les concentrations dans les eaux lixiviées et que celles-ci restent constantes au cours du temps. Les essais de lixiviation étant représentés en mg/kg d'élément lixivié du solide en fonction du rapport L/S, si la concentration lixiviée reste constante quel que soit le mode de lixiviation, on doit obtenir une relation linéaire entre la concentration lixiviée et le L/S. Comme ces essais sont effectués avec des temps de contact différents, les points obtenus avec les différentes méthodes ne s'aligneront pas si la réaction est de type cinétique. De

même si la réaction dépend du pH ou d'autres paramètres chimiques, les différentes techniques ne donneront pas le même résultat. Cet article propose une approche simple permettant de savoir s'il est possible d'établir une relation entre flux potentiel et les expériences de lixiviation pour un sol donné.

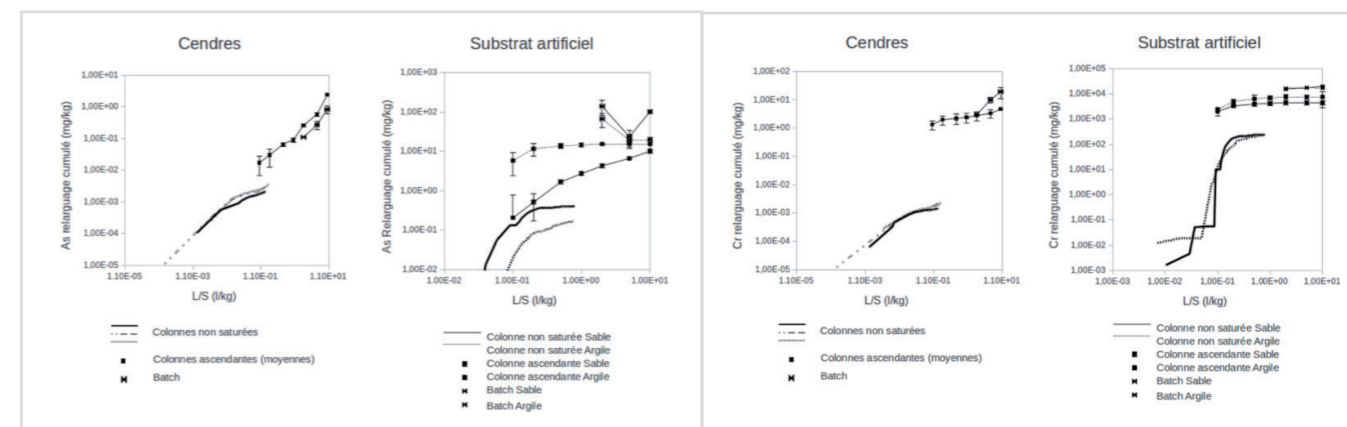
Expérimentations et résultats

Des lixiviations en batch et colonnes saturées⁽²⁾ selon la norme EN 12457-2 et le projet de norme NF CEN/TS 14405 ont été effectuées pour des liquides/solides variés, avec réplicats. De plus, afin d'être au plus proche des conditions naturelles, nous avons aussi mis en place des colonnes non saturées de 1m⁽³⁾. Les colonnes ont été successivement irriguées dans plusieurs conditions avec des ajouts de 160 ml d'eau du robinet pendant 60 jours. Quatre intensités d'irrigation ont été testées⁽⁴⁾. Pour certains métaux (comme l'arsenic, As), nous obtenons une tendance linéaire nette. L'augmentation de la concentration augmente avec le L/S et indique donc que les concentrations lixiviées sont relativement constantes. A l'inverse dans les autres cas (le Chrome (Cr),

mais aussi le zinc (Zn) non présenté ici), aucune des techniques ne donne de tendance linéaire. On observe plutôt sur ces couples métaux/sols des courbes croissantes que la pente diminue avec le L/S (exemple de l'arsenic dans le substrat artificiel ou du chrome dans les cendres). Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette diminution de pente : une adsorption de l'élément par un substrat comme le zinc dans le

déjà été constaté dans la littérature⁽⁵⁾. En effet, hormis pour les éléments aisément lixiviables il n'existe pas de comportement spécifique à un métal valable sur tous les sols. En raison de ces différents comportements et malgré de nombreuses études, il n'est pas possible actuellement de prédire le devenir de chaque élément sur un sol donné. Il est donc nécessaire de réaliser des essais de lixiviation sur chaque sol. Dans le cas

Dans certaines situations, les essais en batch et en percolation donnent des résultats équivalents pour un même L/S et alignés sur une droite croissante. Uniquement dans ce cas, ces résultats peuvent être extrapolés pour prédire des flux lixiviés à long terme. Afin de déterminer si l'élément considéré correspond à ce critère sur un sol donné, il faut donc réaliser à la fois des essais de percolation et en batch à plusieurs L/S. ●



Evolution de la concentration en fonction du L/S pour l'arsenic (As) à gauche et le chrome (Cr) à droite pour deux types de sols (substrat artificiel et cendres)

substrat artificiel ou l'influence des conditions chimiques sur la lixiviation des éléments (par exemple le chrome dans les cendres qui est influencé par une différence de pH entre les différents tests). Sur ces exemples, les différentes techniques donnent aussi des valeurs de concentrations lixiviées différentes pour une même valeur de L/S. Plusieurs types de modèles sont envisageables pour expliquer ces données, mais le point majeur est l'impossibilité d'extrapoler les résultats d'une technique pour un ratio L/S plus grand, c'est-à-dire un temps de lixiviation plus long.

Des essais de lixiviation nécessaires pour chaque sol

La différence de comportement ne se situe pas nécessairement entre différents métaux, il s'agit de couples sols/métaux qui ont des comportements spécifiques. Ce point

d'une relation linéaire, la prédiction est possible. Il semble que ce cas puisse être identifié par la présence d'une corrélation linéaire entre teneur lixiviée et L/S présente à la fois sur les batch et les colonnes de percolation. Dans ce cas, en effet, la colonne non saturée conduit à des valeurs qui correspondent aux valeurs extrapolées à partir de la relation précédente. Lorsque les concentrations lixiviées ne sont pas croissantes avec le L/S, les différents essais (batch et percolation) montrent des différences d'un facteur 10 à 100. Dans ce cas, aucune prévision n'est possible à l'aide d'essais de lixiviation classiques et la seule solution consiste à réaliser des essais à long terme dans les conditions proches du terrain. En conclusion, nous montrons que dans la plupart des cas, les essais classiques en batch et en percolation ne permettent pas de prédire les flux de métaux traces lixiviés à long terme.

Notes :

- (1) Séparation de corps adsorbés par lavage progressif
- (2) Les quatre colonnes de substrat artificiel ont été préparées, deux avec du sable de Fontainebleau pur et deux avec 95% de sable et 5% de kaolinite. Les 20 premiers centimètres de la colonne ont été artificiellement pollués avec des minéraux métalliques et métalloïdes que sont $Cr_2K_2O_7$, $ZnCO_3$, Cr_2O_3 et As_2S_5 , avec une concentration des éléments de 3,54, 5,25, 7,7 et 1,42 g.kg⁻¹ respectivement. Les minéraux ont été ajoutés sous forme de poudre, dans les mêmes proportions pour les deux types de colonnes (sable et sable + kaolinite).
- (3) La colonne de sol non saturé consiste en une colonne PVC de 1 m de longueur et 7,6 cm de diamètre intérieur. Trois préleveurs ont été installés en bas de colonnes et reliés à un collecteur sous vide (-100 mb). Ainsi, la condition non saturée est maintenue constamment en bas de colonne. Les 3 préleveurs Rhizon® sont réunis pour former un seul échantillon. Deux types de colonnes ont été fabriqués, la moitié étant remplie d'un substrat artificiel et l'autre contenant des cendres de centrales thermiques.
- (4) Les colonnes de sol ont été arrosées avec 160 ml par 24 h durant 4 jours, puis 160 ml par 48 h durant 8 jours, 160 ml par 96 h durant 16 jours et enfin 160 ml par 192 h durant 32 jours
- (5) Guyonnet et al. 2005 ; Susset et Grathwohl 2008 ; Grathwohl et Susset 2009 ; Kalbe et al. 2008 ; Krüger et al. 2012

ANNEXE 3.3b

Article

On The scalability of soil leaching tests

Soumis à

J. Hazardous Materials

1 **On The scalability of soil leaching tests**

2
3
4 **Fanny Coutelot^{1,3,7*}, Valerie Sappin-Didier², Henning Prommer^{4,5,6}, and Olivier Atteia^{1,3}**

5
6 ¹ ENSEGID, EA4592 G&E, 1. allée Daguin, 33607 Pessac, France,;

7 ² INRA, UMR 1391 ISPA, F-33883 Villenave d'Ornon, France. Université de Bordeaux, UMR 1391
8 ISPA,F-33170 Gradignan, France;

9 ³ Partnership Fondation InnovaSol;

10 ⁴CSIRO Land and Water, Private Bag No. 5, Wembley WA 6913, Australia;

11 ⁵School of Earth and Environment, University of Western Australia, Crawley WA6009, Australia;

12 ⁶National Centre for Groundwater Research and Training, Flinders University, Adelaide, Australia.

13 ⁷ Present address: Savannah River Ecology Laboratory, University of Georgia, Aiken, SC 29802, USA

14
15 (*Corresponding author: F. Coutelot)

16

17

18 **ABSTRACT**

19 Understanding the large-scale impact of soil contamination with potentially toxic trace elements,
20 and especially the effective mass fluxes from soils into groundwater, is one of the key drivers
21 for analyzing and predicting the behavior of trace elements within the vadose zone. Leaching
22 tests play thereby an increasingly important role in assessing and predicting the potential risks
23 associated with the release of toxic elements from contaminated soils. The source term that is
24 determined in these studies describes how concentrations in dissolved elements in water
25 percolating through soil evolve over time.

26 In many countries a standardized laboratory batch test is required to assess the leaching
27 behavior. A recently standardized laboratory upward-flow percolation test (*NF CEN/TS 14405*
28 *2005*) is considered to represent the field-scale behavior well and has been used to predict the
29 long-term emissions. Percolation tests are preferred over (no-flow) batch tests because they
30 are thought to simulate the soil-water interactions more closely to field-scale natural conditions.
31 In this study we analyze and compare results from experiments performed under saturated
32 conditions and investigate under which conditions the results can provide representative
33 concentration predictions for unsaturated conditions. To achieve this we compared three types
34 of percolation tests: batch experiments, laboratory upward flow percolation columns (30 cm),
35 and undisturbed soil columns (1 m). Two types of substrates were examined, one a mixed
36 sand and clay substrate polluted with Cr, As and Zn and secondly a solid waste incineration
37 ash. The comparison between observed concentration data collected from the different
38 experiments suggests that for some experimental combinations (As and Zn in the ashes) the
39 liquid versus solid ratio (L/S) provide similar results for all scales experiments. Therefore, for
40 this case traditional leaching test results can be extended to field estimation of soil to
41 groundwater fluxes. For the other combinations, results from saturated conditions are always
42 higher than results from unsaturated conditions. We first explore the potential chemical
43 processes that may justify the measured differences and then suggest a method that may
44 provide an estimate for long term release associated with an error for such estimate.

45

46 Keywords: Leaching tests, column percolation, unsaturated column, liquid-solid ratio

47

48

49 1 Introduction

50 Over the last three decades, extensive soil contamination with potentially toxic trace elements
51 from various industries has received significant attention (Chopin and Alloway 2007; Brian J.
52 Alloway 2013; Baize and Sterckeman 2001; Senesil et al. 1999; Blaser et al. 2000). One of the
53 key reasons is that quantifying effective mass fluxes of trace elements from soils into
54 groundwater systems is an important prerequisite for predicting their fate in aquifers and thus
55 to assess the potential for the contamination of drinking water resources or other sensitive
56 receptors. For example, most risks assessment frameworks include the soil-groundwater
57 pathway. This requires a good understanding of the factors that influence leaching behavior
58 within the soils (Kalbe et al. 2008) and how this behavior may change over time.

59 In that context, laboratory-scale leaching tests play an important role for the assessment of the
60 long-term impact of contaminated materials on the soil-groundwater pathway and particularly
61 for estimating long term solute fluxes. They characterize the source term and thus the potential
62 release of soluble contaminants from polluted soils (Krüger et al. 2012). These tests have been
63 developed to assess under well-defined conditions the rates at which the various contaminants
64 will be released from waste materials. Similar tests are now also widely applied for polluted
65 soils. Commonly applied types of leaching tests in both research studies and regulatory
66 purposes include (i) batch tests with different liquid-to-solid ratios, and (ii) upward percolation
67 columns **Error! Bookmark not defined.**

68 Most batch tests (e.g., *ISO/TS 21268-1:2007*) simply rely on mixing the soil with a solute. The
69 test provides useful information on the cumulative mass of solute that can be mobilized from
70 the waste or soil. However, it is a static test which does not consider the impact of solute flow
71 (Guyonnet et al. 2008) and does not provide any direct estimate of the source term.
72 Furthermore, the influence of reaction kinetics is not assessed in any detail and, given that the
73 test duration is limited to 24 hours, most kinetic reactions will typically remain incomplete.
74 Indeed, observed concentrations in these tests depend on the total contact time of the solute
75 with the solid, and hence the kinetics of the transfer process between both phases **Error!**
76 **Bookmark not defined.** Also, the test is performed under saturated conditions as its objective
77 is to predict transport behavior for unsaturated conditions. Therefore there is a general
78 consensus that batch tests are unable to provide pertinent results for contaminants fluxes
79 under natural conditions.

80 The upward percolation column test (*NF CEN/TS 14405 2005*) is generally regarded as being

81 more representative in terms of providing realistic source term predictions. This type of test
82 involves the percolation of demineralized water through a soil column under well-controlled
83 flow rates. Temporal changes in element concentrations are determined from the solute
84 collected at the column outlet.

85 Often soil or groundwater risk assessments are based on batch and percolation column tests
86 while relying on the simplistic assumption that contaminant release occurs at constant
87 concentrations. However, this assumption does not reflect the typically transient nature of the
88 mobilization of solutes within the unsaturated zone. Instead these tests represent the initial
89 behavior of the soil solution system, which therefore receives a disproportionate weighting
90 within the overall risk assessment (Guyonnet et al. 2008).

91 Finally, although rarely performed, unsaturated column leaching experiments can provide
92 substantial additional insights about the long-term leaching behavior, including contaminants
93 release. They are also useful for testing and optimizing remediation techniques such as soil
94 treatments **Error! Bookmark not defined..**

95 The advantages of combining different types of leaching tests has been illustrated by a number
96 of studies **Error! Bookmark not defined..** Among those studies, **Error! Bookmark not defined.**
97 showed that the Liquid-to-solid (L/S) ratio was a useful measure to upscale fluxes of (mostly)
98 non-reactive ions like sulfate or organic substances such as PAHs. However, for elements
99 where the mobility is affected by geochemical processes these studies did not provide any
100 insights on scaling relationships. While selected studies have compared the leaching dynamics
101 of saturated and unsaturated columns (e.g., **Error! Bookmark not defined.**; Guyonnet et al.
102 2008), so far none of those studies has attempted to provide suitable scaling relationships that
103 include the leaching behavior of unsaturated columns.

104 In the present study we therefore analyze and compare results from experiments performed
105 under saturated conditions and different liquid-to-solid ratios (L/S) and investigate under which
106 conditions the results can provide representative predictions of leachate concentrations for
107 unsaturated conditions. We specifically study the leaching behavior of contaminants for
108 different leaching tests, varying L/S ratios, in systems of different spatial scale: (i) batch
109 experiments, (ii) laboratory upward flow percolation columns (30 cm), and (iii) large columns of
110 undisturbed soil (1 m). For this purpose, we have developed an unsaturated laboratory soil
111 column in which a specified suction is permanently maintained. Two types of substrates were
112 examined, one mixed sand and clay substrate containing added Cr, As and Zn and secondly a

113 solid waste incineration ash. These two substrates, associated with two different types of soils
114 underlying the substrates were chosen to represent typical soils at the higher and lower end
115 on the spectrum for potential contaminant release.

116 **2 Materials and methods**

117 **2.1 Substrates**

118 In this study we use two types of distinctly different substrates. A high temperature stabilized
119 substrate (i) neutral ashes from coal power plants (ii) and a reactive artificial substrate which
120 was specifically developed for the purpose of our experiments.

121 **2.1.1 Artificial soils**

122 The substrates were either prepared with Fontainebleau sand or with Fontainebleau sand
123 mixed with clay (kaolinite). The Fontainebleau sand (type "Ga 39") used in the study is
124 composed of 98% silica. It has a saturated hydraulic conductivity (derived from column test) of
125 $K = 2.6 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ and a pH of 7 ± 0.5 (50 g/l, H₂O, 20 °C). Prior to the experiments the sand
126 was washed with nitric acid, rinsed with ultra-pure water and dried in air oven at 60°C for 24 h
127 before the experiment. The kaolinite sample used obtained commercially from E. Merck,
128 Darmstadt, F.R. Germany and consists of 96% of kaolinite and 4% quartz, as determined by X-
129 ray diffraction (D500 Siemens). The kaolinite has a leachate pH of 6.5 ± 0.05 (50 g/l, H₂O, 20
130 °C).

131 Arsenic (As), Chromium (Cr) and zinc (Zn) were selected as contaminants because they are
132 among the most mobile elements and thus often present a threat to groundwater systems. For
133 As and Zn the chemical forms were selected to have a solubility (water solubility at pH 7) of a
134 few mg.l⁻¹ to facilitate continuous release during the experiments. For Cr, no suitable species
135 that would fall in this solubility range was found. Therefore two different minerals, i.e., a soluble
136 (Cr₂K₂O₇) and a fairly insoluble (Cr₂O₃) mineral were added to induce a gradual release of Cr
137 to the solute. The final concentrations of As, Zn and Cr (Cr₂K₂O₇ and Cr₂O₃) in the column
138 substrates were 3.54, 5.25, 7.7, and 1.42 g.kg⁻¹, respectively in both the Sand and Sand +
139 Clay column.

140 **2.1.2 Ash**

141 Fly ash were obtained from a coal thermal power plant. An X-ray diffraction analysis identifies
142 the presence of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), chromium mullite and AlPO₄. The respective total
143 concentrations of As, Cr and Zn in the ash, as determined by aqua regia extraction, were 24.2

144 mg As.kg⁻¹, 18 mg Cr.kg⁻¹ and 17.6 mg Zn.kg⁻¹ respectively. The pH of the fly ash, as
145 determined for an ash to water ratio of 1:10 was 11.5.

146 2.2 Batch extractions

147 The soil saturation extraction tests used a mixture of 5 g of dry substrate (ash, sand, sand +
148 clay), sieved to 2 mm and demineralized water (50 ml) in a closed reactor. The L/S ratio in
149 these experiments was 10:1 in accordance with the ISO/TS 21268-1 standard (ISO 2007). The
150 same materials were also used to investigate two additional L/S ratios (i.e., 2:1 and 5:1). For
151 each experiment the reactors were stirred at 3000 rpm over the entire duration of the test (24
152 hours) using a shaking platform. For each test three replicates were used. The resultant
153 supernatant after 24 hours of reaction was filtered (0.45 µm) and acidified (final concentration
154 of 5% HNO₃) before chemical analysis (Table 2).

155 To assess the existence and potential influence of maturation processes occurring in the
156 artificial substrates, additional batch tests in which the substrates were stabilized prior to the
157 experiments were also performed for a L/S ratio of 5:1. The materials were stabilized at room
158 temperature for one month at a water retention capacity of 60% of the soil. The extraction
159 procedure was otherwise similar to that applied for the non-matured batches.

160 2.3 Upward percolation columns (PC)

161 For the upward percolation (PC) experiments PVC columns of 30 cm height and 5 cm in
162 diameter were used. Each of the columns was packed with different dry materials (ash, sand,
163 sand + clay) by placing them inside the columns as five separate sub-layers (as indicated in
164 the NF CEN/TS 14405 standard). Each sub-layer was compacted according to the NF CEN/TS
165 14405 standard. The sand and sand + clay columns were then spiked with metallic and
166 metalloids. The bottom and the top sections of the columns were packed with 1-2 cm thick
167 layers of 1-2 mm diameter quartz sand. At the beginning of the experiments the columns were
168 rapidly saturated with distilled water using a peristaltic pump. All experiments were performed
169 in duplicate or triplicate (Ash: two replicates; sand and sand + clay: three replicates). The
170 eluted solution from the columns was continuously sampled in flasks. Whenever the specific
171 target L/S was reached (as determined by the measured outflow) the solution was sampled.
172 The total test period spanned 15 days corresponding to an L/S ratio of approximately 10 L.kg⁻¹
173 (Table 3).

174 **2.4 Unsaturated columns (UC)**

175 The unsaturated soil column consisted of a PVC column of 100 cm length and an internal
176 diameter of 7,6 cm. The columns were closed at the bottom by a PVC cap that contained three
177 holes with a diameter of 6 mm. Three Rhizon® samplers were installed at the bottom of the
178 columns and connected to a vacuum vessel to continuously collect the leachate. This was
179 achieved by applying a constant suction of -10^3 Pa. The 3 Rhizon® samplers were bulked
180 together to form a single sample. This column and sampling configuration was based on a
181 previous study on solute flux estimation (Coutelot et al. 2014) that highlighted the importance
182 of measuring fluxes at the bottom of unsaturated laboratory columns. The Rhizon® samplers
183 were acid-cleaned (0.01 M HNO₃) prior to their installation. They were previously reported to
184 only weakly sorb metals (Duquette 2010) and therefore no effect on major cation and anion
185 concentrations was expected.

186 **2.4.1 Artificial soils columns**

187 Four columns were prepared, two with Fontainebleau sand and two with a mixture consisting
188 of 95% sand and 5% kaolinite. The top 20 cm of the columns were spiked with metallic and
189 metalloid contaminants, i.e., Cr₂K₂O₇, ZnCO₃, Cr₂O₃ and As₂S₂. The respective dry powder
190 minerals were added to the substrates in the same proportion in both types of columns (Fig. 1).

191 **2.4.2 Ash columns**

192 As the hydraulic conductivity of the ash material was very low, it was necessary to place the
193 ash on top of the soil material to allow water to percolate. Three different columns were initially
194 filled with 80 cm of undisturbed sandy soil. The objective was to test how the contaminants
195 released from ash would migrate within a natural soil material. The corresponding soil cores
196 were collected with a corer hollow steel (ID 85mm) of 1080 mm length. The PVC tubes that
197 were used for the column experiments were positioned inside the corer. The sampler was
198 inserted into the ground with a penetrometer until a depth of approximately 80 cm was reached.
199 The sampler was then removed from the ground. The core was subsequently transported to
200 the laboratory for characterization. Afterwards the top 20 cm of the columns were filled with dry
201 ashes (Fig. 2b). Where the characterization results for different columns were different they
202 were differentiated by using subscripts a,b,c.

203 **2.4.3 Watering and sampling**

204 All columns were successively irrigated under several different, changing hydrological
 205 conditions over a period of 60 days. The volume of irrigated water per event was kept constant
 206 at 160 ml of distilled water. Four different watering regimes were applied:

207 (1) in the first tested regime the soil columns were irrigated with 160 ml per 24 h
 208 (corresponding to a rainfall of about 40 mm, corresponding to a storm event) during
 209 4 days (160 ml * 4 times in 4 days);

210 (2) the columns were irrigated with 160 ml per 48 h in 8 days (160 ml * 4 times in 8
 211 days);

212 (3) 160 ml per 96 h in 16 days (160 ml * 4 times in 16 days);

213 (4) 160 ml per 192 h in 32 days (160 ml * 4 times in 32 days).

214

215 The leachates were collected at the bottom of the columns and the volume of the collected
 216 water was measured for each L/S ratio. To avoid evaporation, the columns were closed at the
 217 top with aluminum foil. All water added to the top of the columns was recovered at the bottom
 218 of the columns. This indicates that the humidity in the columns was more or less constant
 219 during the experiment. The cumulative leached masses were calculated from:

$$220 \quad C_L = (\sum V_i C_i) / M_{column} \quad (1)$$

221 where C_L is the cumulative leached mass (mg.kg⁻¹ of dry sample), V_i is the collected volume
 222 fraction (L), C_i is the concentration of the relevant species in the fraction (mg.L⁻¹) and M_{column} is
 223 the mass of the substrate in the top of the column (kg dry substrate).

224 **2.5 Sample treatment**

225 The leachates from both batch extraction and column upward percolation columns were
 226 filtered through a hydrophilic PVDF 0.45 µm Millipore Millex HV filters. Before the analysis two
 227 drops of HNO₃ (E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany) per 5 mL sample were added to reach a
 228 pH below 2.

229 **2.6 Analyses**

230 The pH in the solutions was determined with a microelectrode. Trace elements (Cr, As, Zn)
 231 contained in the soil solution were measured by ICP-OES (Thermo-fisher, iCAP 4000,
 232 detection limits: As 1 µg.L⁻¹, Ca 41µg.L⁻¹, Cr 0.6 µg.L⁻¹, Mg 7 µg.L⁻¹, Na 61 µg.L⁻¹, Ni 0.5 µg.L⁻¹,
 233 Zn 0.3 µg.L⁻¹). The water used for analyses was purified with a Milli-Q Water Purification

234 system (18 M Ω , Millipore Corporation).

235

236 **3 Results**

237 **3.1 Evolution of pH as function of L/S ratio**

238 The pH obtained for each of the leaching tests for all three types of substrates, each as a
239 function of the L/S ratio are shown in Fig.2. The pH of the ash case (Fig. 2a) was found to be
240 about 11.5 (L/S = 5 L.kg⁻¹). For the batch-leaching test we found that the pH was similar for
241 different L/S ratios. In the PCs (Percolation Columns), the results showed an increase in pH
242 with L/S ratio. The lowest pH (9.5) was found for an L/S ratio of 0.1 L.kg⁻¹ while reaching 11.5
243 for a L/S ratio of 5 L.kg⁻¹. In comparison, the UCs (Unsaturated Columns) showed lower pHs.
244 The lowest pH was found for an L/S ratio of 0,003 L.kg⁻¹ increasing to 8.5 for an L/S ratio of 0.1
245 L.kg⁻¹. In the artificial substrates (sand and clay + sand, Fig. 2b), the changes in pH for
246 different L/S ratios were less than one pH unit.

247 **3.2 Leachate trace element concentrations**

248 **3.2.1 Arsenic**

249 The different types of experiments that were performed with the ashes substrates (Fig. 3a)
250 showed similar concentrations, when compared for specific L/S ratios. In the case of arsenic,
251 the batch, PC and UC tests all yielded results in the same order of magnitude, which also
252 remained almost constant with increasing L/S ratio (0.01 < L/S < 10). Arsenic was dissolved
253 gradually throughout the experiment and the dissolution showed to be independent of the L/S
254 ratio and time. The measured concentrations of arsenic ranged between 0.01 to 0.1 mg.L⁻¹.

255 In the artificial soils (Fig. 3b) As levels were found to be much higher than in the experiments
256 with the ashes-amended substrate. In the UC experiment the released As concentration
257 started with peak concentration of 2 and 0.5 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 0.2 and 0.5 L.Kg⁻¹ for the
258 sand and sand-clay substrates respectively. However, the concentrations in the two types of
259 substrates decreased to 0.03 mg.L⁻¹ at the end of the UC experiment. In the PC experiment
260 the maximum As concentration in the sand-clay column was 50 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 0.1
261 L.Kg⁻¹, while reaching 2 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 10. In the sand experiment the concentrations
262 started at a lower level than in the sand-clay column (3 mg.L⁻¹) but then decreased to the same
263 concentration as the sand-clay column (2 mg.L⁻¹). In the batch tests the As concentration were

264 50 and 30 mg.L⁻¹ for the L/S ratio of 5 in sand and sand-clay, respectively. Observed
265 concentrations decreased with an increase of the L/S ratio. The concentration of As in the
266 batch tests was one order of magnitude higher than in the corresponding PC case (i.e., for a
267 similar L/S ratio). Furthermore, the As concentrations in the effluent of the PC columns was
268 also higher than in the corresponding UC column. It was also found that the As concentration
269 in the experiments involving the clay-amended substrates was lower than the concentrations
270 found in the experiments with the pure sand material. However, in all experiments, As
271 concentration decreased with an increasing L/S ratio.

272 **3.2.2 Zinc**

273 In the case of the ash material (Fig. 4a), the Zn concentration in the UC decreased with an
274 increasing L/S ratio, with a concentration of around 1 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 0.01 L.Kg⁻¹ and a
275 much lower concentration of 0.01 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 0.4 L.Kg⁻¹. In the PC experiments the
276 measured Zn concentrations decreased when the L/S ratio increased from 0.1 to 0.5 L.Kg⁻¹
277 and then stabilized around a concentration of 0.01 mg.L⁻¹ for any higher L/S ratio. For the
278 batch tests, the three tested L/S ratios resulted in similar Zn concentrations of around 0.01
279 mg.L⁻¹. It can be seen that the Zn concentration initially decreased with increasing L/S ratio
280 while stabilizing at particular values at lower L/S ratios (<0.4 L.kg⁻¹) with a relatively good
281 correspondence between experiments.

282 In the artificial soil UC (Fig. 4b), Zn concentrations started with a peak concentration of 10
283 mg.L⁻¹ for a L/S ratio of 0.7 L.Kg⁻¹ for the sand and sand-clay experiments. However, the
284 observed concentration for the two types of substrates (sand and sand-clay) decreased to 0.1
285 mg.L⁻¹ at the end of the UC experiment. In the PC experiment with a L/S ratio of 0.1 L.Kg⁻¹ Zn
286 concentrations started at 1000 and 800 mg.L⁻¹ for the sand and sand-clay substrates,
287 respectively. With an increasing L/S ratio, however, the concentrations decreased, reaching
288 concentrations of 2 and 1 mg.L⁻¹ for the sand and sand-clay substrates, respectively. In the
289 batch tests, Zn concentrations were one order of magnitude higher than in the corresponding
290 PC experiments (same L/S ratio) and also decreased with an increasing L/S ratio.

291 **3.2.3 Chromium**

292 In the case of ashes substrate (Fig. 5a), Cr concentrations in the UC started at 0.05 mg.L⁻¹.
293 They decreased with an increasing L/S ratio to reach a concentration of 0.002 mg.L⁻¹ at the
294 end of the experiment. In the PC case the concentrations were two orders of magnitude higher

295 than in the corresponding UC and decreased with the increase of the L/S. In batch tests, Cr
296 concentrations were one order of magnitude higher than in the PC experiment for the same
297 L/S ratio.

298 In the artificial soil UC (Fig. 5b), the released Cr concentrations in UC started with a peak
299 concentration of 2 g.L^{-1} for a L/S ratio of $\sim 0.7 \text{ L.Kg}^{-1}$ in the sand and the sand-clay columns.
300 Then the concentrations for both types of substrates decreased to 0.2 g.L^{-1} at the end of the
301 UC experiment. In the PC experiment, Cr concentration started at 20 g.L^{-1} for a L/S ratio of 0.1
302 L.Kg^{-1} in the case of the sand as well as the sand-clay substrate. The concentrations
303 decreased for increased L/S ratios and reached 3 g.L^{-1} for the sand and sand-clay substrates.
304 In the batch tests, Cr concentrations were higher than in the corresponding PC case and also
305 decreased with an increase of the L/S ratio.

306 **3.3 Long term leaching estimates**

307 In order to compare the long-term release of individual elements for the different types of
308 experiments the leached mass can be presented as mass of dry solid (mg.kg^{-1}) in dependence
309 of the L/S ratio, as shown in Fig. 6. In the case of the flow-through PC and UC experiments the
310 cumulative mass of the released elements was calculated by multiplying the measured
311 concentrations with the amount of water that was released in between sampling times. In this
312 way the PC and UC results can be directly compared with the results from the batch tests.

313 **3.3.1 Arsenic release**

314 In the case of the ashes-amended substrate (Fig. 6a) it can be seen that the released mass
315 that was measured for the different types of experiments (batch, PC and UC, PC) are closely
316 correlated and the As release in all types of experiments follows a linear trend. A moderate
317 increase in the As release was observed for increasing L/S ratios and this dissolution is
318 independent of the L/S ratio and time.

319 In the artificial soils (Fig. 6c), the observed As release was found to be much higher than in the
320 ashes-amended substrates. It can be seen that the amount of As released in the batch tests is
321 one order of magnitude greater than the mass of As released in the PC for the same L/S ratio.
322 Furthermore, the As release during the PC tests was also higher than the release in the UC
323 test. In that case, the results from the different experiments were not well correlated.

324 The total amount released in the experiments with the clay substrates was lower than the
325 amount found for the pure sand material. Finally, in the artificial soils the concentration of As in
326 the batch extractions that had undergone the 1-month stabilization prior to the test was below
327 the detection limit (data not shown).

328 **3.3.2 Zinc release**

329 In the case of the ashes material (Fig. 6b), the same behavior was observed for the results
330 from the UC, PC and batch experiments. It can be seen that for Zn the UCa results tend to be
331 closer to the results of PC experiments. However, the UCc and UCb results yielded higher
332 concentrations than those obtained by the PC experiments. For a L/S ratio of 0.1 L.kg⁻¹, 0.11
333 mg.kg⁻¹ of Zn was released from UCb and UCc while PC released 0.014 mg.kg⁻¹. This means
334 that for the same L/S ratio the leached mass of Zn in the UC experiments (both b and c) was
335 almost 10 times higher than the mass leached in the corresponding PC experiment. It can also
336 be seen that the Zn release mostly increased in the early phase of the experiments while
337 stabilizing towards lower values later, i.e., with decreasing L/S ratios (<0.1 l.kg⁻¹).

338 In the artificial soil columns (Fig. 6e), Zn release increased with increasing L/S ratios at lower
339 L/S ratios. However, beyond the L/S ratio of 0.2 L.kg⁻¹ the leached Zn concentrations stabilized.
340 Compared to the PC tests the UC tests showed lower Zn concentrations whereby both PC and
341 UC-derived concentrations were substantially lower than the Zn concentration obtained in the
342 batch tests.

343

344 **3.3.3 Chromium release**

345 In case of the ashes substrates the evolution of the Cr release was poorly correlated between
346 the different types of experiments. This can be seen in Fig. 6d, which also shows that the UC
347 experiments yielded the highest Cr concentrations.

348 In the artificial soil experiments (Fig. 6f) the leached Cr mass increased rapidly in the UC test
349 for a L/S ratio of 0.1 l.kg⁻¹, before stabilizing at higher L/S ratios. In the PC tests there was
350 almost no variation of the leached Cr concentrations with varying L/S ratios while the leached
351 concentrations were found to be higher than in the UC tests. Finally the batch tests yielded
352 even higher concentrations. In the artificial soils, Cr was added as Cr(VI), which is highly

353 soluble at all pHs. The elution curves for concentrations in solution obtained in different
354 experiments suggest that there is no clear L/S-based correlation of results among the
355 experiment types of experiments.

356 **3.4 Influence of the stabilization process**

357 The influence of the pre-test stabilization procedure is illustrated by the concentration results
358 listed in Table 3. The comparison was made for 48h batch tests with corresponding tests that
359 relied on a 1-month long stabilization period. Compared to the batches that were equilibrated
360 for only 48 hours the As, Zn and Cr concentrations in the batch experiments that were
361 performed for a full month were significantly lower. Moreover, the Zn concentrations in the
362 batch extraction that were treated by a 1-month stabilization period were similar to the
363 equilibrium concentrations found in the UC tests (Table. 3). This suggests that the sand itself
364 also played a role in the immobilization of Zn and that more than one day is necessary for
365 stabilization.

366 **4 Discussion**

367 The data collected from the batch experiments, the percolation columns, and the unsaturated
368 columns provide the basis for analyzing and comparing the leaching behavior under different
369 experimental conditions and various scales.

370 Importantly, the batch tests involve a stirred system where all surfaces of soil particles in
371 suspension are exposed to the extractant, which is the basis to assume that the induced
372 reactions progress very far towards geochemical equilibrium. In contrast, in the column tests,
373 the samples represent structured systems and the small-scale heterogeneity of the soil
374 structure limits the contact between particles and leaching solution and therefore only a
375 specific fraction participates in the reactions over the timescale of the experiment. In our PC
376 experiments the solution migrated from the bottom to the top through the soil column within a
377 15 day period and reached thereby a L/S ratio of 10, compared to natural systems the water
378 velocity is therefore very fast. In the UC, the transit time in the column was longer than in the
379 PC and it varied with the irrigation frequency. Compared to the PC column the contact
380 between water and aggregates is even less homogeneous due to the presence of air.

381 **4.1 Substrate comparison**

382 The major difference between the two substrates arises from their degree of stabilization. The
383 ashes were highly stabilized prior to the experiment while the artificial substrates remain
384 relatively unstabilized. For our study the artificial substrates were included for two particular
385 purposes. Firstly to investigate a material that is characterized by a well-defined contaminant
386 solubility and secondly to understand the behavior of such artificially mixed soils in response to
387 site management plans.

388 In our study the first objective was not achieved as planned by the selected mixture as
389 the obtained effective solubility of the minerals differed more than one order of magnitude from
390 the theoretical solubility. Calculations with the geochemical model PHREEQC (Parkhurst and
391 Appelo 1999) which considered a mix of the known mineral phases provided a poor
392 agreement with the measured concentrations. This suggests that literature-based solubility
393 values of pure minerals can neither be used directly nor as part of a mineral assemblage to
394 predict the solubility of minerals within a composite material.

395 The batch experiments with the artificial substrates were carried out in two different
396 modes. First, immediately after mixing and wetting of the soil and, second, after an extended
397 stabilization period of one month. The differences in the observed concentrations were
398 spanning over several orders of magnitude for some metals (Table. 3). This means that
399 experiments with freshly mixed artificial soils will most likely not provide any reliable and
400 representative result. However, even after the stabilization period, all the observed metal
401 concentrations were much lower in comparison with those obtained from the other tests,
402 including the UC experiments. A possible explanation for this is that during the stabilization
403 process secondary mineralization processes have occurred. These processes may have been
404 reduced in the flow-through columns due to the reduced contact between liquids and
405 sediments. However, in the field, the process behavior might be closer to the UC results rather
406 than the results derived by the batch experiments. This discrepancy is the main reason for the
407 batch test failing to correctly represent the physico-chemical phenomena that drive the
408 maturation (stabilization) of soils in response to rainfall or in the presence of partially saturated
409 conditions.

410 As already discussed above, in the experiments with the stabilized material, some of the
411 observed metal concentrations varied over several orders of magnitude, depending on the time
412 the soil was exposed to a particular water content prior to extraction. This indicates strong

413 kinetic controls and the dissolved concentrations will thus vary with varying water velocities in
414 the column.

415 Of course, it remains unclear to what extent this phenomenon also occurs in natural soils.
416 However, the substantial difference between the results of the batch experiments performed
417 with and without stabilization seems to prohibit the extrapolation of these results to predict
418 metal fluxes in natural systems.

419

420 4.2 Chemical behavior of the metal(loid)s

421 The experimental results highlighted that the various metal(loid)s behaved fundamentally
422 different. Arsenic showed the clearest correlation between the experiment types and scales,
423 while the correlation for Zn is far less clear and it is completely absent for Cr (Fig.6).
424 Particularly, the results from the artificial substrate experiments must be interpreted with
425 significant caution compared to the ashes results.

426 In the tests that used ashes the release of As increased with increasing L/S ratio and
427 the results from the different types of experiments showed a good correlation, which is
428 consistent with earlier results reported by Al-Abed et al. (2008). The concentration in the
429 sampled water (Fig. 3) corresponds to the slope of the curves presented in Fig. 6a and a linear
430 relationship thus shows a constant concentration in the sampled water. This constant
431 concentration at any scale suggests that a fast, equilibrium-type dissolution is the mechanism
432 that controls the rate of As leaching. Moreover, as PC and batch experiments showed the
433 same concentrations, it suggests that the As concentration in solution is not linked to the
434 surface area that is in contact with the solution, which is a distinct difference between these
435 two types of experiments. This confirms the hypothesis that leaching is governed by an
436 equilibrium dissolution process of a mineral with a low solubility, with the aqueous solution
437 rapidly equilibrating with the solid. This is also linked with the very low sorption of As at high
438 pH. Due to the varying pHs in the different experiments, it can also be argued that the
439 dissolution is not strongly linked to the solution pH.

440 With respect to Zn leaching from the ashes-amended material the highest
441 concentrations among all tests were found in the UC tests (i.e., in the replicates UCb and UCc)

442 whereby the highest Zn concentrations were released initially, followed by a steady
443 concentration decrease towards equilibrium values at L/S ratios $>0.1 \text{ L.Kg}^{-1}$.

444 While the early time Zn release appears to have originated from the high Zn levels in
445 the natural soils that were placed below in the ashes material, the occurrence of a
446 concentration plateau that was similar for all types of experiments may be explained by two
447 possible hypothesis. First, the plateau may originate from the very low zinc dissolution in the
448 ashes compared to the natural soils, or, alternatively by a strong impact of increasing Zn
449 sorption with increasing pH (Shuman 1975; Pardo and Guadalix 1996; McBride and Blasiak
450 1979). The pH in the UC varied between 4 initially and reaching values of up to 8.5, while it
451 was about 11.5 in both the batch and the PC experiments. A third hypothesis, the presence of
452 kinetic controls of Zn sorption is unlikely as both the batch tests and the percolation columns
453 showed similar concentrations for different contact times. Given that the surface area in
454 contact with the liquid differs significantly between batch and PC, it appears that the
455 equilibrium hypothesis is the more likely case. Therefore, as for arsenic, the observed Zn
456 behavior seems to be mostly controlled by the low solubility of the involved minerals, and, in
457 the case of the UC, some additional influence of Zn sorption during the early phase of the
458 experiment.

459 In the tests with the ashes-amended material (for batch and column tests), Cr behaved
460 completely differently compared to As and Zn, with no evident correlations between the results
461 from the different types of experiments. Chromium concentrations decreased by orders of
462 magnitude from batch tests to PC experiments and even further in the UC experiments. This
463 effect does not seem to be directly linked to the solution pH as the pH in both the batch and
464 the PC experiments were similar.

465 The observed large differences between experiment types (and scales) may be mostly linked
466 to the differing experimental conditions. Indeed, the transfer rate from the mineral surface to
467 the bulk solution was controlled by diffusive transport and thus by the locally prevailing
468 concentration gradient (Chai et al. 2009). In that case the leached amount may depend on the
469 interaction between the flow rate and the kinetics of the mass transfer from mineral to solution.
470 As a consequence any results obtained for a specific L/S ratio cannot be directly transferred to
471 another L/S ratio (Chai, Onitsuk, and Hayashi 2009; Grathwohl and Susset 2009; Guyonnet et
472 al. 2008) and a fortiori to unsaturated conditions. However in our study, the higher flux in the
473 PC columns compared to the UC columns should then have led to lower concentrations in the

474 PC effluent rather than in the UC. This suggests that simple dissolution kinetics alone may not
475 explain the Cr behavior. Another potential explanation is that sorption of Cr has occurred in the
476 sand that was emplaced in the UC below the ashes. However sorption would typically lead to a
477 stable or an increasing concentration at the UC output with time or L/S, while the contrary was
478 observed.

479 A third possibility is the occurrence of varying redox conditions within the columns. Although it
480 was not possible to measure the Eh at the UC column outlet (due to the suction), we observed
481 a clear decrease of total S concentrations (from 50 to 1 mg.L⁻¹), which may suggest a
482 reduction of sulfate to sulfide which could have complexed with various metals and precipitated
483 due to the low solubility of the metal sulfides. The occurrence of a reducing environment could
484 have led to a redox transformation from Cr^{VI} to Cr^{III} and thus a significant decrease of Cr
485 solubility. The lower concentrations in the UC might be due to the longer residence times
486 compared to those in the PC experiments, which could have increased the chances for
487 reducing reactions to take place. It is interesting to notice that reducing conditions can prevail
488 in unsaturated columns, which may arise from the very low permeability of the ashes leading to
489 a mostly air confining layer. Although ashes were heated at temperatures > 800°C, the
490 process does not fully deplete the reductive capacity of the material as some residual reactivity
491 remains in the organic matter (15 500 mg.kg⁻¹ Total Organic Carbon)

492 Except for the case of As and Zn in the ashes-amended experiments, all other UC elution
493 curves show a significant concentration decrease over several orders of magnitude with
494 progressing time. This effect cannot be explained by equilibrium sorption as this would lead to
495 constant values at the outlet or even increasing values if the sorption capacity was slowly
496 saturated. However, if kinetic sorption was playing a role, or kinetically controlled mineral
497 precipitation, this would be consistent with what would be expected from the various
498 experimental conditions and setups as in the UC columns the duration between the irrigation
499 steps was successively increasing and the increasing duration between irrigation events would
500 have left more reaction time for sorption and/or precipitation.

501

502 4.3 Applicability of leaching tests

503 The main objective of the leaching test approach, at least in the context of soil risk
504 assessments, is the reliable prediction of long-term effects. Therefore the capability of

505 transferring the results into field-relevant time and spatial scales determines the value of the
506 leaching tests.

507 Given that the UC laboratory experiments can be considered to most realistically replicate field
508 conditions our comparison suggests that the batch results often substantially over-estimates
509 the leaching rates of various elements. An estimated error can be calculated from the
510 difference between the concentrations leached during batch tests or PC experiments
511 compared to those leaching during UC experiments, at the same L/S. In our experiments, the
512 deviation of the batch test results from the UC results was found to be one to three orders of
513 magnitude (Fig. 7). However, if a significant correlation exists between the batches and the
514 upward percolation column, the error can be reduced to a value lower than one order of
515 magnitude (example of Zn in ashes-amended material, Fig. 6b). Where a plateau appears in
516 the PC concentrations, our results showed that the plateau value can provide a reasonable
517 estimate of fluxes within one to two orders of magnitude error (Zn in artificial soils, Fig. 6e). In
518 the presence of potential reactions (Cr example in ashes, Fig. 6d) the error often exceeds 2
519 order of magnitude (Fig. 7). Consistent with previously reported results **Error! Bookmark not**
520 **defined.**) it is thus clear that batch tests alone will not provide any useful predictions. On the
521 other hand, in practice it is often not possible to set up and operate UC experiments for all
522 studies, and potentially most of the UC experiments will not reach an L/S of 10.

523 However, using a combination of batch and PC results may provide a feasible and efficient
524 way for predicting upper limits of mass-fluxes. Indeed, in all cases where batch and PC
525 experiments provided scalable results, i.e., concentrations being independent of the L/S as for
526 As and Zn in the ashes-amended material, the results also agreed with the long term results
527 obtained in the UC experiments. This type of behavior, of course, can't be easily generalized
528 as in many cases metal release rates via dissolution are kinetically controlled and/or pH
529 dependent.

530 Where batch tests and PC provide differing concentrations, whether in experiments with a
531 stabilized substrate (ashes) or a freshly mixed substrate (artificial substrate), the batch test-
532 derived values are always higher than those obtained by PC experiments. Interestingly, in
533 these cases, the PC-derived values are also higher than those from the UC experiments. As a
534 consequence, if the batch test and PC results differ, the PC results appear to provide the best
535 basis for predictions, even if they will over-predict concentrations, which is consistent with
536 previous findings, e.g., by Grathwohl and Susset (2009) and Chai et al. (2009).

537 It is also interesting to notice that for all experiments were batch and PC results differed, UC
538 concentrations showed a significant decrease with the duration of the interval between
539 irrigation events. This suggests that in order to provide the best possible predictions the
540 experiments for unsaturated conditions should be performed with flow rates that most
541 realistically compare to true rainfall rates, or a more detailed analysis of the role of flow rates
542 on element fluxes must be done, for example through reactive transport modeling.

543 The UC experiments showed lower concentrations than the PC experiments, with decreasing
544 concentrations over the duration of the experiment. Assuming that there is a kinetic
545 dissolution-controlled release in conjunction with a subsequent kinetically re-sorption of the
546 elements, this would, quite plausibly, suggest that sorption must often be the faster process.
547 Although using release rates from PC experiments is a safer option for hazard estimation, if
548 “true” rates are to be estimated the kinetic sorption/precipitation processes must be quantified
549 through more detailed data collection and analysis.

550 **5 Conclusions**

551 In this study we evaluated and compared different types of commonly applied leaching
552 tests and protocols, including batch tests, upward percolation columns and unsaturated
553 column. The comparison was performed with two different substrates with distinctly different
554 leaching characteristics. Our results show that for some experimental combination (As and Zn
555 in ashes) equilibrium processes control the leaching rates which leads to similar and
556 transferable results among the investigated experiments and scales. Therefore we propose
557 that batch and PC results can be extrapolated to obtain field-relevant estimates of mass fluxes.

558 When batch and PC result are not simply scalable, an interesting feature appears:
559 Whenever batch tests and PC results differ, the concentrations obtained in the batch tests are
560 consistently higher than those obtained in the PC tests, while the latter are consistently higher
561 than those obtained in the UC experiments. This result is consistent with previously reported
562 finding and implies that batch tests results in isolation are almost meaningless in terms of their
563 capability for predicting leaching behavior. In those cases, results obtained from PC
564 experiments will provide the safest mean to predict long term release, even though the results
565 will often severely over-estimate leaching rates.

566 Our experiments and the comparative analysis also emphasized two other important
567 phenomena. Firstly, kinetic controls play a role for various processes, whereby sorption rates

568 appear to generally exceed mineral dissolution rates, which can plausibly explain why
569 concentrations derived in UC experiments remain consistently lower than those obtained by
570 batch and PC tests. Secondly, the duration between rainfall events seem to play a significant
571 role, which has not been recognized previously and should therefore be more closely
572 investigated in future studies.

573 Finally it should be noted that this study was limited in scope to three elements and two
574 types of substrates. However, as discussed, there was substantial discrepancy in the observed
575 patterns among the investigated elements and substrates. This suggests that future studies
576 that investigate the scaling behavior of additional elements are still needed, even though some
577 extrapolation may be derived from our current results. For example, some elements known to
578 have low solubility (Ti, Rb..) may behave similarly as arsenic in the ashes-amended material,
579 as a result of slow dissolution rates, while, on the other hand, elements like Fe, Co may
580 behave like Cr, being largely influenced by the prevailing redox environment and kinetically
581 controlled processes.

582 **Acknowledgments**

583 This study was funded by Innovasol Foundation and ADEME, and partially supported through
584 a Cooperative Agreement (DEFC09-07-SR22506) between the Department of Energy and the
585 University of Georgia Research Foundation.

586

587 **References**

588 Al-Abed, Souhail R., G. Jegadeesan, J. Purandare, and D. Allen. 2008. "Leaching Behavior of Mineral
589 Processing Waste: Comparison of Batch and Column Investigations." *Journal of Hazardous Materials*
590 153 (3): 1088–92. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.063.

591 Alloway, B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. Blachie academic and professionanl, second edition.

592 Alloway, Brian J. 2013. "Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils." In *Heavy Metals in Soils*,
593 edited by Brian J. Alloway, 11–50. Environmental Pollution 22. Springer Netherlands.
594 http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-4470-7_2.

595 Baize, Denis, and Thibault Sterckeman. 2001. "Of the Necessity of Knowledge of the Natural Pede-
596 Geochemical Background Content in the Evaluation of the Contamination of Soils by Trace Elements."
597 *Science of The Total Environment* 264 (1–2): 127–39. doi:10.1016/S0048-9697(00)00615-X.

- 598 Barna, Radu, Aurora Fernandez, and Petra Hlavackova. 2007. "Assessment Methodologies for Copper
599 and Zinc Mobility in a Neutral Synthetic Soil: The Influence of pH." *Colloids and Surfaces A:
600 Physicochemical and Engineering Aspects* 306 (1–3): 56–67. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.06.027.
- 601 Blaser, P., S. Zimmermann, J. Luster, and W. Shotyk. 2000. "Critical Examination of Trace Element
602 Enrichments and Depletions in Soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss Forest Soils." *Science of The
603 Total Environment* 249 (1–3): 257–80. doi:10.1016/S0048-9697(99)00522-7.
- 604 Brown, S, B Christensen, E Lombi, M Mclaughlin, S Mcgrath, J Colpaert, and J Vangronsveld. 2005. "An
605 Inter-Laboratory Study to Test the Ability of Amendments to Reduce the Availability of Cd, Pb, and Zn
606 in Situ." *Environmental Pollution* 138 (1): 34–45. doi:10.1016/j.envpol.2005.02.020.
- 607 Chai, Jin-Chun, Katsutada Onitsuk, and Shigenori Hayashi. 2009. "Cr(VI) Concentration from Batch
608 Contact/tank Leaching and Column Percolation Test Using Fly Ash with Additives." *Journal of
609 Hazardous Materials* 166 (1): 67–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.010.
- 610 Chopin, E. I. B., and B. J. Alloway. 2007. "Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and
611 Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt,
612 SW Spain." *Water, Air, and Soil Pollution* 182 (1-4): 245–61. doi:10.1007/s11270-007-9336-x.
- 613 Coutelot, F., V. Sappin-Didier, C. Keller, and O. Atteia. 2014. "Comparison of Soil Solution Sampling
614 Techniques to Assess Metal Fluxes from Contaminated Soil to Groundwater." *Environmental
615 Monitoring and Assessment*, October, 1–13. doi:10.1007/s10661-014-4055-4.
- 616 Delay, Markus, Tanja Lager, Horst D. Schulz, and Fritz H. Frimmel. 2007. "Comparison of Leaching Tests
617 to Determine and Quantify the Release of Inorganic Contaminants in Demolition Waste." *Waste
618 Management* 27 (2): 248–55. doi:10.1016/j.wasman.2006.01.013.
- 619 Duquette, Marie-Claude. 2010. "Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution de sol
620 par la microlysime." Université de Montreal: Faculté des études supérieures et postdoctorales.
- 621 Geibe, C, R Danielsson, P Vanhees, and U Lundstrom. 2006. "Comparison of Soil Solution Chemistry
622 Sampled by Centrifugation, Two Types of Suction Lysimeters and Zero-Tension Lysimeters." *Applied
623 Geochemistry* 21 (12): 2096–2111. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.07.010.
- 624 Grathwohl. 2003. "Guideline for Grounwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS)."
- 625 Grathwohl, Peter. 2014. "On Equilibration of Pore Water in Column Leaching Tests." *Waste
626 Management* 34 (5): 908–18. doi:10.1016/j.wasman.2014.02.012.
- 627 Grathwohl, Peter, and Bernd Susset. 2009. "Comparison of Percolation to Batch and Sequential
628 Leaching Tests: Theory and Data." *Waste Management* 29 (10): 2681–88.
629 doi:10.1016/j.wasman.2009.05.016.

- 630 Guyonnet, D., F. Bodéan, G. Brons-Laot, A. Burnol, L. Chateau, M. Crest, J. Méhu, P. Moszkowicz, and
631 P. Piantone. 2008. "Multiple-Scale Dynamic Leaching of a Municipal Solid Waste Incineration Ash."
632 *Waste Management* 28 (10): 1963–76. doi:doi: 10.1016/j.wasman.2007.07.007.
- 633 Hartley, William, Robert Edwards, and Nicholas W Lepp. 2004. "Arsenic and Heavy Metal Mobility in
634 Iron Oxide-Amended Contaminated Soils as Evaluated by Short- and Long-Term Leaching Tests."
635 *Environmental Pollution* 131 (3): 495–504. doi:10.1016/j.envpol.2004.02.017.
- 636 ISO. 2007. Soil quality -- Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of
637 soil and soil materials -- Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l/kg dry matter. TS 21268-
638 1:2007, filed January 2007, and issued 2007.
- 639 Kalbe, Ute, Wolfgang Berger, Jürgen Eckardt, and Franz-Georg Simon. 2008. "Evaluation of Leaching
640 and Extraction Procedures for Soil and Waste." *Waste Management* 28 (6): 1027–38.
641 doi:10.1016/j.wasman.2007.03.008.
- 642 Krüger, O., U. Kalbe, W. Berger, F.-G. Simon, and S. López Meza. 2012. "Leaching Experiments on the
643 Release of Heavy Metals and PAH from Soil and Waste Materials." *Journal of Hazardous Materials* 207–
644 208 (March): 51–55. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.016.
- 645 McBride, M. B., and J. J. Blasiak. 1979. "Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil1."
646 *Soil Science Society of America Journal* 43 (5): 866. doi:10.2136/sssaj1979.03615995004300050009x.
- 647 Pardo, M.t., and M.e. Guadalix. 1996. "Zinc Sorption–desorption by Two Andepts: Effect of pH and
648 Support Medium." *European Journal of Soil Science* 47 (2): 257–63. doi:10.1111/j.1365-
649 2389.1996.tb01397.x.
- 650 Parkhurst, D.L., and C.A.J Appelo. 1999. "User's Guide to PHREEQC (version 2) - a Computer Program
651 for Speciation, Reaction-Path, 1D-Transport, and Inverse Geochemical Calculations.," US Geol. Surv.
652 Water Resour edition, sec. 99-4259.
- 653 Quina, Margarida J., João C. M. Bordado, and Rosa M. Quinta-Ferreira. 2011. "Percolation and Batch
654 Leaching Tests to Assess Release of Inorganic Pollutants from Municipal Solid Waste Incinerator
655 Residues." *Waste Management, Environmental Implications of Alternative Materials in Construction
656 and Treatment of Waste*, 31 (2): 236–45. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.015.
- 657 Roussat, Nicolas, Jacques Méhu, Mohamed Abdelghafour, and Pascal Brula. 2008. "Leaching Behaviour
658 of Hazardous Demolition Waste." *Waste Management* 28 (11): 2032–40.
- 659 Senesil, Giorgio S., G. Baldassarre, N. Senesi, and B. Radina. 1999. "Trace Element Inputs into Soils by
660 Anthropogenic Activities and Implications for Human Health." *Chemosphere, Matter and Energy Fluxes
661 in the Anthropocentric Environment*, 39 (2): 343–77. doi:10.1016/S0045-6535(99)00115-0.
- 662 Shuman, L. M. 1975. "The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils1." *Soil Science Society of
663 America Journal* 39 (3): 454. doi:10.2136/sssaj1975.03615995003900030025x.

664 Susset, Bernd, and Peter Grathwohl. 2011. "Leaching Standards for Mineral Recycling Materials – A
665 Harmonized Regulatory Concept for the Upcoming German Recycling Decree." *Waste Management* 31
666 (2): 201–14. doi:10.1016/j.wasman.2010.08.017.

667 Tiruta-Barna, L., Z. Rakotoarisoa, and J. Méhu. 2006. "Assessment of the Multi-Scale Leaching
668 Behaviour of Compacted Coal Fly Ash." *Journal of Hazardous Materials* 137 (3): 1466–78.
669 doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.039.

670

671

672 **List of Tables and figures:**

673

Table 1: Experimental set-up of the batch tests

674

Table 2: Experimental set-up of the upward percolation column (PC) tests

675

Table 3: Average concentration of Cr, Zn and As in batches after 48 hours and 1 month
stabilization for L / S ratio of 5. The values in parentheses are the standard deviation.

Figure 1: Schematic view of the unsaturated column (UC) experimental set-up.

676

Figure 2: Measured pH as a function of L/S ratios for the Unsaturated column (UC) replicates
(UC a,b,c), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the
artificial soils (right).

677

Figure 3: As concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated column (UC) replicates
(UC a,b,c), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the
artificial soils (right).

Figure 4: Zn concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated Column (UC) replicates
(UC a,b,c), Percolation Column (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the
artificial substrates (right).

Figure 5: Cr concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated Column (UC) replicates
(UC a,b,c), Percolation Column (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the
artificial soils (right).

678

679 **Figure 6:** As, Zn and Cr release by the solid (mg/kg) as a function of L/S ratios for Unsaturated
 680 column replicates (UC), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left)
 681 and the artificial soils (right).

682 **Figure 7:** Potential magnitudes of errors related to the study scale.

683

684

685

686

Table1: Experimental set-up of the batch tests

L/S ratio	2, 5 or 10 l.kg ⁻¹ dry matter
Sample net weight	5 g
Leachant	Demineralized water
Agitation step	Overhead tumbler 3 rpm, 24h, ambient temperature
Filtration step	Centrifugation 3000 rpm, cellulose acetate filter 0.45 µm
Test execution	Modified ISO/TS 21268-1

687

688

Table 2: Experimental set-up of the upward percolation column (PC) tests

L/S ratio	Increasing up to approximately L/S = 10 l.kg ⁻¹
Sample net weight	Approximately 2 kg
Column diameter	0.056 m
Filling height	0.30 m
Flow velocity	0.44 ml.min ⁻¹ , upflow percolation
Leachant	Demineralized water
Test execution	NF CEN/TS 14405 (2005)

689

Table 3: Average concentration of Cr, Zn and As in batches after 48 hours and 1 month stabilization for L / S ratio of 5. The values in parentheses are the standard deviation.

	Cr (g/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)
Sand			
48h	18.03 (3.56)	1789 (153)	23.67 (3.37)
1 month	0.85 (0.11)	1.17 (0.87)	Nd
Sand + Clay			
48h	17.1 (2.44)	1799 (142)	19.44 (1.29)
1 month	1.124 (0.019)	0.51 (0.17)	Nd

Nd: not detected

691

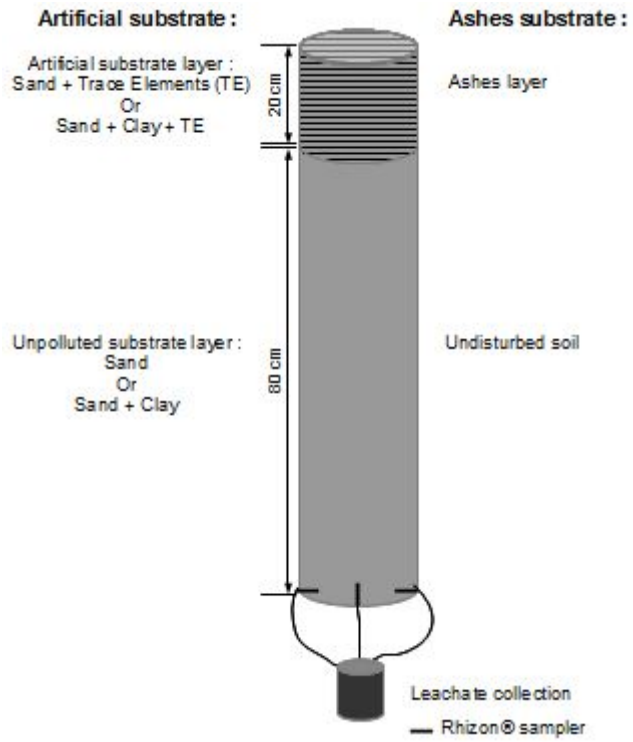


Figure 1: Schematic view of the unsaturated column (UC) experimental set-up.

692

693

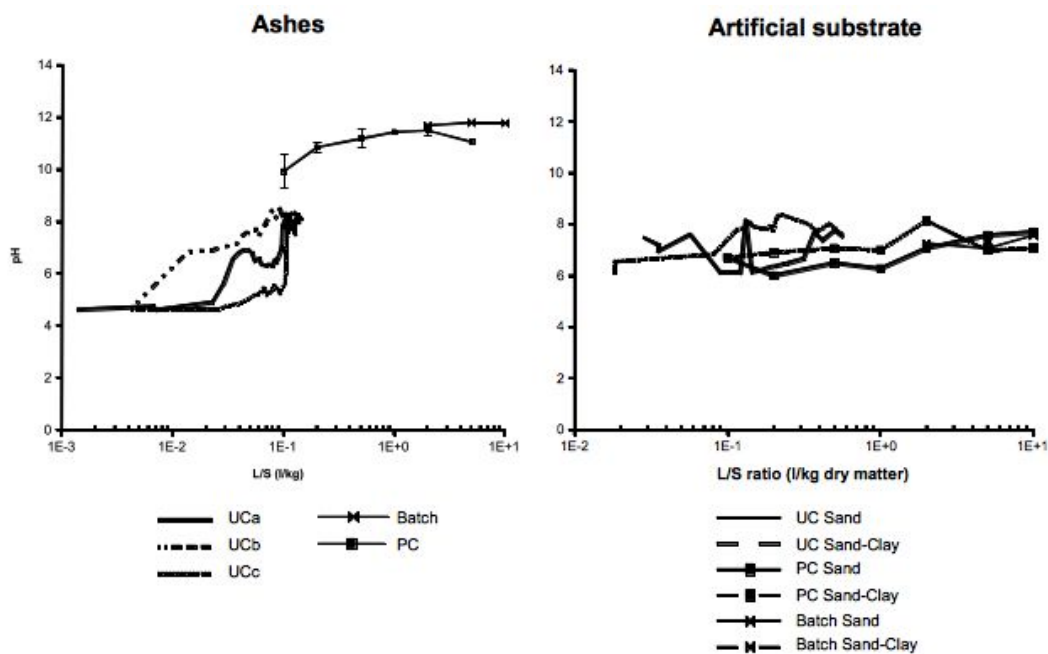


Figure 2: Measured pH as a function of L/S ratios for the Unsaturated column (UC) replicates (UC a,b,c), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the artificial soils (right).

694

695

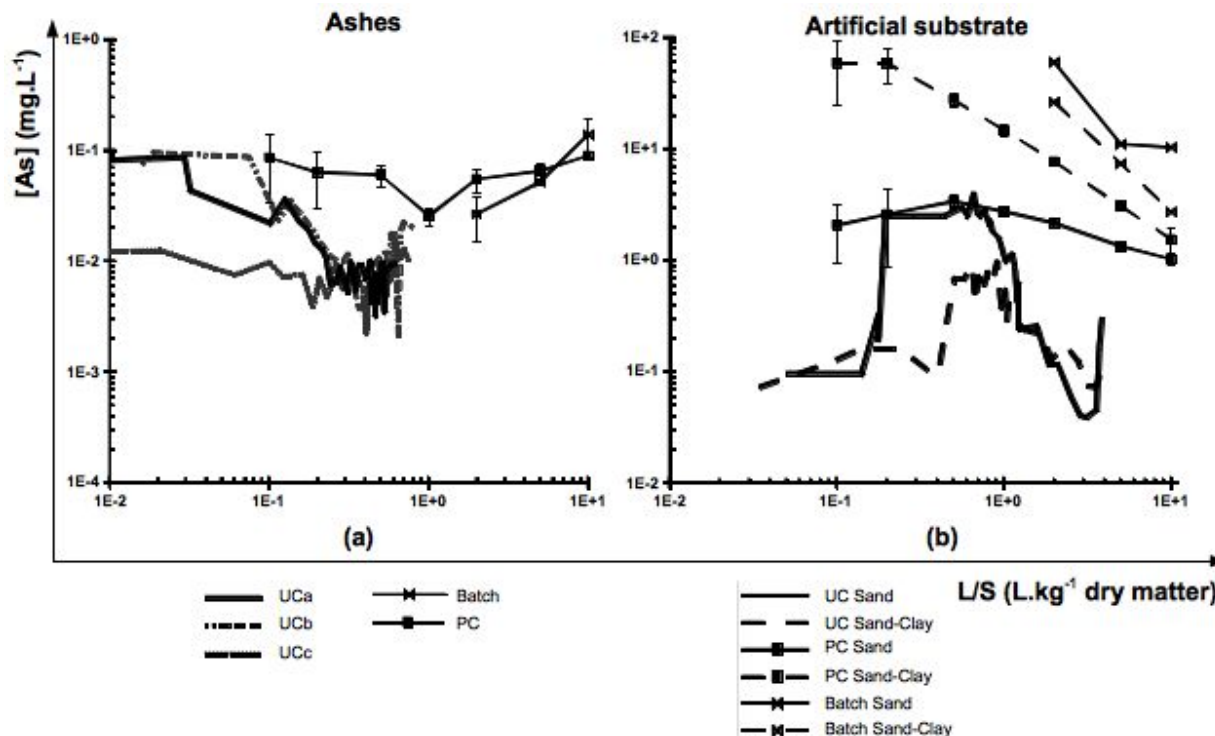


Figure 3: As concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated column (UC) replicates (UC a,b,c), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the artificial soils (right).

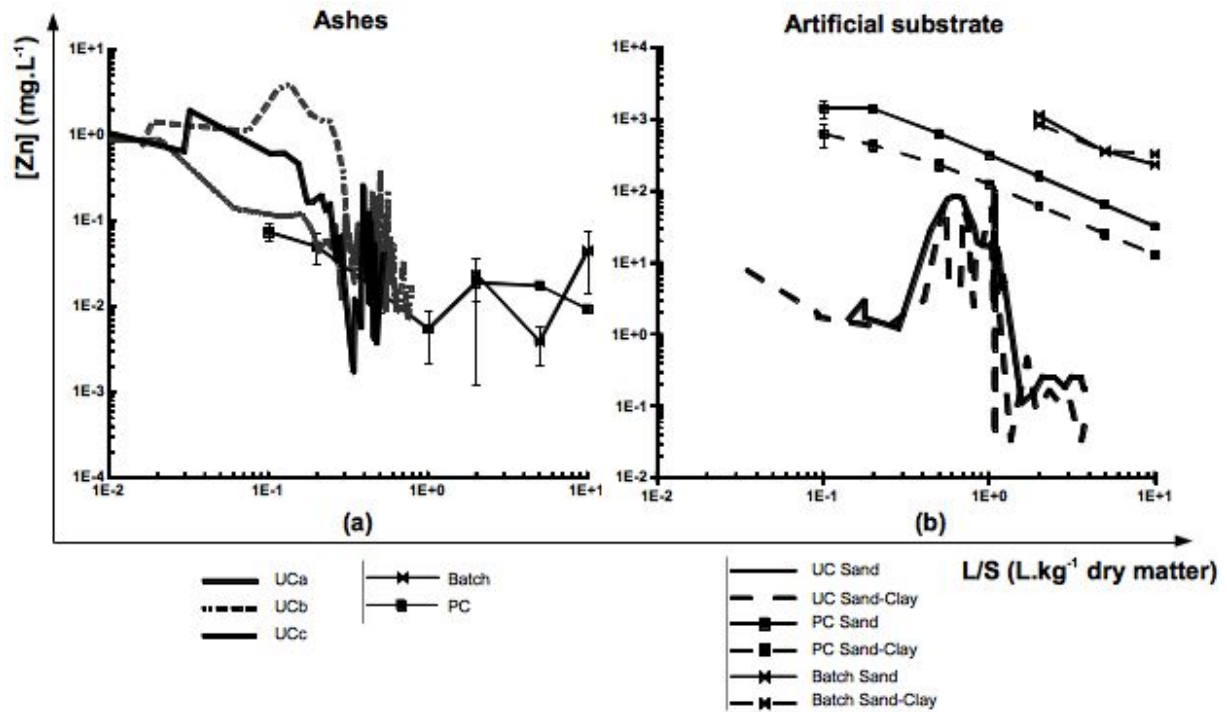


Figure 4: Zn concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated Column (UC) replicates (UC a,b,c), Percolation Column (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the artificial substrates (right).

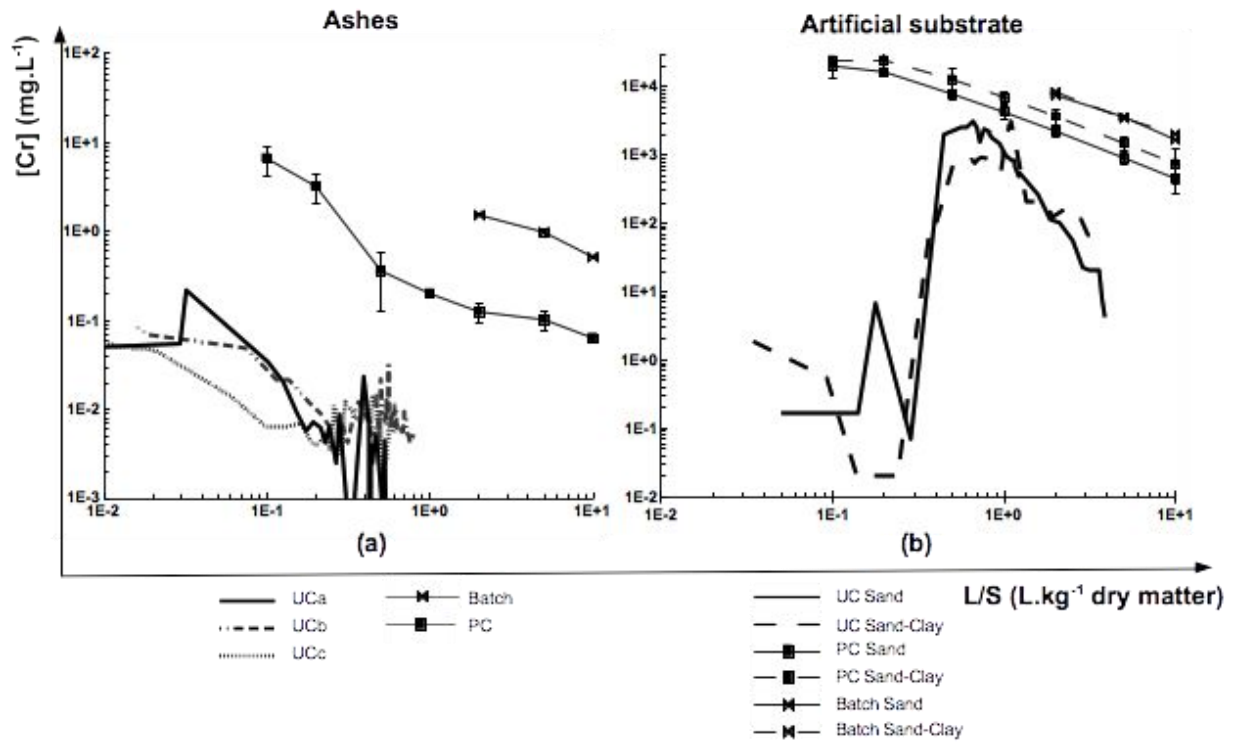
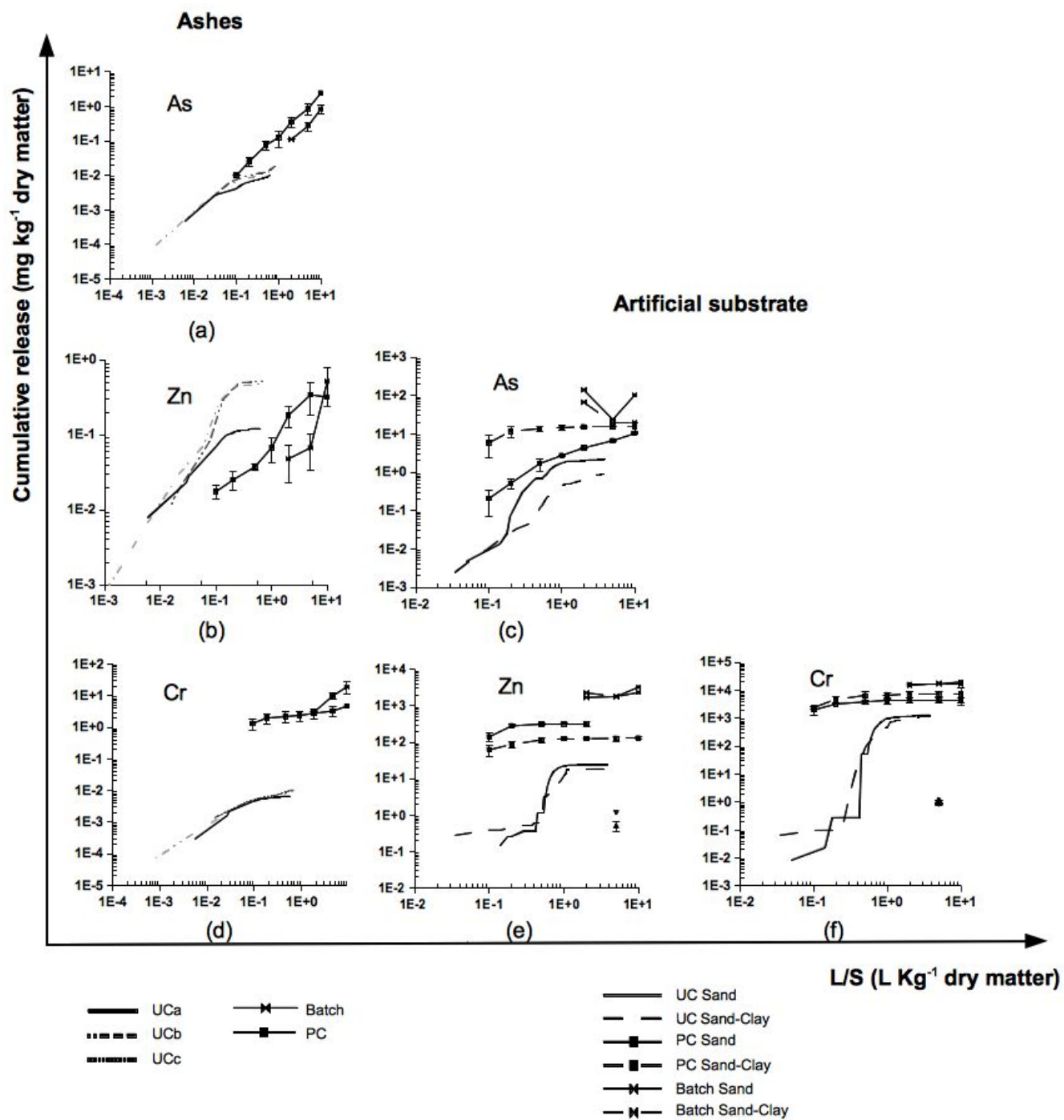


Figure 5: Cr concentrations as a function of L/S ratios for Unsaturated Column (UC) replicates (UC a,b,c), Percolation Column (PC) and batch tests for the ash substrate (left) and the artificial soils (right).

696

697



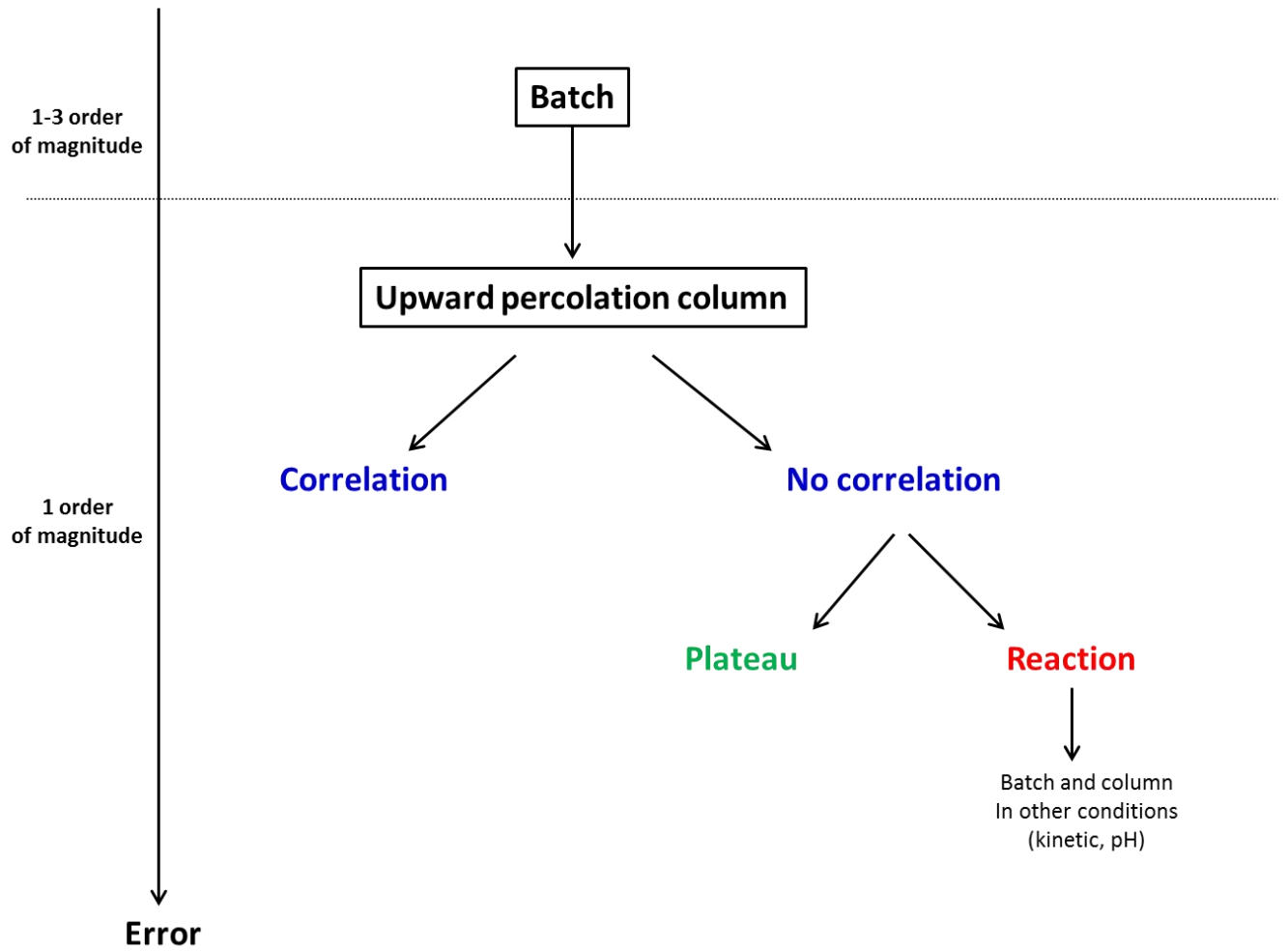
698

699

700 Figure 6: As, Zn and Cr release by the solid (mg/kg) as a function of L/S ratios for Unsaturated
 701 column replicates (UC), Percolation Columns (PC) and batch tests for the ash substrate (left)
 702 and the artificial soils (right).

703

704



705

706 Figure 7: Potential levels of errors related to the study scale.

707

708

ANNEXE 3.5

Article

**Soil flushing : a review of the origin of
efficiency variability**

**Publié dans Reviews in Environmental
Science and Biotechnology**

2013

Soil flushing: a review of the origin of efficiency variability

O. Atteia · E. Del Campo Estrada · H. Bertin

Published online: 18 June 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract Soil flushing using aqueous solutions is employed to solubilise contaminants. As water solubility is the controlling mechanism of dissolution, additives (surfactants, cosolvents, etc.) are used to enhance efficiencies and reduce the treatment time compared to the use of water alone. The use of surfactant alone gives efficiencies of about 80–85 % in laboratory experiments, but the amounts of product to be injected are very important, which does not seem to be economically sustainable. Studies indicate that when soil flushing is applied in the field, efficiency is very variable; it can vary from almost 0 % to almost 100 %. This illustrates the importance of knowledge of the field (soil heterogeneities, type of contamination, etc.). Using only one product (surfactant, cosolvent, cyclodextrin) often gives moderate efficiencies and needs very large amounts

of products, with a product:pollutant ratio higher than 100:1. On the other hand, the use of more complex methods involving micro emulsions or several products with polymer injection lead to high efficiencies at first and a product:pollutant ratio that can be lower than 5. The importance of the initial saturation of the non-aqueous phase liquid is highlighted: the higher the initial saturation, the higher the efficiency. For initial saturations lower than 1 %, soil flushing may not be a very efficient technique. This paper provides an overview of recent studies in the area of soil and groundwater remediation, from laboratory columns scale to pilot and real sites. The research has focused on chlorinated solvents as they are extremely difficult to treat.

Keywords Soil flushing · NAPL · Chlorinated solvents · Surfactant

Abbreviations

NAPL	Non aqueous phase liquid
PAH	Polyaromatic hydrocarbons
TCE	Trichloroethylene
PCE	Perchloroethylene
Tween [®] 80	Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate
AMA	Sodium dihexyl sulfosuccinate
IPA	Isopropanol
SAS	Secondary alkanesulfonate, anionic
SPME	Single phase micro emulsion
W2722	Witconol 2722 Polysorbate 80, non-ionic

Following cited products have complex composition: (i) RESOL 30: 1:1 Sodium Dioctyl Sulfosuccinate and Ethoxylated (20 OE) sorbitan trioleate; (ii) Witconol NP 150: ethoxylated nonylphenol; (iii) AMA: Aerosol MA80 and (iv) Brij 97: polyoxyethylene(10)ethyl ether.

O. Atteia (✉)
ENSEGID, EA 4592, Pessac, France
e-mail: olivier.atteia@ensegid.fr

E. Del Campo Estrada · H. Bertin
Université de Bordeaux, I2M, UMR CNRS 5295,
Talence, France

1 Objectives

The described techniques are used to displace pollutants generally present as an organic phase, mainly in aquifers. We will not detail here flushing oriented toward metal removal. Generally speaking, the technique involves administering one or several injections of a product that may have two actions: displacing the organic phase or dissolving the products in the moving water. All techniques have in common injection and pumping wells. The study spans from the laboratory scale to the pilot and real field scale, the emphasis being on the last ones.

Our main objective is to find the origin of the differences in removal efficiencies of the various physico-chemical flushing treatments used. For some of the studies, the efficiency was not provided and we try to calculate it with the given data. Studies that do not provide any means to calculate efficiency are not presented. We also try to provide the amount of product used versus the pollutant removed as a preliminary assessment of the potential use of the technique. Although detailed data on costs are difficult to obtain, we try to analyse the few available.

Most of the case studies concern chlorinated solvents as they are extremely difficult to remediate, and thus all techniques were tested on these contaminants.

2 Major processes

At most of the sites contaminated by organic pollutant, it is admitted that the flux transported by water advection is very small compared to the mass of contaminant present in organic phase. This is due to several reasons:

- The solubility of organic compounds is generally small, for instance PAH have solubility below 30 mg/L. Therefore 1 kg of substance requires several thousands of m³ of water for its removal. This is also why organic form a separate phase, and they are called non-aqueous phase liquid (NAPL).
- If the organic phase is a mixture, Raoult's law states that the solubility of each product depends on its molar ratio. Therefore a product existing at 1 % in an organic phase will take much longer time to dissolve than a pure product.

- Owing to the surface tension between water and organic phases, the two phases do not mix. Therefore dissolution occurs only at the interface between the two phases and not over the whole porous domain. The equilibrium existing only at the microscopic scale, the concentration at the dm³ scale is much lower than the solubility.
- There exists a strong interaction between the water flow and the organic phase. If there is a small portion of porosity occupied by the organic phase, the water permeability significantly decreases and this area is thus inefficiently swept by water. This will increase the spatial heterogeneity of the organic phase, as the most concentrated region will remain untouched while the low-impacted ones will be cleaned (e.g. Abriola et al. 2005).

All these elements explain the poor success of pump and treatment technology and justify the use of physico-chemical flushing techniques, which act by various means:

- Surfactants decrease interfacial tension between organic and water phases and tend to enhance mixing of the phases, which can eventually lead to organic phase mobility.
- Solubilisation agents (such as cyclodextrin) increase solubility in water but do not modify the behaviour of the organic phase.
- Cosolvents have the aim of transforming a dual phase system (oil + water) into a single phase that will be a mixture of all compounds, including cosolvent.
- Polymers increase viscosity in high permeability areas and thus tend to favour flushing of low permeability areas and thus highly contaminated zones.
- Foams have similar behaviour, leading to homogeneous displacement fronts.

All these techniques can be used jointly. Except foam, which was poorly tested, all the other techniques were tested alone and mixed. Most of these techniques come from the oil industry. However their application in the field of subsurface aquifers needs some development as the medium is unconfined and heterogeneous. In a column, the monodirectional flux will capture most of the cross section of the column, whereas in the field, the flow may easily deviate around the low permeability zones.

3 Properties of injected products

A large amount of work has been done on product development and selection, which will not be cited here because we are more interested in field processes. Aside from their physico-chemical properties, it is necessary to consider the potential toxicity of the injected products. This is why an effort has been made toward the use of “bio-products”, often coming from the food industry.

Product selection must consider both the organic phase composition and the physical properties of the soil. Martel et al. (1998) showed that for quite similar NAPLs, the optimal washing solution is quite different depending on whether the soil is sandy, clayey or carbonated.

3.1 Surfactants

Surfactants are molecules that have both hydrophilic and lipophilic moieties. The amphiphilic nature of surfactant molecules causes them to accumulate at interfaces. This accumulation alters interfacial properties, such as the interfacial tension. Furthermore, surfactant molecules self-assemble into dynamic aggregates known as micelles once the concentration exceeds the critical micelle concentration (CMC). Hydrophilic micelle surface makes them highly soluble in water. Classical surfactants are SDS (sodium dodecyl sulphate), Tween[®] 80, Triton[®], AMA (sodium dihexyl sulfosuccinate), Brij[®] 30, Witconol[®].

Some studies detail the effect of surfactant on biodegrading bacteria. For instance, on ENV 435 sp., a bacterium able to degrade TCE, approximately 50 % of the 26 surfactants tested were biocompatible for a concentration of 0.025 %, but if that concentration were increased to 0.1 % only 3 among 12 would remain biocompatible (Rothmel et al. 1998). The use of bio surfactants—produced by bacteria or yeast—is advised, and detailed characteristics of these products can be found in (Mulligan et al. 2001).

The major criterion is the solubility enhancement. Among several studies, Chevalier (2003) showed, for example, that dodecane solubility increased from 3.5 µg/L in water to 12 mg/L in 0.1 % of a non-ionic surfactant (Witconol[®] NP-150). Above 0.1 %, the solubility increase became linear.

3.2 Cosolvents

Cosolvents mostly consist of a mixture of different alcohols that are miscible with both water and NAPL,

altering density, lowering interfacial tension, and enabling previously immobile NAPL to mobilise as a separate phase. The ternary mixtures have quite a complex behaviour that is described in detail for several mixtures in Dwarakanath and Pope (2000), for instance.

3.3 Polymers

Polymers often come from the food industry, e.g. xanthan. They are selected for their ability to change water viscosity according to water velocity, i.e. their shear stress resistance.

3.4 Foams

Foams are made by gas injection in a surfactant solution, often directly into the porous medium. The choice of the surfactant and the gas/water ratio mainly depends on the properties of the porous medium and on the interfacial properties of the organic phase. Due to the small number of studies in this area (Hirasaki et al. 1997), it is difficult to provide general statements.

4 Tests dimensions

4.1 Columns

Although it is not the scope of the paper, a lot of experiments were done on laboratory columns (e.g. Childs et al. 2004; Elgh-Dalgren et al. 2009; Kaye et al. 2008; Roy et al. 1995). They generally show the feasibility and allow optimisation of the conditions and are mainly to specify the products that may be used. However, the treatment efficiency in a column is always much higher than in the field, as in a column the fluid sweeps almost the whole column section and thus may remove all of the product. On the contrary, in the field, low permeability regions may be circumvented by the flow.

4.2 Two-dimensional pilots

Vertical pilots are often used to visualise the treatment process and to see where the products flow. This is particularly evident for highly heterogeneous media,

and several papers describe the behaviour of the NAPL bulbs (e.g. Suchomel and Pennell 2006).

4.3 Field cells

A cell is a space of a few m³ that is isolated from the rest of the aquifer. In general, metal walls are built on the sides going down to the low permeability layer underlying the aquifer. These systems have been widely used at two sites: Hill and Dover (McCray et al. 2011). Two types are used: installing the cell on an existing contamination or creating the cell in an unpolluted place and injecting a given amount of NAPL.

4.4 Pumping setup

On most of the cell tests and in the field, a high number of injection and pumping wells are drilled. In several examples of unconfined aquifers, the wells are often as close as 1 or 2 m one to the other. In closed cells, a common design includes one line of injection wells and one line of recovery ones, each well being 1 m from the next along the lines and the lines spaced at 3–4 m. A quite efficient approach is the five spot technique involving one injection point surrounded by four pumping wells at a distance of 2–3 m from the injection one (Martel et al. 1998).

Blanford et al. 2001 have tested a system of injection and pumping on the same well using packers, but it was difficult to draw any conclusions about the system efficiency as the first injection of water contributed to the major part of the cleaning.

5 Surfactants

5.1 Principle

Surfactants have two effects: (1) to decrease the interfacial tension between organic phase and water and (2) to increase NAPL solubility in water through micelle generation. Due to the complex interaction between the solid medium, the surfactant and water, the surfactant presence can lead to only a solubility increase, which is positive, or both solubility increase and phase mobility, which can be negative. As most of the studies have been done on dense NAPL (DNAPL), special attention is given to avoiding mobility enhancement.

On the other hand, both mechanisms can be used to remove light NAPL (LNAPL) from soils : solubilisation and mobilisation (McCray et al. 2011).

5.2 Surfactant-enhanced solubilisation

Surfactant-enhanced solubilisation results from contaminant partition into the oil-like core of the micelles, thereby effectively increasing the aqueous solubility of the contaminant. For each surfactant, a CMC value is measured. As surfactant can be sorbed on the aquifer material the apparent CMC in a field experiment can be higher than the CMC measured in pure phase. At low surfactant concentrations (lower than CMC) the contaminant is present at its water solubility. Just above the CMC the solubility enhancement is minor, but it increases as the surfactant concentration increases above the CMC. The higher the surfactant concentration is above the CMC, the greater the number of micelles and thus the greater solubility enhancement of the contaminant. Three types of solutions can be distinguished according to temperature, medium hydrophobicity of the surfactant and solid, and water salinity. In Winsor I, the surfactant is preferentially soluble in water and oil-in-water (O/W) micro emulsion forms, and the surfactant-rich water phase coexists with the oil phase. In Winsor II, the surfactant is mainly in the oil phase and water-in-oil (W/O) micro emulsion forms, and the surfactant-rich oil phase coexists with the surfactant-poor aqueous phase. Winsor III is a three-phase system where a surfactant-rich middle phase coexists with both excess water and oil surfactant-poor phases (Chai et al. 2005).

The ability of a surfactant to improve the hydrocarbon solubility may be represented by the ratio of the number of moles of hydrocarbon solubilised to the number of moles of surfactant in the micellar form, which is defined as the molar solubilisation ratio (MSR). When the surfactant and the hydrocarbon concentration are expressed on a molar basis, the MSR can be calculated from the slope of the solubility curve above the CMC of the surfactant.

5.3 Surfactant-enhanced mobilisation

Surfactant-enhanced mobilisation refers to bulk displacement of trapped residual NAPL (or pooled NAPL) when the surfactant concentration is below the CMC. Thus less surfactant mass is required to

implement mobilisation. The bulk displacement occurs due to reductions in interfacial tension. Significant reductions in the interfacial tension virtually eliminate the capillary forces that cause the LNAPL to be trapped, thereby allowing the oil to readily flush out with the water. Mobilisation is maximised when ultra-low interfacial tensions are achieved. The minimum interfacial tension occurs in middle phase micro emulsion systems (Winsor Type III). However, it is difficult to control a pure type III medium in natural conditions.

5.4 Results from laboratory experiments

In column experiments, the equilibrium concentration is quickly reached and the outlet flux is approximately constant (Chevalier 2003). A true NAPL phase mobility has been observed in the presence of high concentrations of surfactant, for instance 4 % of Tween[®] 80 (Zhang et al. 2008). PAH can also be mobilised by surfactants (Elgh-Dalgren et al. 2009).

5.5 Results from field experiments

One of the first surfactant injection trials was carried out at Borden (Canada) by injecting 14 PV (pore volume) (155 m³) of surfactant (nonyphenol ethoxylate P and nonyphenol ethoxylate 1:1) at 2 % in a 3 × 3 × 3 m cell (Fountain et al. 1996). The chosen concentration allows a solubility of PCE of 11 g/L, while the interfacial tension stays around 3 dynes/cm to avoid mobilisation. A known PCE volume was injected, and the mass balance showed approximately 80 % recovery with a very small mobilisation of PCE to the cell bottom. The surfactant:PCE ratio was 55:1.

Another trial was done with important amounts of surfactant (Ramsburg et al. 2005): over an area of 3 × 4 m and 4 m depth, 70 m³ of surfactant Tween[®] 80 at 6 % was injected leading to a recovery of 19 L of PCE (85 % of the starting amount), or a ratio of 210:1; the initial saturation was 0.75 %.

One of the worst situations was the test done by (Bettahar et al. 1999), who injected a surfactant (RESOL 3 % 1.5 g/L NaCl) and recovered only 20 % of the initial pollutant after sweeping 3 PV. Data are very accurate as the pollutant was injected directly into the medium (a large test pilot). It is quite an interesting case because it is one of the few where the

product was LNAPL (diesel fuel at a saturation of 3 %). The first surfactant injection was done from the surface, and during this step 20 % of the diesel was recovered. A subsequent injection directly into the oil layer led to phase mobility without being able to recover it in any well. This suggests that mobilisation must be highly controlled with many wells in order to recover the mobilised fluid.

Using surfactant alone gives correct efficiencies (80–85 %), but the amounts to be injected are very important. It seems that in the presence of an LNAPL layer, it is difficult to control the distribution of surfactant into the floating phase.

It also appears (see Table 1) that the efficiency of the methods, when applied in the field, is very variable among tests, as it can be almost 0 % to almost 100 %. The extreme figures are quite strange; however, even among others the variability is important. It must also be outlined that the tests were done mostly by a research laboratory and thus with a lot of precautions.

6 Cosolvents

6.1 Principle

A cosolvent is a product that is soluble in both water and NAPL. Most of the cosolvents used are alcohols. A significant amount of work is needed to define the properties of the ternary mixture of water-cosolvent and local NAPL phase. Among these properties, interfacial tension is one of the most important in maintaining a stable mixture (Jeong et al. 2009). Another important point for DNAPL, apart from viscosity, is the density. In fact, alcohols are used to decrease the density in order to prevent NAPL from going down when mobilisation occurs.

6.2 Density

The extent of density modification during the cosolvent injection is difficult to predict, because it depends on the way the cosolvent and DNAPL mix in the porous media itself. For instance, Grubb and Sitar (1999) injected ethanol (pure it seems) in a 2D pilot and TCE was both dissolved and mobilised. The mobilised TCE was present at the bottom of the ethanol front and along facies variations.

Table 1 Summary of surfactant tests in literature

Author	Years	Dimension	Pollution	Extraction method	Efficiency	Ratio
Saba	2000	Lab 2D	Xylene So 15 %	Surfact Tween 80 4 % 3 PV	>90 %	nd
Zhang	2008	Lab 3D 10 cm	Benz So 15 %	Surfactant 10 PV	60 %	nd
Fountain	1996	Cell site 3 × 4 m Dover	Injected PCE 230 L	14 PV surfact 2 % (155 kL)	Approx. 80 %	Surfact:PCE 55:1
Ramsburg	2005	Cell site 3 × 4 × 3 m	Few m ³ with PCE So <1 %	Surfact 6 % Tween 80	85 %	Surfact:PCE 210:1
Bettahar	1999	Pilot IFARE	Diesel in UZ and SZ So: 3–3.5 %	Surfactant from surface 23 m ³ 3 PV	Approx. 20 %	nd
GWRTAC, case 06	1998	Corpus Christi Texas	CTET on 7 × 10 m, 4 m height	12.5 PV surfactant 1 % (800 kL?)	nd	Surfact: CTET 2,400:1
GWRTAC, case 11	1998	Estrie, Quebec	1,800 m ³ , from 2 to 4.3 m depth, max 200 g/kg, 1 m floating oil, 160 t TPH	Surfactant 60 d	Recovered 160 t ?	nd
GWRTAC, case 54	1998	Paducah, KY	TCE (100 ppm in water)	1 % surfactant 4 d	Approx. 0 %	nd

So oil saturation, *surfact* surfactant, *PV* pore volume, *CTET* carbon tetrachloride, *Benz* benzene, *PCE* perchloroethylene, *d* days, *TPH* total petroleum hydrocarbon, ? means that the results given by the authors are questionable and could not be confirmed by any other data in the paper

6.3 Field tests

When using only cosolvent, the amount used is generally very important (Table 2). For instance, (Brooks et al. 2004) injected 95 m³ or 7 PV of a solution containing 70 % ethanol for a recovery of 64 % of the injected PCE, this leads to a value of 1,000:1 for the injected cosolvent:recovered PCE ratio.

In another trial the amount of cosolvent is smaller (40 m³, 70 % ethanol and 12 % pentanol) but the cosolvent:NAPL ratio is also very high, 3,200:1 (Suresh et al. 1997). At the Hill site, (Falta et al. 1999) injected smaller amounts (27 m³ or 4 PV) of a mixture of 80 % TBA and 15 % ethanol

(cosolvent:pollutant ratio of 100:1) in a closed cell. For this test case the results are quite good, as almost 90 % of the major contaminants are eliminated, the efficiency being around 70–80 % for the less soluble ones.

This relative efficiency of this test compared to the two previous ones seems to arise from the fact that the saturation in the last test (5–6 %) was much higher than in the first two (around 1 %). Another test seems to confirm this point: (Jawitz et al. 2000) injected 34 m³ or 2 PV ethanol (95 %) for 68 L of PCE, leading to a recovery ratio of approx. 60 %. Again this recovery is lower than that in the Falta et al. experiment, with an initial saturation lower than 1 %.

Table 2 Field test cases for cosolvent

Authors	Years	Dimension	Pollution	Extraction method	Efficiency	Ratio
Falta	1999	Cell site hill 40 m ³	NAPL So 5–6 %	4 PV cosolvent 80 % TBA and 15 % hexanol	>90 % of toxic pollutants	Solv:NAPL 100:1
Brooks	2004	Cell site	PCE 83 L	Cosolvent ethanol 70 % (95 kL) or 7 PV	64 %	Solv:PCE 1000:1
Jawitz	2000	Florida site source 7 × 3 × 2 m	PCE 68 L	Cosolvent ethanol (95 %) 34 m ³ in 3 d	60 %	Solv:PCE 700:1

solv solvent, *TBA* tertbuthylethane

7 Mixing cosolvent and surfactant

7.1 Laboratory tests

In a pilot experiment, (Ramsburg et al. 2004) showed that it was possible to use twice as little cosolvent (here *n*-butanol) if it was injected as an emulsion in water stabilised with surfactant rather than as a classical solution (6 % Tween[®] 80). Other authors (Childs et al. 2004) tested several formulas mixing various surfactants and cosolvents to optimise both parameters. They reached a mixture of AMA (3.3 %) and isopropanol (3.3 %) with 0.4 % CaCl₂. Dwarak-anath and Pope (2000) studied the effect of the cosolvent and showed that it decreased the viscosity of the mixture significantly.

7.2 Field test

At the Dover site a mixture of 3.3 % AMA and 3.3 % isopropanol as a micro emulsion was tested in a closed cell (Childs et al. 2006). Despite optimising the mixture and injecting 10 PV, the results were not very good, with approximately 65 % of the pollutant removed. This could be due to a specific injection process: injecting and pumping on the same well between packers.

A similar approach was tested on one of the cells at the Hill site (Jawitz et al. 2001) by injecting 9 PV of a mixture containing surfactant (Brij 97[®] at 3 %) and cosolvent (pentanol 2.5 %). Except *o*-Xylene (65 %), other compounds were removed at more than 90 %, the phase itself being depleted by 72 % (Table 3). The ratio of injected products:LNAPL recovered was around 10:1, with a quite high initial saturation: 6–7 %.

An interesting test was done by (Londergan et al. 2001) who injected at the Hill site (not in a cell) in two successive steps: surfactant (7.7 % sodium dihexyl sulfosuccinate) and a surfactant cosolvent mixture (4.5 % isopropanol) and recovered more than 95 % of the NAPL. The source saturation was approx. 2.7 %. The authors show that the first step, using only 0.5 PV and one product, led to the same recovered amount (700 L of dissolved NAPL) as the second step, which involved 2 PV of both surfactant and cosolvent. If the injected product:NAPL ratio was as small as 2:1 for the first injection, it was close to 10:1 for the whole test.

8 Polymers

8.1 Principle

The consequence of injecting a high viscosity product into a heterogeneous porous medium is quite significant. In fact, this viscosity induces a large decrease in groundwater velocity in high permeability zones and does not modify it in the low permeability regions. The effect is called front flattening as the water velocity or tracer displacement becomes similar everywhere. Therefore, injecting polymer before and after a surfactant flush allows a much better efficiency as surfactant sweeps over the whole aquifer thickness (Robert et al. 2006).

8.2 Field tests

At several field sites polymers were used jointly with surfactant or with a mixture of cosolvent and surfactant.

The use of polymer significantly decreases the amount of surfactant needed. For instance, on a 10 × 10 m² cell the surfactant:NAPL ratio of 3:1 is quite low compared to the ratio cited above, as the authors (Sale et al. 1989) used polymer injection before and after the test (3 PV in total).

Some field trials (Martel et al. 1998, 2004) were quite satisfying, as a reduction of 86 % of the NAPL content was obtained in 4 days with a very small amount of injected product (see Table 4). On the area of 4 × 4 m² over a 1 m thickness, in one well (pumping on four others) 0.6 PV of polymers (xanthan 0.2 g/L) then 0.8 PV of a surfactant (12 % Hostapur), cosolvent (12 % *n*-butanol, 19 % *D*-limonene, 5 % toluene) mixture and then 1.7 PV surfactant (0.6–0.2 g/L) were injected. The injected product:NAPL ratio was close to 2.5:1. This may be linked in part to the initial saturation (27 %) but mainly to the fact that polymer was injected before the surfactant.

9 Other products

9.1 Cyclodextrin

During the intercomparison test done at the Hill Air Force Base, a solubilisation agent, cyclodextrin, which is a polycyclic oligosaccharide molecule having a

Table 3 Field test cases for mixtures of surfactants and cosolvents

Authors	Years	Dimension	Pollution	Extraction method	Efficiency	Ratio
Ramsburg	2004	Lab. 2D 60 × 40 cm	PCE (40 mL)	Cosolvent (<i>n</i> -butanol) + surfactant	Approx. 95 %	nd
Londergan	2001	Site (hill)	NAPL So 2.7 %	0.5 PV surfactant (7.7 %) then 2 PV surfactant (7.5 %) + IPA (4.5 %)	>95 %	SuCos 2:1 then 15:1
Childs	2006	Cell site	PCE So 0.7 % approx. 75 L	Surfactant (AMA 3.3 %) cosolvent (isopropanol 3.3 %) 10 PV	65 %	SuCos:Pce 20:1
Jawitz	2001	Cell site Hill 40 m ³	NAPLSo 6–7 %	9 PV surfactant (3 %) + cosolvent (pentanol 2.5 %) SPME	90 % naphthalene 65 % o-Xylene 72 % NAPL	SuCos:NAPL 10:1
GWRTAC, case 08	1998	Portsmouth USA	20–40 L DNAPL	4 % Na-dihexyl sulfosuccinate, 4 % isopropyl alcohol (26 kL)	<50 %	nd

SuCoS total surfactant + cosolvent amount, *SPME* single phase micro emulsion, *PV* pore volume

Table 4 Field test cases for mixtures of surfactants and polymers

Authors	Years	Dimension	Pollution	Extraction method	Efficiency	Ratio
Sale	1999	Cell site 10 × 10 m	15 g/kg NAPL	3 PV polymer (1.5 %) + surfactant (1.5 %)	67 %	Surfact:NAPL3:1
Robert	2006	Lab 2D 1 × 1 m	TCE So 4 %	Surfact (SAS + W2722) + polymer 20 PV	90 %	Surfact:TCE 10:1
GWRTAC case 58	1998	Hialeah, FL cell 3 × 3 m 1 m height	1,200 L oil 130 cP, So 20 %	250 PV water; 7 VP 0.01 % chloramine T alkaline; 4 VP 1 % xanthan	65 %	nd
Martell	1998	Site zone 4 × 4 × 1 m	NAPL mixture 55 g/kg (1,500 kg in total) So 27 %	0.6 PV polymer/0.8 PV surfact (24 %) + cosolvent (24 %)/ 1.7 PV polymer	86 %	SuCos:NAPL 2:1

See other tables or abbreviation list for abbreviations; *cP* centipoises

toroidal structure with a hydrophobic interior and a hydrophilic exterior, was also tested (McCray and Brusseau 1998). Partitioning of non-polar organic contaminants into the interior of the molecule occurred, and the highly polar exterior provided the molecule with a large aqueous solubility. This structure results in a significantly larger “apparent solubility” of the target contaminant (Petitgirard et al. 2009).

Eight PV of cyclodextrin (10 % concentration of 90 % hydroxypropyl- β -cyclodextrin) was injected into a cell where the NAPL saturation was close to 1.2 %. As a result, the saturation decreased to 0.7 %, i.e. a decrease of 45 %, which is not a high efficiency compared to above cited cases. The injected product:NAPL ratio was around 16:1.

9.2 Foam

Although surfactants have been effective in removing contaminants, large quantities of these chemicals are required. One way to reduce usage is to generate in situ foam. Another advantage of using foam in soil treatment processes is that high volumes of air are injected into the soil. Foam, containing 70–90 % air, enhances aerobic biodegradation and volatilisation, which enhance remediation of soils with volatile contaminants such as TCE (Mulligan and Eftekhari 2003).

The effect of surfactant (Tergitol[®] 15-S-12, Steol[®] CS-300 and Biosoft[®] D-40 separately) co-injection with gas that leads to foam has been tested in a column

experiment (Rothmel et al. 1998). The results clearly show that foam leads to efficiencies 2–4 times higher than surfactant or sparging alone for TCE. In fact foam has an effect similar to polymer: its higher viscosity, creating a sharper injection front increases the sweep efficiency.

In the field, foam (3.5 % surfactant MA80 and air) was injected on the OU2 unit at Hill (96 m³), where the initial NAPL saturation was quite low (0.1 % or 85 L) (Hirasaki et al. 1997). The recovery efficiency was higher than 90 % and the surfactant:PCE ratio was around 24:1 (Roote 1998).

9.3 Microfoam

Microfoam was first described by Sebba (1971) as microbubble suspensions generated from surfactant solutions. Microbubble diameters can be as small as 20 µm. Thus their behaviour is that of a colloidal dispersion of gas into water, this being the reason why they are also called colloidal gas aphrons (CGA). Their fundamental properties and theoretical applications have been extensively studied, and they represent an innovative technology that can be applied to flush hydrophobic organic contaminants from soil (Roy et al. 1995).

10 Comparisons

Kaye et al. (2008) used the same pilot of heterogeneous sediment to test four types of solutions (50 % ethanol, 40 % ethyl-lactate, 40 % mixing both, 2 % surfactant Tween[®] 80) that lead to an apparent solubility of PCE of 10 g/L. Cosolvents give results slightly better than surfactants. However, no efficiency is higher than 90 %, which is not so convincing for a laboratory experiment where 8 PV were injected.

Analysing all tests, it appears that under some conditions soil flushing involving surfactants, cosolvents or polymers can give very good efficiencies, higher than 95 % removal. However, under some conditions the efficiency can be very small (<50 %). A broad majority of the tests shows efficiencies varying over a range of 60–70 %. The lowest efficiencies are often linked to products that have low solubility (PCB for instance) or field sites that were badly characterised before injection.

Using only one product (surfactant, cosolvent, cyclodextrin) often gives average efficiencies and

mostly very large amounts of injected products, with a product:pollutant ratio higher than 100:1, which does not seem to be economically sustainable.

On the other hand, the use of more complex techniques involving micro emulsions or several products with polymer at first leads to high efficiencies and a product:pollutant ratio that can be lower than 5.

The yield of the technique seems clearly related to the initial saturation of the NAPL. The higher the initial saturation, the higher the efficiency. It seems that below a 1 % initial saturation (which may vary according to media and substances), soil flushing may not be a very efficient technique.

11 Product recycling

Due to the high cost of the products that are used and the large amount needed, an interesting way to decrease the costs could be recycling of the products (Rosas et al. 2013). Recycling percentages are quite different. For instance at the Dover site, of the 112 m³ ethanol injected, 47 % is recycled and reinjected (Brooks et al. 2004). If the recycling system is specifically optimised the yield can reach 90 % (Childs et al. 2006) or 95 % (Ramsburg et al. 2005) and even 98 % (Bettahar et al. 1999) under specific circumstances. Specific attention must be paid to local regulations that can forbid the reinjection of the recycled surfactant (Jawitz et al. 2000).

12 Cost analysis

Few data are available for cost analysis; there are few values in scientific papers, and in cost studies the data concerning the amount of product recovery are missing. Moreover, most of the cited tests were done at pilot scale; the calculated costs may not be valid for a full scale application. One paper gives average costs of 7.6 M\$/ha treated surface (from 1.4 to 18.6), 300 (85 to 775) \$/m³ of treated soil and 21 (6–63) \$/L of pollutant (Lee et al. 2006). The surfactant cost is generally estimated at around 0.25–0.5 \$/L in the USA. Therefore if the ratio surfactant:pollutant is around 100:1 the cost of the product is around 25–50 \$/L which represents a very high cost. On the contrary if the ratio is 3–5:1, the surfactant cost becomes negligible compared to others. This may

explain why it is difficult to find reliable cost estimates and also that the technique became unpopular after some of the most product consuming pilot tests. Cost distribution for injecting SPME was estimated on a pilot site (Jawitz et al. 2001): of a total of 600 k\$, 58 % of the cost concerned operational costs, 22 % for installation and 20 % for the tuning. Within operational costs, labour costs represented 55 %, analyses 22 % and treating extracted fluids 19 %.

13 Conclusions

This review shows clearly that several techniques can be implemented to recover an organic pollutant from an aquifer. However, if the techniques can be very efficient at the lab scale it is another story at the field scale. This discrepancy is due to several reasons. First of all, a condition for successful soil flushing is to have a good knowledge of the aquifer, especially in terms of heterogeneity distribution. A good knowledge of the pollutant nature, amount and localisation in the aquifer is also crucial. The choice of a remediation technique is neither straightforward nor unique. It appears that some techniques are more efficient than others depending on the pollutant nature, saturation and localisation. Therefore a mix of techniques or a treatment strategy should be considered to optimise the soil treatment. Laboratory experiments, typically column experiments, are also necessary to optimise the remediation technique. The cost of a given technique is difficult to evaluate because it depends strongly on the aquifer that should be treated.

Acknowledgments This research has been funded by the INNOVASOL foundation and the ADEME.

References

- Abriola LM, Drummond CD, Hahn EJ et al (2005) Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the bachman road site. 1. Site characterization and test design. *Environ Sci Technol* 39:1778–1790
- Bettahar M, Ducreux J, Schäfer G et al (1999) Surfactant enhanced in situ remediation of LNAPL contaminated aquifers: large scale studies on a controlled experimental site. *Transp Porous Media* 37:255–276
- Blanford WJ, Barackman ML, Boing TB et al (2001) Cyclodextrin-enhanced vertical flushing of a trichloroethene contaminated aquifer. *Groundw Monit Remediat* 21:58–66
- Brooks MC, Annable MD, Rao PS et al (2004) Controlled release, blind test of DNAPL remediation by ethanol flushing. *J Contam Hydrol* 69:281–297
- Chai JL, Gao YH, Zhao KS et al (2005) Studies on the phase properties of Winsor I-III type micro emulsions with dielectric relaxation spectroscopy. *Chin Chem Lett* 16:1263
- Chevalier LR (2003) Surfactant dissolution and mobilization of LNAPL contaminants in aquifers. *Environ Monit Assess* 84:19–33
- Childs JD, Acosta E, Knox R et al (2004) Improving the extraction of tetrachloroethylene from soil columns using surfactant gradient systems. *J Contam Hydrol* 71:27–45
- Childs J, Acosta E, Annable MD et al (2006) Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at dover air force base, Delaware. *J Contam Hydrol* 82:1–22
- Dwarakanath V, Pope GA (2000) Surfactant phase behavior with field degreasing solvent. *Environ Sci Technol* 34:4842–4848
- Elgh-Dalgren K, Arwidsson Z, Camdzija A, Sjöberg R, Ribé V, Waar S, Allard B, von Kronhelm T, van Hees P (2009) Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: changes in concentration and toxicity. *J Hazard Mat* 172:1033–1040
- Falta RW, Lee CM, Brame SE et al (1999) Field test of high molecular weight alcohol flushing for subsurface non-aqueous phase liquid remediation. *Water Resour Res* 35:2095–2108
- Fountain JC, Starr RC, Middleton T et al (1996) A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation. *Groundw* 34:910–916
- Grubb DG, Sitar N (1999) Mobilization of trichloroethene (TCE) during ethanol flooding in uniform and layered sand packs under confined conditions. *Water Resour Res* 35:3275–3289
- Hirasaki GJ, Miller CA, Szafranski R, Tanzil D, Lawson JB, Mainardus H, Jin M, Londergan JT, Jackson RE, Pope GA, Wade WH (1997) Field demonstration of the surfactant/foam process for aquifer remediation. SPE annual technical conference San Antonio, Texas, 5–8 Oct 1997
- Jawitz JW, Sillan RK, Annable MD et al (2000) In-situ alcohol flushing of a DNAPL source zone at a dry cleaner site. *Environ Sci Technol* 34:3722–3729
- Jawitz JW, Annable MD, Rao PS et al (2001) Evaluation of remediation performance and cost for field scale single-phase micro emulsion (SPME) flushing. *J Environ Sci Health Part A Toxic/Hazard Subst Environ Eng* 36:1437–1450
- Jeong S-W, Ju B-K, Lee B-J (2009) Effects of alcohol-partitioning type and airflow on cosolvent flooding to benzene-LNAPL saturated porous media. *J Hazard Mater* 166:603–611
- Kaye AJ, Cho J, Basu NB et al (2008) Laboratory investigation of flux reduction from dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) partial source zone remediation by enhanced dissolution. *J Contam Hydrol* 102:17–28
- Lee LS, Zhai X, Lee J (2006) INDOT guidance document for in situ soil flushing. Purdue e-Pubs. <http://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2578&context=jtrp>. Accessed 4 March 2013

- Londergan JT, Meinardus HW, Mariner PE et al (2001) DNAPL removal from a heterogeneous alluvial aquifer by surfactant-enhanced aquifer remediation. *Groundw Monit Remediat* 21:57–67
- Martel R, Gélinas PJ, Saumure L (1998) Aquifer washing by micellar solutions: 3 field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Quebec, Canada). *J Contam Hydrol* 30:33–48
- Martel R, Hébert A, Levebvre R et al (2004) Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *J Contam Hydrol* 75:1–29
- McCray JE, Brusseau ML (1998) Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: mass removal effectiveness. *Environ Sci Technol* 32:1285–1293
- McCray JE, Tick GR, Jawitz JW et al (2011) Remediation of NAPL source zones: lessons learned from field studies at Hill and Dover AFB. *Groundw* 49:727–744
- Mulligan CN, Eftekhari F (2003) Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Eng Geol* 70:269–279
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng Geol* 60:371–380
- Petitgirard A, Djehiche M, Persello J, Fievet P, Fatin-Rouge N (2009) PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins. *Chemosphere* 75:714–718
- Ramsburg CA, Pennell KD, Kibbey TC et al (2004) Refinement of the density-modified displacement method for efficient treatment of tetrachloroethene source zones. *J Contam Hydrol* 74:105–131
- Ramsburg CA, Pennell KD, Abriola LM et al (2005) Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the bachman road site. 2. System operation and evaluation. *Environ Sci Technol* 39:1791–1801
- Robert T, Martel R, Conrad SH et al (2006) Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model. *J Contam Hydrol* 86:3–31
- Roote DS (1998) Technology status report: in situ flushing. Ground Water Remediation Technology Analysis Center (available at <http://www.gwrtac.org>)
- Rosas JM, Vicente F, Santos A, Romero A (2013) Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation. *Chem Eng J* 220:125–132
- Rothmel RK, Peters RW, St. Martin E et al (1998) Surfactant foam/bioaugmentation technology for in situ treatment of TCE-DNAPLs. *Environ Sci Technol* 32:1667–1675
- Roy D, Kommalapati RR, Valsaraj KT et al (1995) Soil flushing of residual transmission fluid: application of colloidal gas achron suspensions and conventional surfactant solutions. *Water Res* 29:589–595
- Sale T, Piontek K, Pitts M (1989) Chemically enhanced in situ soil washing. National Ground Water Association. <http://info.ngwa.org/gwol/pdf/890149232.PDF>. Accessed 4 March 2013
- Sebba F (1971) Microfoams—an unexploited colloid system. *J Colloid Interface Sci* 35:643–646
- Suchomel EJ, Pennell KD (2006) Reductions in contaminant mass discharge following partial mass removal from DNAPL source zones. *Environ Sci Technol* 40:6110–6116
- Suresh P, Rao C, Annable MD et al (1997) Field-scale evaluation of in situ cosolvent flushing for enhanced aquifer remediation. *Water Resour Res* 33:2673–2686
- Zhang C, Werth CJ, Webb AG (2008) Investigation of surfactant-enhanced mass removal and flux reduction in 3D correlated permeability fields using magnetic resonance imaging. *J Contam Hydrol* 100:116–126

ANNEXE 3.6

Rapport interne

Synthèse bibliographique sur l'utilisation de l'ISCO sur site

Résumé opérationnel

L'oxydation in situ est une des techniques les plus utilisées pour traiter à la fois les panaches et les zones sources. Cette technique connaît encore un fort développement et fait appel à différents produits tels que le permanganate, le persulfate, le réactif de Fenton ou l'ozone. Les éléments majeurs de ce retour d'expérience sont les suivants :

- *La majorité des polluants peuvent être traités si l'oxydant adapté est choisi,*
- *il est très difficile d'atteindre une diminution des concentrations compatible avec les valeurs réglementaires dans les eaux,*
- *cependant sur certains sites les opérateurs ont réussi à éliminer plus de 98% de la pollution, même en présence de NAPL,*
- *ceci n'est possible qu'après une étude très détaillée du positionnement de la pollution, de la demande naturelle en oxydant (NOD) et des tests pilotes in situ*
- *l'effet de rebond des concentrations est courant et doit être suivi en détail, il est donc utile de réaliser plusieurs injections*
- *dans un milieu hétérogène, l'application doit être directement ciblée sur les zones peu perméables chargées en polluant,*
- *l'ISCO est compatible avec d'autres techniques (tensioactifs, bioremédiation), durant le traitement, avant ou après celui-ci.*

Objectifs

Cette partie a pour objectif de détailler la mise en œuvre sur le terrain de techniques de traitement par oxydation, communément appelées ISCO (In Situ Chemical Oxydation). A partir des données de cas tests, nous essaierons de dégager les difficultés majeures de la technique, les conditions de succès et les situations, ou mode de mise en œuvre, qui ont conduit à des échecs.

Signalons d'ores et déjà que les cas où le traitement a pu conduire à une atteinte de teneurs réglementaires dans le milieu eau sont rares.

L'analyse sera en grande partie basée sur des recherches effectuées sur des solvants chlorés car ce sont les produits qui ont été le plus traités par ISCO. Bien que les solvants chlorés ne soient pas un objectif de la fondation, nous avons retenu ces données car elles permettent de bien comprendre les mécanismes et les difficultés. Par ailleurs, si l'on considère les HAP, leur distribution verticale dans l'aquifère peut être beaucoup plus irrégulière qu'une phase flottante dans l'aquifère et présenter une distribution intermédiaire entre celle-ci et celle des solvants chlorés. Ce type de

difficulté peut aussi advenir en présence d'hydrocarbures lorsque le niveau de la nappe varie notablement.

Principes

Nous ne détaillerons pas ici le comportement des polluants organiques dans le sous-sol. Il est cependant nécessaire de préciser que nous sommes concernés ici, à la fois par DNAPL et des LNAPL qui peuvent être présents soit uniquement sous forme dissoute ou adsorbée, soit sous forme de phase organique. La présence de phase NAPL, n'est pas toujours identifiée sur le site.

L'ISCO consiste à injecter un oxydant chimique dans le sol. Cet oxydant va détruire les polluants organiques, qu'il s'agisse d'hydrocarbures, de solvants chlorés ou de HAP. Il existe différents types d'oxydants, les plus utilisés étant le permanganate de potassium (KMnO_4), le réactif de Fenton, obtenu avec de l'eau oxygénée (H_2O_2) et, d'un catalyseur (fer dissous par exemple) et l'ozone (O_3). Il existe d'autres substances (notamment le persulfate) mais elles sont bien moins utilisées.

Réactions

Permanganate (avec PCE p.ex.)



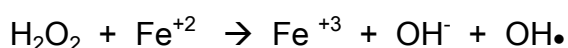
qui peut donc conduire à la précipitation d'oxyde de manganèse, notamment gênante proche du puits d'injection. Comme la totalité du manganèse ne précipite pas, selon le potentiel redox et le pH du sol, il est possible d'obtenir des niveaux élevés de Mn dissous (Mn^{2+}).

Le permanganate oxyde sans difficulté les solvants chlorés, par contre, son efficacité est variable sur les BTEX.

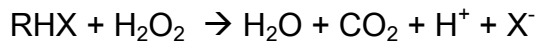
Le permanganate peut être sous forme de potassium à des concentrations de 3 à 4% et de sodium à 30 40%

Fenton

Le réactif de Fenton est obtenu comme suit :



Le radical OH• est extrêmement puissant et va pouvoir oxyder la plupart des produits organiques. Tant qu'il reste de l'eau oxygénée, le fer sert de catalyseur et peut conduire à la minéralisation des composés organiques selon la réaction générale suivante (non équilibrée) :



où X est un halogène, Cl dans le cas de solvants chlorés par exemple. Il est très difficile d'écrire correctement les réactions qui sont très nombreuses avec de nombreux intermédiaires radicalaires.

Le réactif de Fenton est assez spécifique car il nécessite donc la combinaison de deux produits et aussi parce que la réaction est fortement exothermique. D'importantes conditions de sécurité doivent être respectées pour la mise en place d'une oxydation par Fenton. Par ailleurs l'efficacité des radicaux OH• est très dépendante du pH, le réactif de Fenton étant efficace à partir d'un pH de 5 et en dessous. Aussi, sur certains sites, un acide est ajouté au mélange. Le réactif de Fenton est très peu rémanent dans le sol. Il existe des procédés catalytiques permettant de maintenir une activité à des pH plus élevés. Selon les conditions, le réactif restera quelques heures ou quelques jours dans le sol.

Pour le réactif de Fenton, la concentration en H₂O₂ préconisée est de l'ordre de 10% afin de limiter les effets thermiques et ne pas entraîner de réactions complexes avec les radicaux.

L'ozone

L'ozone (O₃) est un gaz, qui agit soit directement, soit par l'intermédiaire de radicaux hydroxyls comme le Fenton. La libération de radicaux dépend du pouvoir catalytique du sol. L'ozone est capable d'oxyder tous les types de contaminants organiques. Le temps de rémanence de l'ozone, comme celui du réactif de Fenton est assez faible. En général l'injection est donc conçue pour durer assez longtemps.

L'ozone est généré sur site, avec teneurs allant de 1% à partir de l'air à 5% à partir d'O₂ pur.

Tableau 1 : valeur des potentiel redox des principaux oxydants (Crimi 2011)

oxydant	Potentiel E° en V
Radica Hydroxyl	2,8

Ozone	2,1
Eau oxygénée	1,77
Permanganate	1,7
Oxygène	1,23

Même si l' H_2O_2 est bien moins cher (6 à 8 fois) que le permanganate, en tenant compte des coûts du fer ou des catalyseurs, les coûts de produits sont similaires. Le coût du Fenton est donc plus élevé en raison des précautions nécessaires à son usage. En ce qui concerne l'ozone, comme le coût provient de l'installation fixe de production, il n'est pas possible de comparer les coûts directement avec ceux d'un produit injecté.

Demande en Oxydant naturelle (NOD)

Lors de tests ISCO il est indispensable de tenir compte de la demande naturelle en oxydant. Cette demande naturelle dépend du type de sol et surtout de la présence de substances réductrices dans celui-ci. En présence de réducteurs minéraux connus, tels que la pyrite, il est déconseillé d'entreprendre un traitement par ISCO, tout l'oxydant pouvant être consommé par ces minéraux. La source de réducteur la plus classique dans les sols est la matière organique naturelle. Cependant il n'y a pas de correspondance directe entre la teneur en matière organique naturelle et la demande en oxydant. En effet l'oxydant réagit de façon différente selon le type de le degré d'humification de la matière organique naturelle. La valeur de la NOD dépend aussi de l'oxydant utilisé.

Il est donc nécessaire de mesurer directement la NOD sur le sol en place avec l'oxydant à utiliser. Cette mesure est plus significative si elle est effectuée sur colonne. Par ailleurs, l'oxydation étant progressive, la valeur de la NOD dépend du temps d'exposition à l'oxydant. Il conviendra donc de tenir compte de celui-ci pour réaliser les mesures.

Les valeurs de NOD sont souvent supérieures aux concentrations nécessaires pour oxyder le polluant. Il est difficile de donner des valeurs selon le type de sol. Les valeurs typiques pour du permanganate varient entre 0,2 à 1,2 g/kg (Albano 2010) à 5 à 10 g/kg (Siegrist 2001) , Cha (2008) cite quand à lui 0,5 à 1 g/kg.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre une distribution de fréquence des valeurs de NOD qui est compatible avec les données citées précédemment.

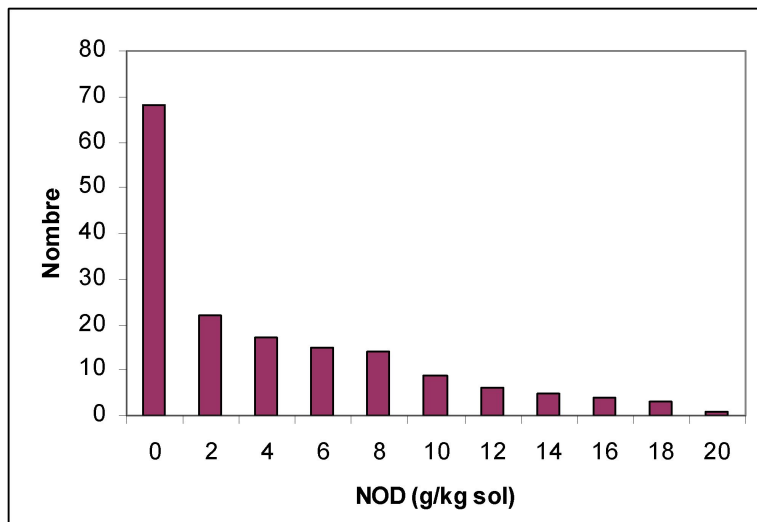


Figure 1 : Distribution des valeurs de NOD obtenues avec le permanganate sur différents sites (Siegrist 2011 p106)

Injection

L'injection de ces produits est réalisée au moyen tubes forcés (geoprobe) ou de puits (verticaux ou horizontaux) dans la zone la plus contaminée. L'injection peut être réalisée en une seule fois, ou de façon répétée, voire par recirculation d'un flux d'eau. Les quantités injectées dépendent de la quantité estimée de polluant mais aussi de la demande naturelle en oxydant, variable selon les sols.

Rebond

Après l'injection, le suivi peut montrer un phénomène de rebond des concentrations qui peut être attribué, selon les sites, à trois processus :

- L'injection a introduit dans le sol un volume important d'eau non contaminée qui a déplacé l'eau contaminée. Les écoulements naturels conduisent ensuite au retour aux concentrations ambiantes.
- Le contaminant était présent en quantité importante sous forme adsorbée et la désorption de celui-ci est assez lente. Dans ce cas, suite à la destruction du polluant dans la phase aqueuse, celle-ci est rechargée par la phase solide.
- Le contaminant est présent sous forme de phase organique et suite à l'injection et à la destruction de celui-ci dans la phase dissoute, l'eau est rechargée en polluant par la phase organique, selon le même processus que l'alinéa précédent.

Le phénomène de rebond est assez courant dans le cas d'injection d'oxydants.

Données utilisées

Contrairement aux surfactants qui ont fait l'objet de peu de tests in situ, l'ISCO est très populaire et a donné lieu à de nombreux tests. Ceux-ci sont répertoriés avec plus ou moins de précision par différents organismes (EPA, FRTR, ITRC, CLU-IN...) avec des intersections entre les documents disponibles. Malgré le grand nombre d'essais sur site, il existe relativement peu de publications scientifiques détaillant les paramètres des injections et la réussite de celle-ci.

Différentes synthèses des tests effectués in situ, ont déjà été rédigées, et ce rapport ne les remplacera pas. On citera notamment la thèse de F.Krembs avec plus de 200 sites dédiés à l'ISCO et le travail de Geosyntec avec presque autant de sites mais dont seule une partie sont dédiés à l'ISCO. Ces deux documents serviront de base à notre analyse car ils dégagent bien les grandes tendances. Cependant ils sont établis (de l'avis des auteurs) sur des données souvent très lacunaires. Par ailleurs, ces documents ne permettent pas de répondre efficacement aux questions que nous nous sommes posé, notamment vis à vis de l'origine des efficacités aussi variées. C'est pour cela que nous avons dû ré-analyser la littérature, avec nos questions comme point focal.

Analyse de l'efficacité des techniques

Il est très difficile d'analyser l'efficacité d'une technique de traitement. Il convient de séparer deux types de détermination de l'efficacité, selon l'objectif recherché :

la masse de contaminant détruite grâce à des analyses sur le solide

le flux de polluant s'écoulant de la zone source, qui est principalement déterminé par les concentrations, car les flux d'eau varient en général peu suite au traitement.

La Figure 2 montre que la relation entre la masse de polluant détruite et le flux de polluant éliminé est loin d'être linéaire. Ce genre de graphique a déjà été cité par différents auteurs. L'origine de cette différence est aisément justifiée dès que l'on est en présence d'une phase organique. En effet, dans ce cas, même après élimination de 95% de la phase organique, si il reste de celle-ci de façon dispersée, les concentrations dans l'eau peuvent rester très élevées.

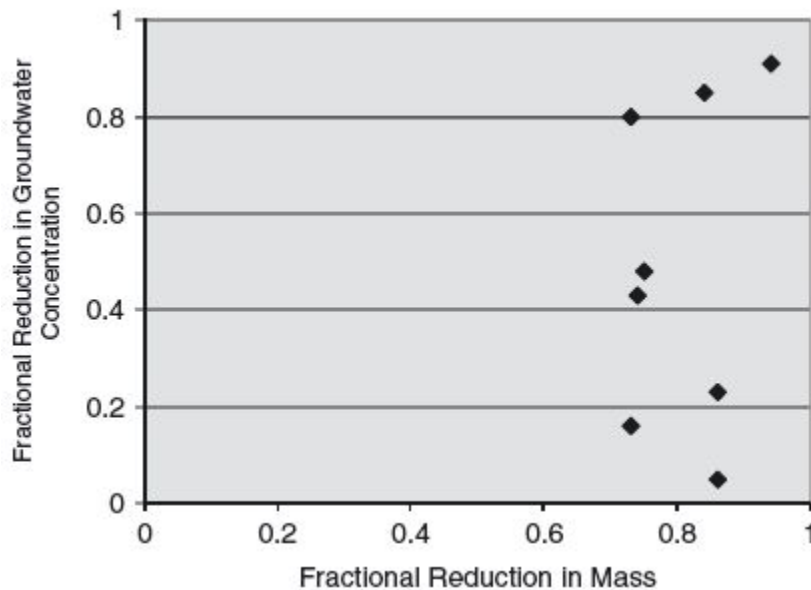


Figure 2 : relation entre réduction de la masse de la zone source et réduction des concentrations (F. Krembs 2008)

Ainsi l'objectif de destruction de 90, 95 ou 99% de la masse sera généralement plus aisé à atteindre que le même chiffre sur les concentrations ou les flux sortant de la zone source.

Par ailleurs, le chiffre définissant l'efficacité elle-même peut être sujet à discussion. En effet, si pour la masse de polluant il est logique de parler de % de la masse détruite, chiffre qui peut d'ailleurs être un objectif de dépollution. En ce qui concerne les flux ou les concentrations, il est plus courant que l'administration fixe un seuil et non une diminution de la valeur. Et ainsi selon la valeur de départ, il faudra diminuer de 90, 95 ou 99% pour atteindre le seuil demandé, ce qui correspond à des investissements très différents.

Dans la mesure du possible, nous essaierons de dégager des efficacités en % pour la réduction massique, et des ratio entre concentrations initiales et finales pour l'analyse des flux.

Moyens mis en œuvre

Afin de déterminer l'efficacité d'une technique de traitement et de pouvoir la comparer à d'autres, il est important de tenir compte des coûts de mise en œuvre. Cependant, dans un premier temps, nous n'avons pas détaillé les coûts de mise en œuvre des techniques et ceci pour plusieurs raisons :

- en premier lieu les coûts cités ne concernent pas toujours la même prestation
- ensuite, il est assez courant que les prestataires facturent le même genre de prestation à des tarifs divers selon le contexte
- par ailleurs les études sont réalisées aux Etats-Unis et sur une période de plus de 15 ans, la conversion en euros ne serait donc pas toujours aisée

Aussi notre analyse se basera non pas sur des coûts directs, mais, lorsque cela est possible, sur des indicateurs indirects de ces coûts, c'est à dire, les quantités de produits nécessaire, le nombre, la profondeur et le type de forages, et le temps d'installation et de suivi.

Grandes tendances

Les tendances générales sur l'oxydation sont décrites de façon approfondies dans le document du NavFAC et dans la thèse et l'article de Krembs (2008 et 2010). Nous ne reprenons ici que les aspects qui nous ont semblé les plus importants, on pourra se reporter aux articles de référence pour les détails.

Les résultats de l'analyse NavFac ne permettent pas de dire si cette technologie marche mieux ou moins bien que les autres.

Krembs (2008, fig. 4.2) détaille le type d'oxydant utilisé. Il apparaît clairement (Figure 3) que sur 189 sites le permanganate et le réactif de Fenton sont les plus utilisés, l'ozone arrivant en 3^e avec beaucoup moins de sites.

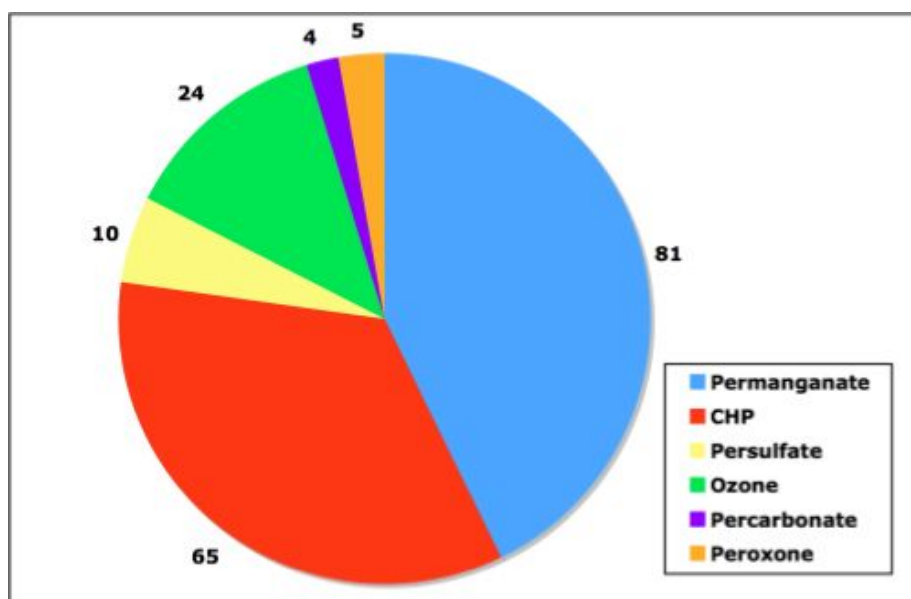
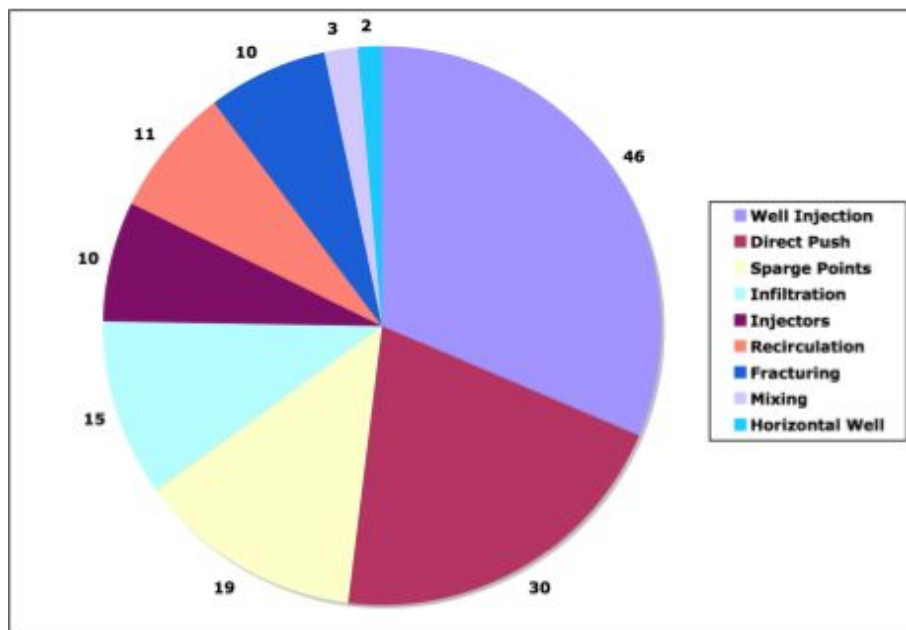


Figure 3 : proportion des différents oxydants utilisés dans la base de Krembs (2008) (CP : peroxydes en solution aqueuse et Fenton).

les proportions restent similaires au cours du temps, hormis le permanganate qui semble être un peu plus utilisé depuis les années 2000.

La figure 4.4 de Krembs reporte les méthodes d'injection utilisées.



On constate que les méthodes sont très variées. Malgré la facilité et le moindre coût d'injection à l'aide de direct push, les forages restent prédominants. En effet, ceux-ci permettent de réaliser plusieurs injections dans le temps, ou d'imposer des débits plus faibles. Le sparging est assez important et correspond à l'utilisation de l'ozone comme oxydant. L'infiltration est aussi un moyen spécifique, elle correspond surtout au traitement des LNAPL.

L'application de l'ISCO est effectuée principalement sur zone source

Krembs (2008) effectue aussi une comparaison assez détaillée de l'efficacité des différentes techniques utilisées

Le Tableau 2 met en évidence les différences nettes entre les oxydants. Une approche du succès du traitement peut être abordée par le biais de la fermeture des sites. Ceci ne veut pas dire que le site a atteint les critères réglementaires de qualité de l'eau. Il peut en effet y avoir accord entre les parties pour considérer un site comme traité alors que les standards de qualité ne sont pas atteints simplement parce que le régulateur considère que tous les efforts ont été entrepris et qu'il n'est pas possible d'obtenir un meilleur résultat, ou souvent, que la finalisation du

traitement est laissé à l'atténuation naturelle. C'est pour cela que la fermeture d'un site est plus souvent atteinte que les critères de qualité réglementaires. Ainsi les traitements au permanganate n'ont jamais permis d'atteindre ces critères.

Les données sur le persulfate ne peuvent être interprétées car le nombre de sites est trop faible. Par contre, pour les autres techniques, il apparaît que l'ozone est plus efficace que le Fenton qui lui-même est plus efficace que le permanganate. Si la médiane du taux de réduction est similaire entre Fenton et permanganate, par contre le taux de réduction de la pollution par l'ozone est bien plus élevé. Nous analyserons les raisons de ces différences plus loin.

Par ailleurs un effet assez connu de l'oxydation in situ est le phénomène de rebond que nous avons déjà cité plus haut. Le Tableau 2 met en évidence que ce phénomène est nettement plus marqué pour le permanganate que pour les autres substances.

L'analyse des coûts doit être considérée avec beaucoup de précaution, car les coûts au m³ peuvent être très divers selon le type de polluant, la profondeur de la source et surtout la concentration du polluant par m³ qui n'est pas prise en compte ici. Cependant, en raison de la très forte différence entre ozone et les autres réactifs, il semble que l'ozone reste une des techniques les moins coûteuses.

Tableau 2 : efficacité des différents oxydants utilisés sur sites (F. Krembs 2008). Le nombre de sites considérés est entre parenthèses

	Permanganate	Fenton	Ozone	Persulfate
% sites fermés	16 (32)	27 (22)	50 (12)	0 (4)
% sites atteignant critère de qualité	0 (55)	2 (45)	31 (13)	0 (8)
% réduction médiane	51 (27)	56 (26)	96 (5)	24 (5)
coût /m ³	130 (17)	130 (10)	44 (2)	0 ()
% sites avec rebond	78 (32)	57 (21)	27 (11)	50 (2)

Ces données sont complétées par le Tableau 3, par certaines caractéristiques des essais. Le rayon d'action du permanganate est légèrement plus élevé que celui du Fenton en raison du temps de rémanence faible du réactif de Fenton. En ce qui concerne l'ozone, bien que le temps de rémanence dans le milieu soit faible, le rayon

d'action moyen est important car l'ozone est injectée en continu et sous forme gazeuse.

Tableau 3 : Caractéristiques des modes d'injection (F. Krembs 2008). Le nombre de sites considérés est entre parenthèses

	Permanganate	Fenton	Ozone	Persulfate
Rayon d'action observé (m)	8 (11)	5 (6)	11 (2)	6 (3)
Dose oxydant (g/kg)	0.4 (36)	1.2 (19)	0.1 (4)	5.1 (6)
durée d'injection (j)	8 (45)	12 (42)	210 (15)	4 (7)

La dose d'oxydant est aussi assez variée entre les substances. Cette ligne permet de comprendre pourquoi le persulfate est peu utilisé : les doses nécessaires sont trop élevées. Encore une fois la dose plus importante de réactif de Fenton vis-à-vis du permanganate nécessaire provient de sa faible rémanence. L'ozone présente encore un comportement différent en raison de l'apport sous forme de gaz qui doit faciliter le contact entre le gaz et le polluant par rapport au contact entre le gaz et le substratum solide.

Les durées d'injection sont similaires entre permanganate et Fenton, par contre elles sont très longues pour l'ozone qui, étant délivré à de faibles concentrations, doit être délivré en continu sur de longues durées.

Le Tableau 4 permet de différencier l'usage des réactifs selon le groupe de polluants. Comme il a été signalé dans l'introduction, le permanganate n'est pas assez puissant pour les hydrocarbures et a donc été peu utilisé face à ce genre de pollutions. Le réactif de Fenton est utilisé sur tout types de sites. L'ozone est utilisée principalement pour les L-NAPL car il est possible de l'injecter sous la zone polluée, et avec la remontée de gaz, l'oxydant peut donc envahir toute la zone polluée.

Tableau 4 : type de réactif utilisé selon le groupe polluant (F. Krembs 2008). n nombre de sites.

	Chloroéthènes	Chloroethanes	Chlorobenzenes	BTEX	TPH	MTBE	SVOCs
Permanganate	58	50	18	8	13	7	15
Fenton	31	33	64	50	46	20	45
Persulfate	6	28	27	13	8	13	5
Ozone	8	6	9	21	25	53	40
O3/O2	1	6	0	3	4	13	5

Percarbonate	1	6	0	11	8	0	5
n	154	18	11	38	24	15	20

La Figure 4 démontre clairement que l'efficacité du traitement varie nettement selon le type de polluant, avec une opposition principalement entre DNAPL (CVOC) et LNAPL (hydrocarbures). Celle-ci est compréhensible. En effet, les DNAPL sont difficiles à localiser ils ont généralement une distribution spatiale très hétérogène, centrée sur les zones de faibles perméabilité. Il est donc tout à fait compréhensible que le contact entre oxydant et polluant soit difficile dans ce cas par rapport aux LNAPL qui est facile à localiser et distribué de façon homogène. Même si les efficacités moyennes pour les DNAPL sont nettement plus faibles nous voyons que pour ceux-ci, il est aussi possible d'atteindre une destruction quasi-totale.

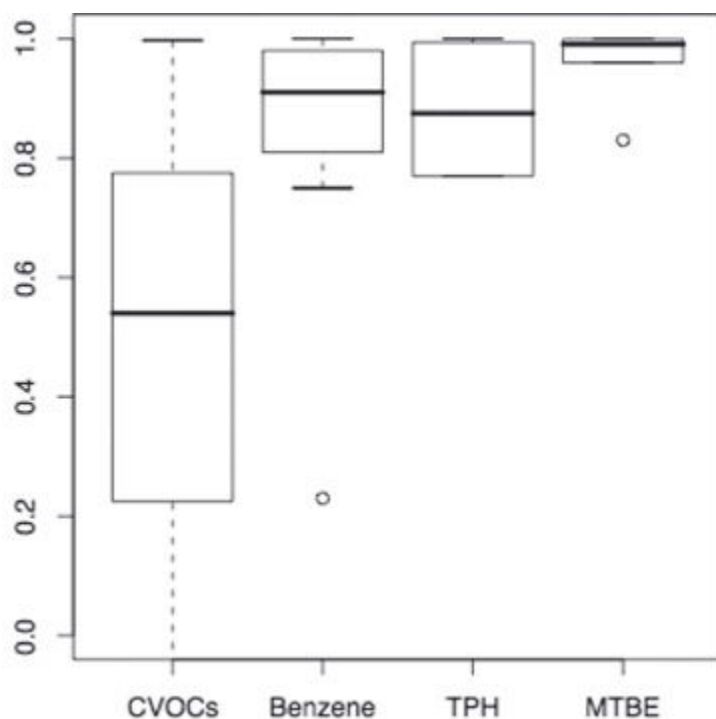


Figure 4 : efficacité du traitement (0 à 1) selon le type de polluant (F. Krembs 2008).

Les analyses effectuées par groupe de lithologie du site donnent des résultats peu probants, hormis le lien entre géologie et présence du phénomène de rebond. En effet, le rebond est nettement moins marqué sur les sites présentant une géologie homogène. Ceci peut conduire à penser que le rebond est principalement dû à la présence de polluant dans les zones peu perméables qui ne sont pas traitées par le réactif et libèreront donc par la suite du polluant.

La baisse de perméabilité due à la précipitation de manganèse est assez rare.

Analyse détaillée de certains sites

Afin de mieux comprendre l'origine de l'efficacité ou du manque d'efficacité de l'ISCO, nous avons réanalysé en profondeur plus de 50 sites et nous en avons retenu trente qui présentaient des données assez fiables. Un échange avec F. Krembs nous a confirmé que dans sa base de données, le nombre de sites avec des données fiables et suffisamment détaillées représente une minorité. Malgré une sélection, il est très difficile d'avoir une information cohérente entre les sites. Par exemple certains donnent des résultats en concentrations maximales avant et après traitement alors que d'autres donnent des moyennes ou des médianes, voire des flux ou des masses avant et après. L'information reste donc de qualité variable, nous essaierons d'en tenir compte dans notre analyse.

L'objectif premier du traitement est de détruire le polluant et donc de mesurer l'efficacité de cette action. Comme nous l'avons signalé dans les principes généraux, la mesure de réduction de masse ne donne pas le même résultat que celle de la concentration dans l'eau, voire du flux (déjà signalé plus haut).

Pour les 30 sites analysés en détail nous avons pu estimer une efficacité de traitement concernant les données sur l'eau de la nappe (Figure 5). Il apparaît clairement que sur certains sites, le traitement est peu efficace, alors que sur d'autres les concentrations peuvent diminuer de deux ordres de grandeurs.

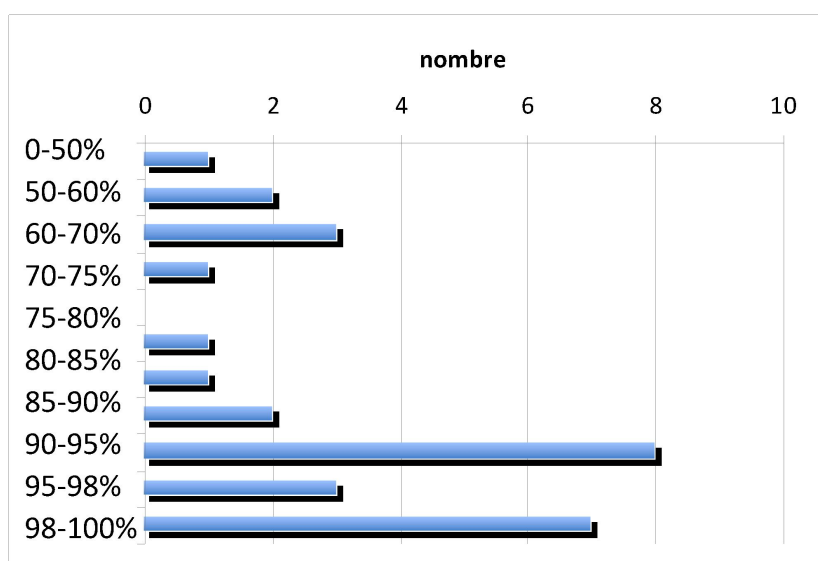


Figure 5 : efficacité du traitement calculée sur la diminution des concentrations dans l'eau sur les 30 sites sélectionnés.

Nous avons analysé plus en détail ces efficacités à l'aide de la Figure 6. Cette figure présente directement les concentrations mesurées avant et après le traitement. Il s'agit à chaque fois du même type de mesure (concentration dans l'eau). Malheureusement nous n'avons pas pu obtenir sur chaque site la même statistique : il peut s'agir de la teneur maximale ou de la moyenne. Lorsque nous avons les données précises, nous avons recalculé la médiane (paramètre statistique le plus significatif) des concentrations dans la zone source. Cette représentation permet de bien faire apparaître un fait primordial : pour une même efficacité les concentrations résultantes dépendent évidemment de la concentration de départ. Ainsi un bon rendement de 98% avec une concentration de 100 mg/L au départ, conduit à une concentration finale de 2 mg/L ce qui reste très largement en dessus de la norme acceptable dans l'eau. Hormis un site traité à l'ozone (diminution d'un facteur 1000), il n'y a pas de sites sur lesquels on part de concentrations très élevées pour atteindre une concentration très faible.

Cette figure justifie la position selon laquelle le traitement d'un site peut être considéré comme acceptable avec des concentrations résiduelles importantes, car plus de 98% de la pollution a été éliminée ;

Il semble qu'il n'y ait pas de relation directe entre la concentration de départ et l'efficacité, le traitement élimine généralement un pourcentage de la pollution.

Les différences d'efficacité entre techniques telles que le permanganate et le fenton ne sont pas très marquées sur ce graphique. L'ozone semble plus efficace que les autres, confirmant les données de Krembs (2010), cependant le trop faible nombre de sites ne permet pas de trancher vraiment.

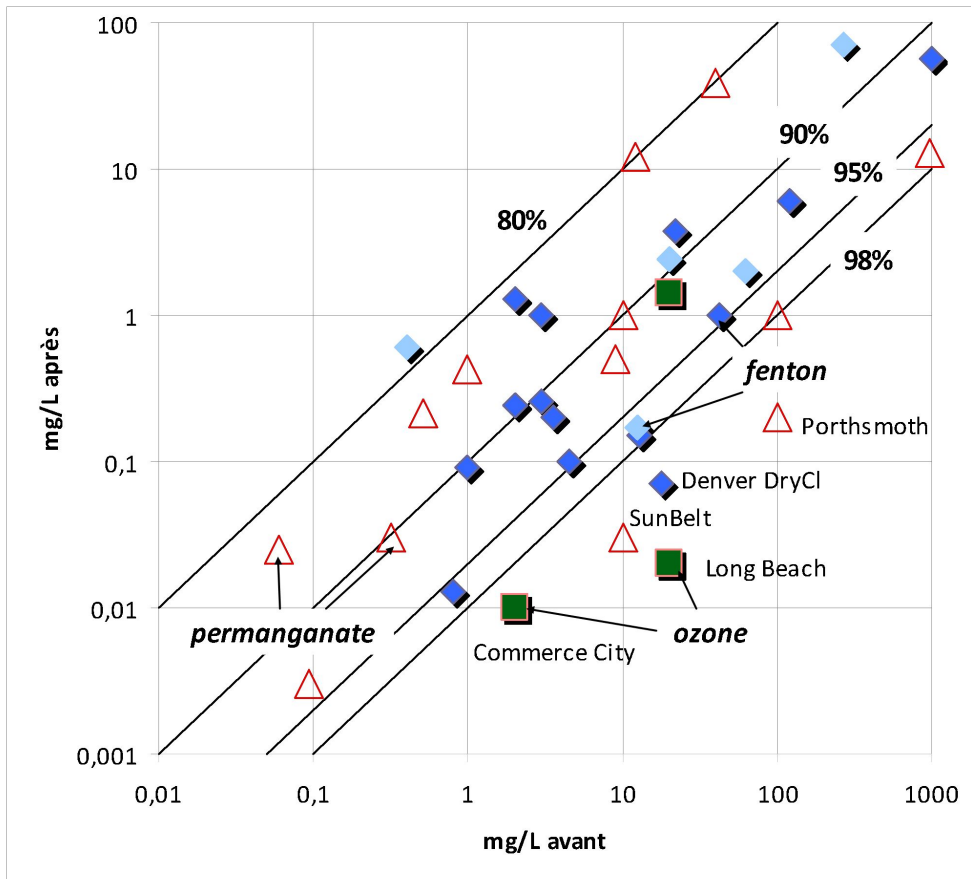


Figure 6 : concentrations avant et après traitement selon les techniques. Les lignes montrent l'efficacité des techniques de traitement.

La quantité d'oxydant utilisée par m^3 de sol traité est très variable (Figure 7). Elle varie de moins de 1 kg à presque 90 kg par m^3 de sol. Ces chiffres comportent certainement de fortes incertitudes car le volume traité est souvent assez approximatif. Il n'y a aucune relation entre dose injectée et le rendement du traitement. Si pour des doses de plus de $10\text{kg}/\text{m}^3$ le rendement dépasse 80%, et qu'il peut être très faible pour des doses injectées de moins de $1\text{kg}/\text{m}^3$, il peut aussi être très élevé pour ces mêmes doses.

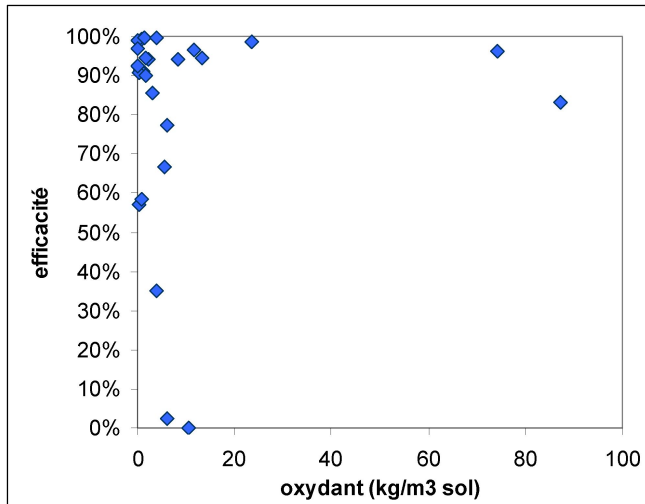


Figure 7 : relation entre quantité d'oxydant utilisé et efficacité du traitement

Comme les sites contiennent des teneurs en polluants très différentes, il est difficile d'utiliser uniquement la quantité d'oxydant par m³ injecté. Aussi, à partir de notre base de données nous avons déterminé le ratio entre quantité d'oxydant utilisé et quantité de polluant estimée, cette dernière variable étant sujette à de fortes erreurs d'estimation. La Figure 8 montre bien que le ratio oxydant/polluant varie de façon très importante, allant de 10 à plus de 2000. Cette gamme est très surprenante. Il semble que sur certains sites les opérateurs injectent des quantités élevées par pure précaution, sans tenir compte de l'efficacité réelle. Les valeurs faibles peuvent correspondre à des tests pilotes. De plus, il est clair qu'il n'y a pas de corrélation simple entre le ratio oxydant/polluant et l'efficacité du traitement. Pour les sites ayant montré une efficacité de traitement élevée (>98%), un ratio de 100 ou de 1000 peut montrer des efficacités similaires. A l'inverse, même pour un ratio élevé il est possible d'obtenir une efficacité très faible. De même que la quantité totale d'oxydant injecté pour un volume de terre donné, la quantité injectée en tenant compte de la quantité de polluant n'a pas l'air de contraindre l'efficacité du traitement.

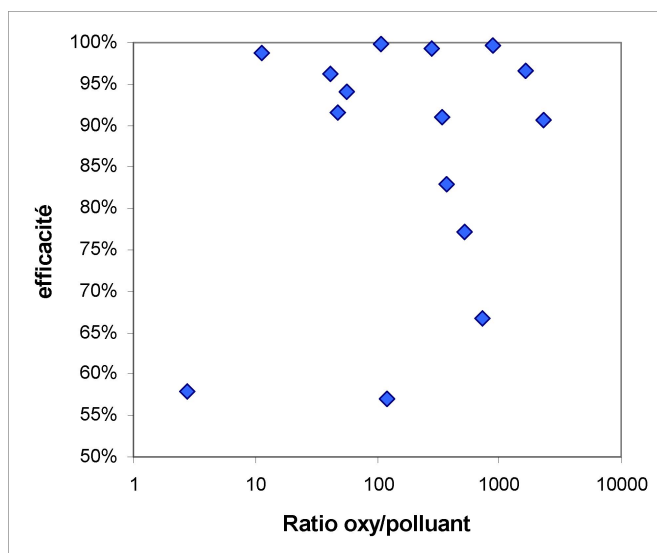


Figure 8 : relation entre le ratio oxydant/polluant et l'efficacité de traitement

Ces analyses montrent qu'il n'existe pas de relation simple permettant de déterminer, a priori l'efficacité d'un traitement par la méthode ISCO. Il semble que le succès soit lié à un nombre important de facteurs, faisant que l'opérateur a pris en compte tous les aspects importants du site. C'est aussi une des remarques majeures de Siegrist et al. (2011)

Exemples de sites

Comme il est très difficile d'identifier des relations simples entre les paramètres du site et l'efficacité du traitement nous avons choisi de donner des indications sur les sites sur lesquels le traitement a été le plus efficace.

Sur le site de Portsmouth (DOE 2000), l'injection de permanganate est effectuée par recirculation entre deux forages horizontaux, avec réinjection du permanganate qui n'a pas réagi. Les niveaux de concentration de TCE au départ sont très élevés (proche de la solubilité) avec présence de NAPL. Le traitement est effectué dans le cadre d'un projet de démonstration. L'épaisseur de la zone polluée est située entre 1 et 2 m, la zone polluée est très bien identifiée (carottage tous les 30 cm). Le test montre clairement des zones que le permanganate n'a pas atteintes, le rendement est calculé sur la zone influencée par le traitement.

Le deuxième site est celui de Denver Dry Cleaners (FRTR 2004), avec des concentrations en PCE et TCE élevées (15 -20 mg/L). Le document contient peu d'information sur le site, on sait que la pollution se situe entre 3 et 4 m de profondeur

environ. Le site est traité au Fenton, avec injection « direct push » effectué en deux séries sur 244 points. Le rayon d'influence a été déterminé à l'aide d'un test pilote.

Le site de SunBelt (ITRC 2005) présente une contamination au TCE principalement qui est située à une profondeur non négligeable : 20 m, sur une épaisseur importante avec notamment 6 m de présence possible de DNAPL. L'injection de permanganate est réalisée entr epackers à plusieurs profondeurs qui ont été définies à partir de mesures des teneurs sur carotte. Une injection complémentaire est réalisée après la stabilisation des teneurs suivies après la 1^{ère} injection. Les quantités de permanganate injectées sont importantes (ratio oxydant/pollaunt ~900)

Le site de LongBeach (ITRC 2001), peu documenté, est fortement contaminé aux HAP, avec notamment des concentrations de naphtalène dans l'eau de 20 mg/L. Le traitement est effectué avec de l'ozone injectée à partir d'un forage horizontal et de 316 pointes d'injections verticales et des puits d'aspiration de vapeurs dans le sol.

Le site de Commerce City (US-EPA 1998) est contaminé avec des BTEX et des hydrocarbures, les concentrations en BTEX pouvant atteindre plusieurs mg/L dans l'eau et plus dizaines de m/kg dans le solide. L'injection est une succession d'oxygène et d'ozone, pulsée dans des puits spécifiques (nombre inconnu).

Finalement, il est aussi important de citer au moins un exemple d'échec total. Celui-ci est tiré de l'expérience que nous avons eu sur un site pollué aux solvants chlorés ou nous avons comparé plusieurs techniques de traitement, y.c. l'ISCO réalisée par un bureau d'étude. En raison des délais liés au projet l'injection a été réalisée avant d'avoir une distribution verticale précise du polluant. Il s'est avéré que celui-ci était présent dans une couche peu perméable. Dans cette situaiton la quasi-totalité du permanganate injecté s'est dispersé dans les parties perméables de l'aquifère sans oxyder les polluants. Le rendement de l'opération a été quasiment nul.

Conclusion

L'analyse de la bibliographie, de notre base de données et de certains exemples détaillés exemples nous permettent de dégager les éléments majeurs du succès pour un traitement par ISCO :

- les règles simples de calcul en fonction de la taille de la zone à traiter, ou des concentrations de polluants nécessaires pour dimensionner le traitement, ne garantissent absolument pas une efficacité significative
- les sédiments et les polluants doivent être caractérisés, et il est nécessaire de déterminer la NOD
- la présence de tests pilote semble être une des conditions d'une efficacité supérieure à 95%. Il semble que l'efficacité en vraie grandeur soit plus importante que sur pilote en raison des effets de bord sur celui-ci.
- Dans un milieu hétérogène une caractérisation très détaillée des zones peu perméables est indispensable
- Afin d'obtenir une distribution optimale de l'oxydant un contrôle de l'injection à l'aide de prélèvements est très utile
- Les traitements effectués en plusieurs étapes avec contrôle intermédiaire de l'efficacité du traitement sont les seuls à pouvoir assurer une efficacité élevée.

Cette analyse est corroborée par les recommandations du début d'ouvrage de Siegrist et al. (2011), mais aussi par une analyse effectuée par l'administration de la région de San Francisco sur le retour d'expérience de 5 sites sur lesquels les traitements par ISCO avaient été effectués, donnant de faibles résultats, que ce soit pour des pollutions aux hydrocarbures ou aux solvants chlorés. Sur 5 sites, 4 n'ont pas donné de résultats significatifs et le 5^{ème} a montré une efficacité moyenne. Les raisons invoquées par les relecteurs est la présence de milieux relativement peu perméables avec une utilisation peu précise d'injection avec la technique direct push qui a conduit à la perte de l'oxydant dans les canaux les plus perméables. L'injection n'a donc pas été réalisée au bon endroit car la caractérisation des sites n'était pas assez pertinente.

bibliographie

- Ki Young Cha et Robert C. Borden, « Impact of Injection System Design on ISCO Performance with Permanganate – Mathematical Modeling Results », *Journal of Contaminant Hydrology*, no. 0 (s. d.), <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772211001136>.
- Cha, *Mathematical Modeling of In Situ Chemical Oxidation with Permanganate -Model Development and Sensitivity Analyses*, 2008.
- Francis H. Chapelle, Paul M. Bradley, et Clifton C. Casey, « Behavior of a chlorinated ethene plume following source-area treatment with Fenton's reagent », *Ground Water Monitoring & Remediation* 25, no. 2 (2005): 131–141.

- Michelle Crimi, Mark Quickel, et Saebom Ko, « Enhanced permanganate in situ chemical oxidation through MnO₂ particle stabilization: Evaluation in 1-D transport systems », *Journal of Contaminant Hydrology* 105, no. 1-2 (2009): 69 - 79.
- Richard S. Greenberg et al., « In-Situ Fenton-Like Oxidation of Volatile Organics: Laboratory, Pilot, and Full-Scale Demonstrations », *Remediation Journal* 8, no. 2 (1998): 29-42.
- Todd Halihan et al., « Electrical Resistivity Imaging of a Permanganate Injection During In Situ Treatment of RDX-Contaminated Groundwater », *Ground Water Monitoring & Remediation* (2011): no–no.
- John S. Haselow et al., « Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design », *Remediation Journal* 13, no. 4 (2003): 5–16.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- Heiderscheidt, dnapl source zone depletion during in situ chemical oxidation (isco): experimental and modeling studies (PhD Dissertation, Colorado School of Mines, 2005).
- Thomas H. Henderson et al., « Three-dimensional density-dependent flow and multicomponent reactive transport modeling of chlorinated solvent oxidation by potassium permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 106, no. 3-4 (2009): 195 - 211.
- E. D Hood, Permanganate flushing of DNAPL source zones : experimental and numerical investigation, 2000.
- Laura Jones, « The Impact of NOD Reaction Kinetics on Treatment Efficiency », 2007.
- Friedrich J. Krembs et al., « ISCO for Groundwater Remediation: Analysis of Field Applications and Performance », *Ground Water Monitoring & Remediation* 30, no. 4 (2010): 42–53.
- Byung Sun Lee et al., « Efficacy of controlled-release KMnO₄ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study », *Chemosphere* 74, no. 6 (février 2009): 745-750.
- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- Byung Sun Lee et al., « Efficacy of controlled-release KMnO₄ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study », *Chemosphere* 74, no. 6 (février 2009): 745-750.
- S Reitsma et Q.L Dai, « Reaction-enhanced mass transfer and transport from non-aqueous phase liquid source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 49, no. 1-2 (mai 2001): 49-66.
- M. Schnarr et al., « Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media », *Journal of Contaminant Hydrology* 29, no. 3 (février 1998): 205-224.

- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- Joan Siegal et al., « In situ chemical oxidation of residual LNAPL and dissolved-phase fuel hydrocarbons and chlorinated alkenes in groundwater using activated persulfate », *Remediation Journal* 19, no. 2 (2009): 19–35.
- B. A. Smith, Amy L. Teel, et Richard J. Watts, « Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent », *Journal of Contaminant Hydrology* 85(3-4) (2006): 229-246.
- N.R. Thomson et al., « Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 154 - 171.
- E. D Hood, *Permanganate flushing of DNAPL source zones: experimental and numerical investigation*, 2000.
- N.R. Thomson et al., « Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 154 - 171.
- Michael A. Urynowicz, Balamurali Balu, et Umamaheshwari Udayasankar, « Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids », *Journal of Contaminant Hydrology* 96, no. 1-4 (février 2008): 187–194.
- Michael A. Urynowicz, Balamurali Balu, et Umamaheshwari Udayasankar, « Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids », *Journal of Contaminant Hydrology* 96, no. 1-4 (février 2008): 187–194.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- R. H. Waldemer et P. G. Tratnyek, « Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate », *Environ. Sci. Technol* 40(3) (2006): 1055-1061.
- R. H. Waldemer et P. G. Tratnyek, « Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate », *Environ. Sci. Technol* 40(3) (2006): 1055-1061.
- C.K. J. Yeh, H.M. Wu, et T.C. Chen, « Chemical oxidation of chlorinated non aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems », *Journal of Hazardous Materials* b96 (2003): 29-51.
- Yun Zou, Guo H. Huang, et Imran Maqsood, « Time-varying optimal design for groundwater bioremediation: The pilot-scale study of a western Canadian site », *Ecological Engineering* 35, no. 8 (août 2009): 1138-1151.

P3 -Annexe 4 : tables de données des sites ISCO

Site	polluant	surface traitée	epais	volume	masse polluant	technique	Nb points (* dirpush)	Masse Réactif	Oxyd	ratio Ox/polluant	C_depart	C_final	efficacité
		m2	m	m3	kg			t	kg/m ³	-	mg/l	mg/L	-
Gasol station, New Castle IN, USA	BTEX (LNAPL)	220	2	440	1	Fenton	8			0	0,8	0,013	0,98
Pierce Serv Sta Los angeles CA, USA	BTEX	600	5	3000	21	Fenton	20	35	11,7	1667	2	0,24	0,97
Denver Dry Cleaner, Denv CO, USA	CE	15523	1,2	18627	47	Fenton	244*	13	0,7	279	18	0,07	0,99
alpine cleaners , Friendswood texas	CE	151	1,8	272	2	Fenton	3	1,5	5,5	735	3	1	0,67
Pensacola	CE	250	7,5	1500		Fenton	14	20	13,3		3,6	0,2	0,94
KingsBay OldCamden	CE	4500	6	27000		Fenton	23	85	3,1		4,5	0,1	0,86
Swift Cleaners Jacksonville FL	CE	180	4,5	1012,5	3	Fenton	13	1	1,0	338	1	0,09	0,91
daisy fresh, Georgia	CE	190,851 7537	12	2290	536	Fenton	46*	200	87,3	373	22	3,74	0,83

Park avenue, TX	CE	1600	1	1600	21	Fenton	3	2,5	1,6	118			
Spin City TX	CE	2960	1	2960	42	Fenton		2	0,7	48	3	0,255	0,92
Chevron Station, albuquerque, NM	BTEX	50	1	50		Fenton	39	0,19	3,8		2	1,3	0,35
7. service Station madison WI		3600	1,8	6480		Fenton	45	14	2,2		1000	57	0,94
Savannah River aiken SC		225	8,4	1800	270	Fenton	4	15,2	8,4	56	120	6	0,94
Parkwood clean Plano, TX		2960	0,6	1776	25	Fenton	4						
anniston AL	CE	8000	4,5	32000	32400	Fenton	255	243	7,6	8			
Union county NJ	BTEX+ MTBE	450				Fenton	6				12,7	0,15	0,99
Hanners, Pompano FL	CE	189	7,2	1361	16	Fenton	6	8,4	6,2	517	42	1	0,77
SunBelt precision	CE	30	6	1275	2	MnO4	3 (multi)	1,6	1,3	889	10	0,03	1,00
USG La mirada CA USA	CE	130	7,5	975	0,12	MnO4	1	0,28	0,3	2333	0,32	0,03	0,91
Manuf Quincy MA, USA	PAH + CE	9000	1,5	13500		MnO4	114	21	1,6		9	0,5	0,94
UCC superfund	CE + CA	6000	10,5	63000		MnO4			0,0				
Cape Canaveral FL	CE	337,5			844	MnO4		95,2		113			
Porthsmouth	CE	5000	1,75	3400	120	MnO4	2x60m horizont al	13	3,8	108	100	0,2	1,00
Wichita art	CE	886,683	3	2660	8	MnO4	64	0,95	0,4	120	1	0,43	0,57

cleaners		1105											
Cape Canaveral	CE	315	9	2835	6000	MnO4	11*	67	23,6	11	970	13	0,99
Borden	CE	10	1,2	12	22	MnO4	4	0,89	74,2	41	100	1	0,96
Site RDX Nebraska		135	6	810		MnO4	3	0,68	0,8		0,06	0,025	0,58
New england		2812,5	18	50625		MnO4	26 + tranchés	90	1,8		10	1	0,90
Borden	HAP	10	1,2	12	HAP 70 naph12	MnO4	1	0,125	10,4		12	12	0,00
Tucson airport zone 2	CE		12		7000	MnO4	22	25		4			
zone 3	CE		8		4500	MnO4		12,5		3	0,515	0,2163	0,58
Massachusstes Milit Reservation plume CS10	CE	13500	12	162000		MnO4		1,3	0,0		0,094	0,003	0,97
Borden Cell test 1	CE	3		0,03	2	MnO4		0,08		47			
test 2	CE			2	13	MnO4		0,05	25,0	4			
Ford Blanquefort	CE	25	1	25		MnO4		0,15	6,0		40	39	0,03
5. Long Beach, CA	HAP					Ozone	33 + 1 horiz 40m	9			20	0,02	1,00
6. sonoma CA	HAP					Ozone		3,6			20	1,4	
commerce City CO	BTEX	169,646 0033	4,5	763	8	Ozone	6		0,0		2	0,01	0,92

CE : chloro-éthènes, CA : chloro-éthanes,

1

2

3

4

ANNEXE 3.7a

5

6

Article

7

In situ chemical oxidation of aromatic and aliphatic hydrocarbons in Diesel fuel by four common oxidants in presence of organic matter

8

9

10

11

12

Soumis à

13

Remediation Journal

14

15

16

17 **In situ chemical oxidation of aromatic and aliphatic hydrocarbons in Diesel fuel by**
18 **four common oxidants in presence of organic matter**

19

20 *Florie Jousse, Gregory Cohen, Patrick Hoehener and Olivier Atteia*

21

22 **Highlights**

- 23 • Oxidants were tested to compare their efficiency.
- 24 • No remove of benzene by permanganate is observed.
- 25 • A sufficient contact time between persulfate and pollutant is necessary.
- 26 • Presence of NOD increases removal of alkanes by Fenton.
- 27 • Soluble compounds were degraded more easily when high concentration of oxidants
28 is applied.

29 **Abstract**

30

31 Pollution of soils and aquifers by Diesel fuel compounds is a widespread remediation issue.
32 In situ chemical oxidation is a commonly used treatment for soil remediation. Because
33 oxidants could be consumed by natural organic matter in soil, the optimization of the
34 treatment is an important but difficult task. The main aim of this study is to compare the
35 efficiency of oxidants on soluble compounds like benzene, toluene and xylenes (BTX) in
36 Diesel in groundwater batch microcosms including soil and organic matter. Experiments
37 were conducted in batches containing sand or natural soil, groundwater, Diesel fuel and
38 oxydants at neutral pH or pH 3 for 1 to 20 days. The results of this study reveal a high
39 efficiency of activated persulfate, Fenton's reagent at pH 3 and ozone on BTX compounds.
40 The presence of organic matter did not influence BTX degradation but increased the

41 degradation of n-alkanes by Fenton's reagent. A kinetic study of persulfate with menthol and
42 n-alkanes compounds showed a preferential degradation of menthol.

43 **Keywords**

44 In situ chemical oxidation (ISCO), Natural Organic Demand (NOD), Diesel fuel, soluble
45 compounds.

461. **Introduction**

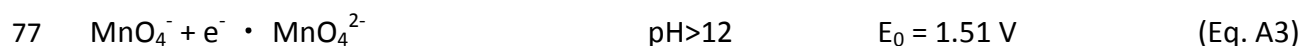
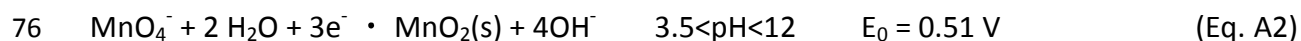
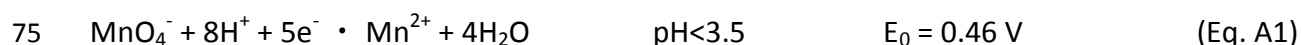
47
48 Pollution of soil and groundwater by hydrocarbons is recognized as a worldwide problem
49 and a health danger due to drinking water issues and vapor intrusion to buildings. Diesel fuel
50 is commonly used as fuel for transportation on roads and railways, resulting in frequent
51 spills to soil and groundwater. Furthermore, Diesel fuel is a complex mixture, composed of
52 about 40 % n-alkanes, 40 % of iso- and cycloalkanes and about 20 % of aromatic
53 hydrocarbons [1]. Among these compounds, aromatics have the highest solubilities in water
54 and affect water quality most negatively, even with a low molar fraction in the oil phase.
55 Diesel fuel is poorly volatile, and therefore soil remediation techniques for more volatile
56 petroleum products like gasoline or kerosene such as bioventing or air sparging are not very
57 successful for Diesel fuel. In situ chemical oxidation can thus be an efficient technology to
58 treat Diesel fuel compounds, especially when they react preferentially with the aromatic
59 fraction.

60
61 The oxidants used commonly in groundwater remediation are permanganate, activated
62 persulfate, Fenton's reagent and ozone.

63

64 Potassium permanganate has been commonly used for groundwater treatment,
 65 especially to oxidize chlorinated compounds. Beside a detailed literature on chlorinated
 66 solvents, few studies were investigating the oxidation of Diesel fuel or its compounds by
 67 permanganate. Yen [1], showed a 60% Diesel fuel removal by permanganate after 40 days of
 68 reaction. The reactivity of permanganate depends on carbon bond type of the molecule.
 69 Permanganate is highly reactive toward alkene and alkyne bonds and less reactive toward
 70 the alkane bonds. Likewise, permanganate was non-reactive with benzene but reactive with
 71 compounds possessing alkyl substitution onto the aromatic ring [2,3]. Oxidation rate of
 72 permanganate was variable according to the matrix pH. The reaction most commonly met in
 73 soil and groundwater environment around pH 7 is Eq.A2 [4].

74



78

79 De Souza and Silva [5] showed a slow PAH removal by potassium permanganate and
 80 demonstrated that this oxidant oxidizes phenanthrene more easily than pyrene (35% of
 81 degradation for phenanthrene, 15% for pyrene). Permanganate is known to be efficient on
 82 chlorinated solvents [6, 7, 8]. Indeed, Yan and Schwartz [9] calculated half-lives of TCE, cis-
 83 1,2-DCE, trans-1,2-DCE and 1,1-DCE ranging from 0.4 to 18 minutes and 4h for PCE.

84

85 Sodium persulfate is known to be a strong oxidant with a high redox potential ($E^\circ = 2.1 \text{ V}$).

86



88

89 The presence of iron allows formation of a free radical ($SO_4^{\bullet-}$) with an even higher redox
90 potential of 2.40 V. This catalyzer is often used with persulfate [10,11,12,13,14,15].

91 Crimi [10] identified the persistence of activated persulfate with a chelating compound and
92 its efficiency toward benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX). Indeed, calculated
93 BTEX removal efficiencies were higher than 99%. Efficiency of ferrous iron with a chelating
94 compound was studied by Liang [15] and it was shown that chelating agent can regulate Fe^{2+}
95 in solution to a level that activates the persulfate reaction for weeks or month.

96 Some studies investigated also persulfate oxidation of Diesel fuel compounds [1,16]. Yen [1]
97 showed Diesel fuel removal of 55% within 40 days of reaction. Furthermore, the persistence
98 of persulfate in the system during more than five months was shown. Addition of magnetite-
99 containing Fe (II) with persulfate oxidant revealed an n-alkane removal as high as 80% [12].

100

101 Fenton's reagent is known to clean up soils and groundwater contaminated by
102 different organic pollutants rapidly and efficiently [10,16,17,18,12]. This efficiency comes
103 from hydroxyl radical (OH^{\bullet}) production (Eq.5). Indeed, this radical is a nonspecific oxidant
104 and reacts with a large range of organic compounds. Optimum pH of Fenton's reaction is
105 below 3, which is not encountered under natural conditions. Fenton's reagent efficiency is
106 influenced by H_2O_2 /Diesel fuel/ Fe^{2+} ratio [19]. A rapid degradation of Diesel fuel compounds
107 with a removal rate of 50% was reported [1]

108



110

111 Aromatic compounds like benzene are easily attacked by OH^\bullet . Electrophilic substitution is
 112 the reaction involved in the degradation process. Saturated compounds are degraded by
 113 hydrogen abstraction with the hydroxyl radical reacting onto the carbon chain.

114 The presence of oxyhydroxide minerals in soil (goethite, magnetite) introduces mineral
 115 catalyzed Fenton's reactions [20]. Fenton's reagent is sometimes described as the cheapest
 116 chemical treatment for Diesel fuel removal [19] but presents risk hazards.

117 Ozone is a strong oxidant with a redox potential of 2.07 V. This high potential is
 118 explained by the production of radical compounds (OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{O}_3^{\bullet-}$) [21,22,23]. The
 119 reactivity of ozone with n-alkanes and n-alkenes was demonstrated by Razumovskii [24].
 120 Hellman [25], established a reaction equation of n-alkanes oxidation by ozone (Eq.A6).

121



123

124 Ozone is a fast reacting oxidant used to remove pollutants like PAH [26,27,28] or volatile
 125 organic compounds [29,30] and Diesel fuel compounds [31,19,32].

126 Natural soils contain mineral oxides and organic matter. These solids could influence the
 127 chemical oxidation of organic pollutants positively or negatively. Indeed, organic matter
 128 could be reacting in priority with oxidants and could therefore decrease pollutant oxidation.

129 For that reason a natural oxidant demand (NOD) is often calculated in soils to be treated by
 130 oxidation. Mineral oxides and more particularly iron oxides could be activating Fenton's
 131 reagent and persulfate oxidants.

132 The major processes and reactions on hydrocarbons for the main oxidants are known.

133 Beside, several studies were done on one or another oxidant. However, few comparisons
 134 were done using all oxidants. Therefore, the first objective of this paper is to provide a

135 complete comparison of Diesel oxidation by all common oxidants. The second objective of
136 the paper concerns the different types of hydrocarbons. In fact, in order to increase the
137 efficiency of a treatment technique, it might be interesting to remove only the most toxic
138 compounds, i.e. the BTEX family. Therefore we aim at comparing the amount of each
139 hydrocarbon compound consumed by the oxidant in the mixture.

140 Numerous papers insist on the importance of the NOD, implicitly considering that the NOD is
141 consumed first and the oxidant left is used for the pollutant removal. As this point has not
142 been demonstrated to our knowledge, the third objective of the paper is to compare the
143 efficiency of the oxidation reaction in presence or absence of NOD.

144

145 **2. Materials and methods**

146

147 The first pollutant studied in this work was a Diesel fuel mixture collected from a
148 contaminated site. The analysis by gas chromatography showed an n-alkane profile typical
149 for Diesel ranging from n-C10 to n-C18. Apart BTEX, n-undecane, n-dodecane, n-
150 heptadecane and n-octadecane were chosen to estimate degradation of individual
151 compounds. The second pollutant called BTX thereafter, is a mixture of benzene (C₆H₁₂,
152 BAKER, France), toluene (C₇H₈, 98%, Fisher, France) and o-xylene (C₈H₁₀, 98%, Fisher, France)
153 at ratio of 1:1:1 (v/v).

154 Potassium permanganate (KMnO₄, 98%, Acros Organics, France), sodium persulfate
155 (Na₂S₂O₈, >98%, Fisher, France), oxygen peroxide (H₂O₂, 30%, Fisher, France) were used as
156 oxidant in batches. Ozone is produced by an ozone generator (BMT 802N, Germany) with a
157 mass output of 0.2 g/min. Ferrous sulfate (FeSO₄•7H₂O, 98%, PRS Panreac, France) was

158 introduced in batches to activate persulfate and oxygen peroxide. Citric acid ($C_6H_8O_7$, 100%,
159 Fisher, France) was introduced in oxygen peroxide batch to stabilize the oxidant.

160 The soil used in the first batch was fine sand with chemical and physical properties described
161 in table 1.

162 The soil used in the second batch was natural soil described in table 1, with a total organic
163 carbon concentration of 8.5 g/kg of soil.

164

165 **Table 1**

166 Chemical and physical composition of fine sand and natural soil

Chemical composition	Sand	Natural Soil
SiO ₂	99.83 %	
Fe ₂ O ₃	0.017 %	
Al ₂ O ₃	0.05 %	
TiO ₂	0.017 %	
CaO	0.007 %	
K ₂ O	0.005 %	
Physical	Sand	Natural Soil
Density (Pycnometer)	2.65	2.65
pH	7	5.9
Apparent Density (dry sand)	1.5	1.673
Particle size	219 μm	
Porosity		0.37

167

168 2.1. Batch experiments

169

170 The opaque vials used in the experiments had a volume of 75 mL. Each vial was filled with 20
171 g of soil (fine sand or natural soil), 30 mL of demineralized water and 100 μL of Diesel fuel
172 mixture. For each treatment, three identical vials were assembled and followed.

173 An excess of oxidant was added (Table 2). The batches were shaken at 300 rpm during 24h
174 for oxidants with a rapid reaction, Fenton's reagent and Ozone. The batches for the slow
175 oxidants permanganate and persulfate were shaken during 20 days with the same rate. A

176 blank was realized for each experiment. A second kind of batch was realized with BTX
 177 mixture (Table 3). In 12 mL vials, 2 g of soil (fine sand or natural soil) was added with 2 mL of
 178 demineralized water. A volume of 2 μ L of BTX mixture was added at 0°C to avoid
 179 volatilization of BTX.

180 After addition of oxidants, the batches were shaken during 24h or 20 days for permanganate
 181 and persulfate batches). Oxidant concentrations were calculated to be in excess in relation
 182 to the stoichiometry of the oxidative reaction. A blank was realized for each experiment.

183 A third type of batch was realized on a n-decane/menthol mixture. The objective of these
 184 batches was to differentiate easily the behavior of reactive compounds and linear
 185 hydrocarbons facing oxidation.

186

187 **Table 2**

188 Diesel-Fuel mixture batches

Batch fine sand	Diesel fuel (g/kg of soil)	Oxidant concentration (g/L)	Ratio Oxidant/pollutant	Ratio Oxidant/Fe	pH	T°C
Blank	4.2	0	0		6-7	23°C
Permanganate		167.6	80		6-7	23°C
Persulfate activated by Fe(II)		167	50	10	6-7	23°C
Fenton		22	50	20	3	23°C
Ozone		400	650		6-7	23°C
Batch natural Soil	Diesel fuel (g/kg of soil)	Oxidant concentration (g/L)		Ratio Oxidant/Fe	pH	T°C
Blank	4.2	0	0		6-7	23°C
Permanganate		833	400		6-7	23°C
Persulfate activated by Fe(II)		1000	330	14	6-7	23°C
Fenton		132	300	20	3	23°C
Ozone		400	650		6-7	23°C

189

190 **Table 3**
191 **BTX batches**

Batch BTX fine sand	BTX (g/kg)	Oxidant concentration (mol/L)	Ratio oxidant/Pollutant	Ratio Oxidant/Fe	pH	T°C
Blank	2.6	0	0		6-7	23°C
Permanganate		750	70		6-7	23°C
Persulfate activated by Fe(II)		1000	60	10	6-7	23°C
Fenton		330	140	20	3	23°C
Ozone		1500	430		6-7	23°C
Batch BTX Natural soil	BTX Concentration (g/kg)	Oxidant concentration (mol/L)		Ratio Oxidant/Fe	pH of Solution	Temperature
Blank	2.6	0	0		6-7	23°C
Permanganate		750	70		6-7	23°C
Persulfate activated by Fe(II)		1000	60	10	6-7	23°C
Fenton		330	140	20	3	23°C
Ozone		1500	430		6-7	23°C

192

193 2.2. Kinetic study on n-Decane-Menthol mixture

194

195 A kinetic study was realized on n-decane and menthol. Menthol is a cyclic compound with an
196 alcohol function and is moderately soluble like BTX compounds. This study was realized to
197 estimate the degradation rates of a cyclic compound and an alkane with activated
198 persulfate.

199 The study was made in 75mL vials. Each vial was filled with 20 g of fine sand, 30 mL of
200 demineralized water and 100 µL of n-decane-menthol mixture (50:50 v/v). The experiment
201 was conducted during 8 days.

202

203 2.3. Optimal persulfate ratio

204

205 Different concentrations of activated persulfate were tested to evaluate the optimal
206 concentration of this oxidant on a n-decane-menthol mixture. Experiments were conducted
207 in 75 mL vials and concentrations tested were 1g/L, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L, 50 g/L, 100g/L. Each
208 vial was filled with 20 g of fine sand, 30 mL of demineralized water and 100 μ L of n-decane-
209 menthol mixture (50/50 v). This experiment was conducted during 8 days.

210 2.4. Analytical methods

211

212 For Diesel fuel, the water-sand-pollutant mixture was centrifuged (Sigma, Germany) for 10
213 minutes at 4000 rpm [1]. Diesel fuel mixture was extracted two times by 7 mL of hexane. The
214 Diesel fuel mixture analysis was done by the injection of 1 μ L of pooled extracted liquid into
215 gas chromatography (CP 3800, VARIAN, France). This GC is equipped with a flame ionization
216 detector and capillary column (Rxi-5silMS, 30m, 0.25 mm, 0.25 μ m, RESTEK, USA). The oven
217 temperature was maintained at 50°C for 30 seconds then increased at 25°C/min to a
218 temperature of 290°C at 10.1 min. Finally, oven temperature increased at 10 °C/min to a
219 final temperature of 320°C and was held for 16min. The injector and detector temperature
220 were kept at 280°C and 320°C, respectively.

221

222 For BTX, menthol and n-decane, samples were analyzed by gas chromatography in Head
223 Space mode. The sample was shaken and heated to 40°C. A volume of 500 μ L of gas was
224 injected into the gas chromatograph (CP 3800, VARIAN, France). The oven temperature was
225 maintained at 50°C for 2 minutes and then increased at 5°C/min to a temperature of 100°C.

226 Finally, oven temperature increased at 20°C/min to a final temperature of 250°C and was
227 held for 30 min. The injector and detector temperature were kept at 250°C.

228

229 3. Results

230 3.1. Hydrocarbons oxidation in fine sand matrix

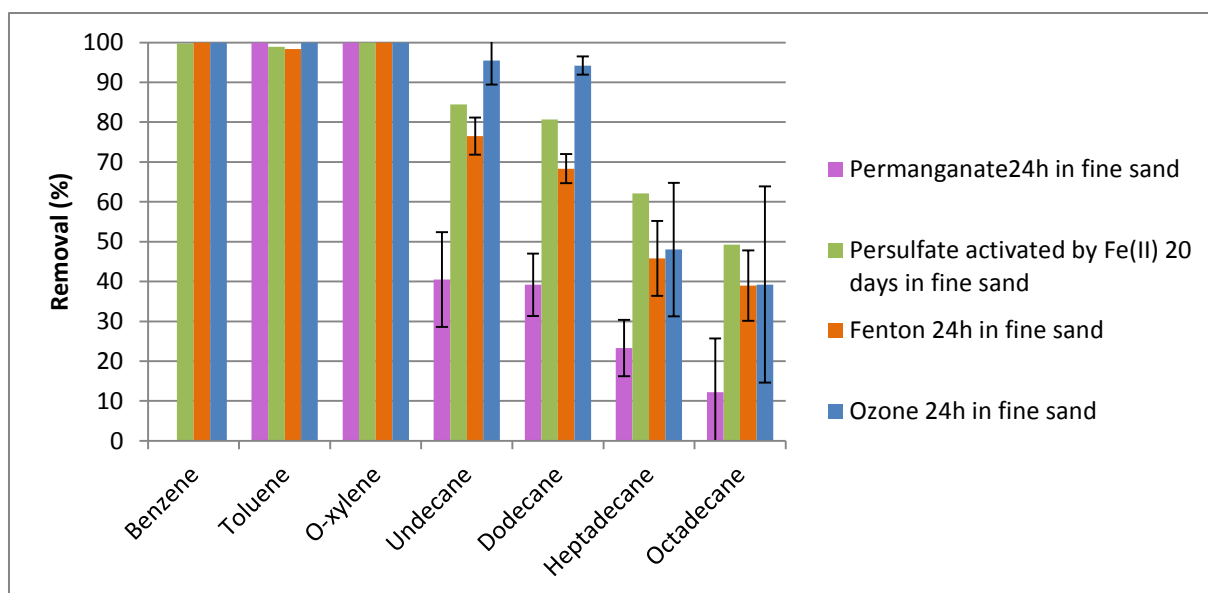
231 Fig.1 shows the results of hydrocarbon oxidation by four oxidants. Permanganate oxidation
232 during 20 days resulted in 100% of toluene and o-xylene removal but no benzene removal.
233 Around 40% of n-undecane and n-dodecane were removed and only 20% of n-heptadecane
234 and 10% of n-octadecane.

235 Oxidation during 20 days by persulfate activated with iron (II) was applied, using a molar
236 ratio $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ of 1/0.1 [32,33]. After 20 days of reaction, 100% of BTX compounds were
237 removed. Around 85% of n-undecane, 80% of n-dodecane, 60% of n-heptadecane and 50%
238 of n-octadecane were removed.

239 Fig. 1 demonstrates a total removal of benzene, toluene and o-xylene by Fenton's reagent or
240 ozone oxidation after 24h of reaction. Around 80 % of n-undecane, 70% of n-dodecane as
241 well as 40% of n-heptadecane and n-octadecane were removed by Fenton's reagent
242 oxidation. Ozone oxidation permitted to remove 95% of n-undecane and n-dodecane, 40%
243 of n-heptadecane and n-octadecane within 24h of reaction.

244 For all oxidants, a decrease of degradation rate as a function of number of carbon atoms in
245 Diesel fuel compounds was clearly observed.

246



247

Fig. 1

248 Gasoil compounds removal by permanganate, Fenton and ozone after 24h and persulfate after 20
 249 days of treatment

250

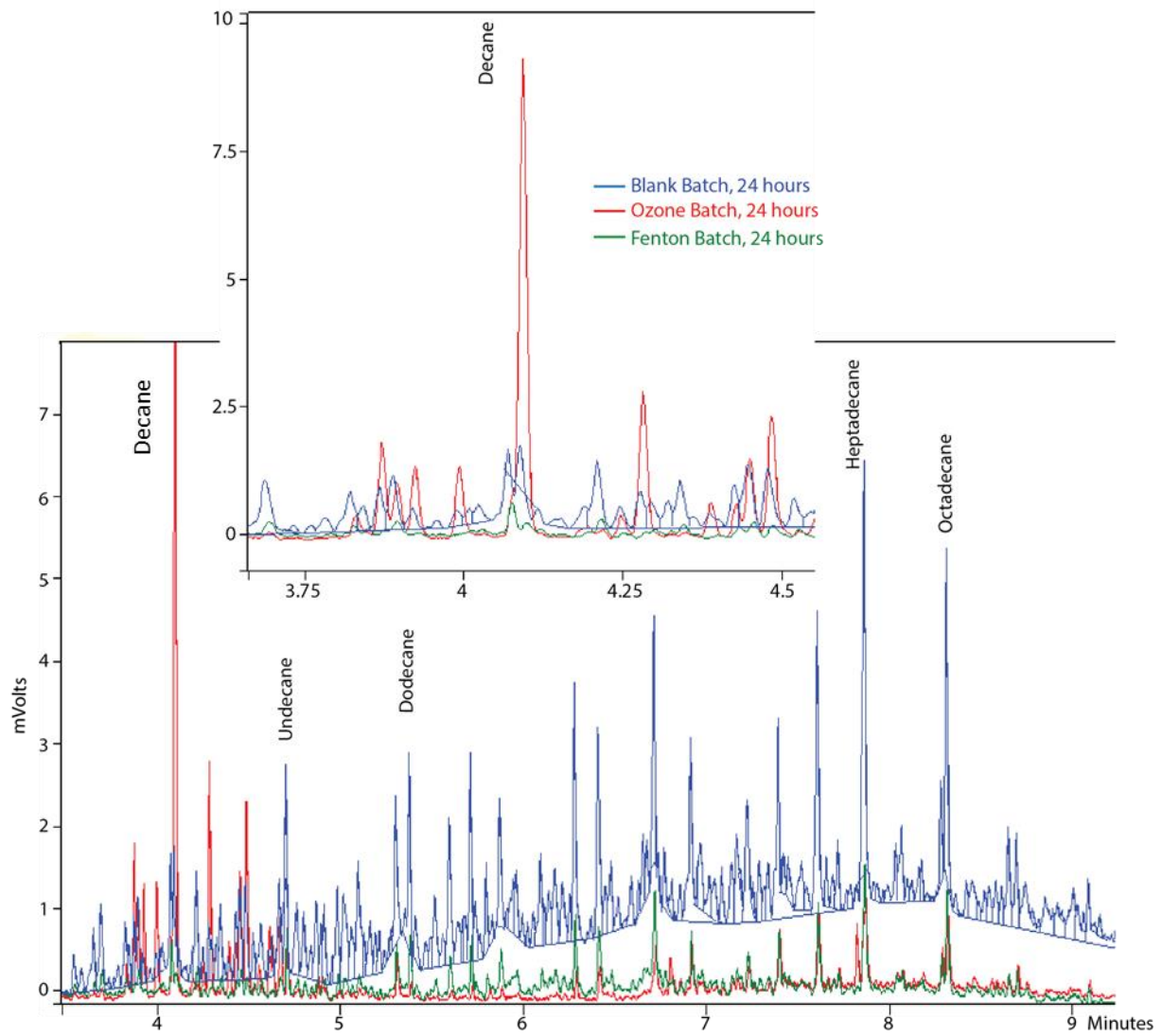
251

252 Fig. 2 shows the changes in gas chromatograms of Diesel fuel after Fenton's reagent and
 253 ozone treatment. With ozone, a production of short chain linear n-alkane is observed, that is
 254 not the case for the other used oxidants.

255 Fig. 3 shows the changes in gas chromatograms of Diesel fuel after activated persulfate
 256 treatment. A decrease of peak height was observed without significant production of
 257 degradation products.

258

259



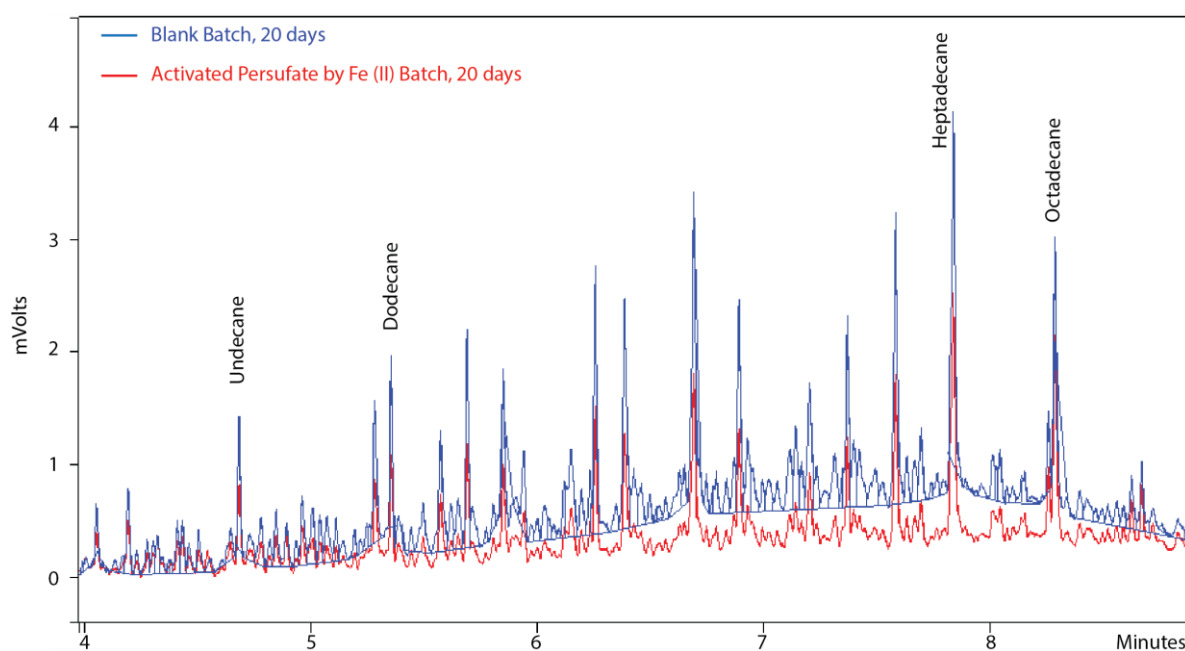
260

261 **Fig. 2**

262 Chromatograms of Diesel fuel compounds before or after Fenton and ozone treatment (24h)

263

264



265

266 **Fig. 3**

267 Chromatogram of Diesel fuel before and after reaction during 20 days with Persulfate

268

269 **3.2. Influence of soil matrix on hydrocarbon oxidation**

270

271 Fig. 4 shows hydrocarbon oxidation by persulfate and permanganate during 20 days and

272 hydrocarbons oxidation by Fenton's reagent and ozone during 24h in a natural soil matrix.

273 For permanganate, natural soil matrix induced an increase of removal rate of benzene by

274 26%, 5.5% increase of n-undecane, 1% increase of n-dodecane, 12% increase of n-

275 heptadecane and 23% increase of n-octadecane.

276 An increase of removal rates of all alkane compounds (20%, 28%, 22% and 36%) was

277 observed after Fenton's reagent oxidation in natural soil matrix. Hydrocarbon oxidation in

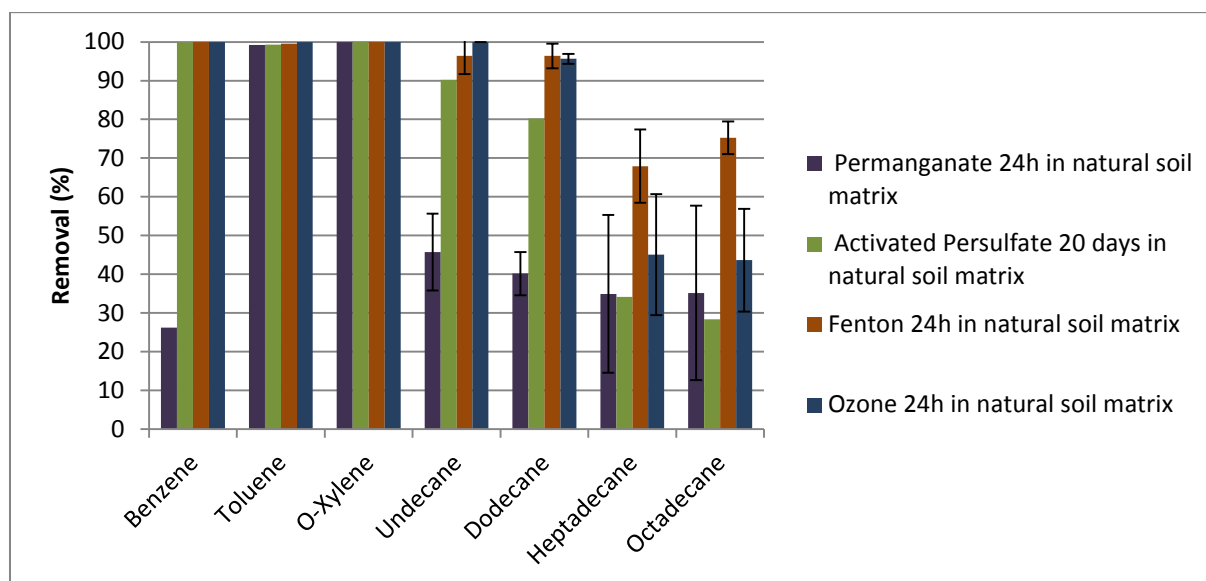
278 ozone batches revealed no differences between fine sand and natural soil.

279 For activated persulfate, Fenton's reagent and ozone experiments, the total amount of BTX

280 were removed showing no significant interaction of natural organic matter in presence of an

281 excess of the oxidant.

282



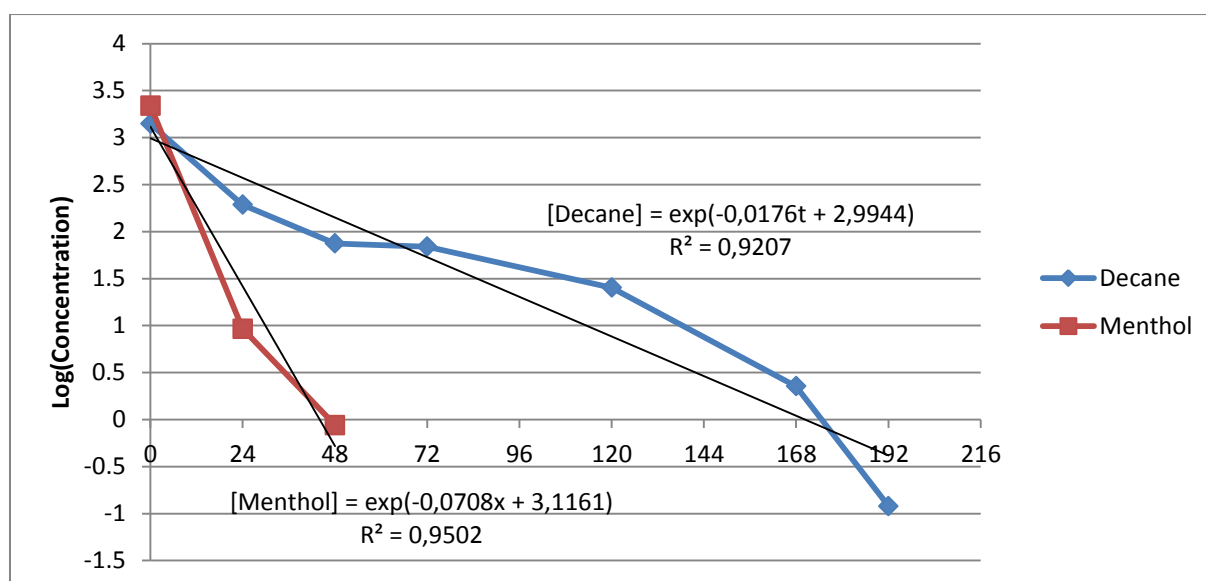
283

284 **Fig.4**
 285 Influence of natural soil matrix on removal efficiency
 286

287 3.3. Activated Persulfate Kinetic experiments on n-decane-Menthol Mixture

288

289 In the experiment with the binary mixture, a fast degradation of menthol was observed, with
 290 100% removed in 24h (Fig. 5). For n-decane, the total degradation was obtained in 6 days.



291

292 **Fig.5**
 293 Activated persulfate kinetics [100g/L]

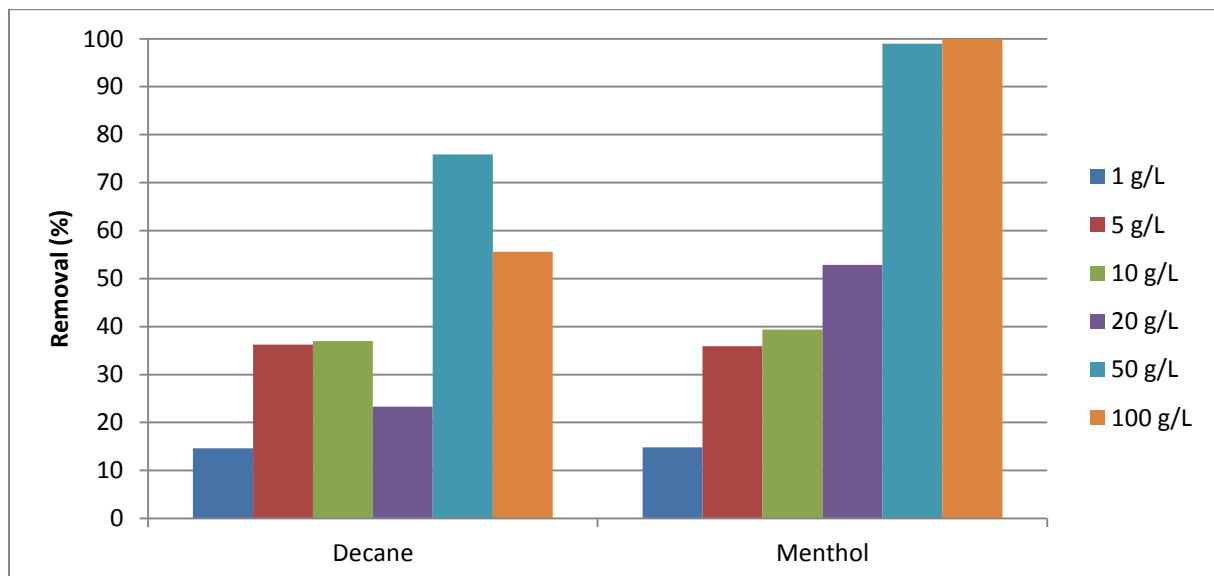
294

295 **3.4. Optimal Activated Persulfate Ratio**

296

297 Fig. 6 shows that for concentrations of persulfate ranging between 1g/L and 10 g/L removal
 298 rates of n-decane and menthol were similar. For concentration of activated persulfate higher
 299 than 10g/L, the removal of menthol was higher than the one of n-decane. At 20g/L, the
 300 removal rate of menthol was higher than 50% and the one of n-decane was close to 15%. A
 301 complete removal of menthol was observed for a concentration of 50 g/L and higher.

302



303

304 **Fig. 6 :**
 305 Removal of n-decane and menthol by different concentrations of activated persulfate

306 **4. Discussion**

307

308 Although Diesel fuel is relatively poor in BTEX, the high aqueous solubility of BTEX makes
 309 them create the largest risk by groundwater contamination. In order to avoid this, the

310 removal of BTEX is an important goal. A removal of n-alkanes may be of secondary interest
311 as it may consume oxidant that is then not used for BTEX.

312 *Comparison of oxidants*

313 Table 5 gives a summary of all the results of Diesel fuel compound oxidation by
314 permanganate, activated persulfate, Fenton's reagent and ozone compared to literature
315 results. Potassium permanganate is able to remove aromatic compounds with alkyl
316 substitution onto the aromatic ring (toluene and o-xylene), but fails to oxidize benzene. A
317 precipitation of manganese oxides during oxidative reaction was observed during
318 experiments. These oxides could cause clogging of aquifers or soil pores. Permanganate is
319 thus the poorest oxidant at Diesel sites.

320 Studies realized with Fenton's reagent and ozone showed a complete efficiency of both
321 oxidants on BTX in short time (24h). Fenton's reagent treatment showed a high efficiency on
322 more toxic aromatic fraction [34]. In natural soil, Fenton's reagent showed a better
323 efficiency on n-alkanes than in pure sand. The presence of iron oxide in natural soil may
324 explain this increase in removal rate. Indeed, Usman [12], showed a high degradation of n-
325 alkanes (>80%) with Fenton's reagent in presence of magnetite. Kong [20], showed an
326 influence of iron oxide minerals presence on Fenton's reagent efficiency. These iron oxide
327 minerals are described like catalyzer of Fenton's reaction and they are naturally present on
328 soil matrix. Ozone showed complete removal efficiency on BTX in sand and natural soil. A
329 production of short chain linear n-alkane is observed. These compounds could be mobile in
330 groundwater. Ozonation of fatty acids was shown to produce toxic by-products [35]. The
331 chemical identification of these compounds would be useful for future treatment of Diesel
332 fuel by ozone. However, ozone and Fenton's reagent are known to be non-persistent. This

333 property may involve the repeated injection of each oxidant. These oxidants oxidize
334 aromatic compounds and n-alkanes in the same timeframe and with similar efficiency.

335 The experiments showed that activated persulfate removed the totality of mobile
336 compounds BTX in 20 days. Those results indicated that sufficient contact time is a key
337 variable for the efficiency of persulfate oxidant [36,37]. In pure sand, persulfate showed a
338 high removal rate of BTX and n-alkanes. In presence of organic matter, BTX were completely
339 removed, while for n-alkanes a decrease of removal rate with n-alkanes length was shown.

340 *Oxidation efficiency on different compounds*

341 At high concentrations the removal rate of BTX are much higher than n-alkanes ones. This
342 can be explained in terms of reaction, as the aromatic ring is easier to attack, except for
343 permanganate. The three other oxidants did not show significant differences in the removal
344 rate of benzene compared to TX.

345 For all oxidants, a decrease of removal rate was observed with increasing carbon number of
346 the considered n-alkanes. Goi [19], also reported that short-chain linear alkanes could be
347 removed more easily by chemical oxidation than long-chain linear alkanes. The long chain
348 Diesel fuel compounds could be adsorbed onto soil matrix or organic matter which might
349 have induced a decrease of the removal rates.

350 The kinetics study and ratio study of persulfate on the decane-menthol mixture underlined a
351 faster oxidation of menthol at high concentration of activated persulfate. When this oxidant
352 was present in high concentration, it was consumed preferentially by menthol in presence of
353 organic matter. However, at lower concentrations of persulfate (10-20 g/L), it is interesting
354 to note that removal rates are quite similar between the cyclic molecule (menthol) and the
355 alkane (decane). We did not find a simple explanation of this result.

356 *Effect of natural organic matter*

357 In the classical approach the soil NOD is measured and a minimum dose of oxidant is
 358 calculated by adding NOD to the pollutant oxidation demand. On the other hand, supplying
 359 oxidants in excess of the stoichiometric rate is a rather typical condition of oxidant addition.
 360 When using these high concentrations in our experiments, the presence of natural organic
 361 matter did not seem to modify the efficiency. Moreover, for some oxidants the presence of
 362 organic matter seems to play the role of a catalyst, enhancing the oxidant efficiency. The
 363 previous results also showed that the oxidants first consumed BTX and then n-alkanes. One
 364 may therefore assume that natural organic matter will also be consumed after the major
 365 soluble pollutants. The classical approach of considering NOD seems therefore not be
 366 adapted in presence of hydrocarbon mixtures at high oxidant concentrations, it is more
 367 important to take under consideration the amount of alkanes. We also showed that high
 368 concentrations of oxidants are better than low ones to remove BTX and that even at these
 369 concentrations, a significant proportion of n-alkanes are oxidized.

370

371 **Table 3**

372 Oxidation studies involving Diesel fuel or its components

Potassium Permanganate	Matrix	Oxidant concentration	Pollutant concentration	pH	Removed	Ratio L/S	Timeframe
	Sand	[KMnO ₄]= 170 g/L	4.3 g Diesel/kg sand	6-7	100%TX 30% n-alkanes	3/2	20 days
	Natural soil	[KMnO ₄]= 833 g/L	4.3 g Diesel/kg sand	6-7	26% Benzene 100%TX 40% n-alkanes	3/2	20 days
Chia-Hsien Yen <i>et al.</i> , 2011	Sand 60% Silt 35% Clay 5%	6% KMnO ₄	0,5 g /kg of soil		60%	5/1	40 days
	Sand	[S ₂ O ₈ ²⁻]=170 g/L [S ₂ O ₈ ²⁻]/[Fe(II)]=10	4.3 g Diesel/Kg sand	6-7	100% BTX 69% n-alkanes	3/2	20 days
	Natural soil	[S ₂ O ₈ ²⁻]=1000 g/L [S ₂ O ₈ ²⁻]/[Fe(II)]=10	4.3 g Diesel/Kg sand	6-7	100% BTX 60% n-alkanes	3/2	20 days
Chia-Hsien Yen <i>et al.</i>	Sand 60%	10-20%	0,5 g/kg of		60%	5/1	150

<i>al.</i> , 2011	Silt 35% Clay 5%	$\text{Na}_2\text{S}_8\text{O}_2$	soil				days
Si-Hyun Do <i>et al.</i> , 2010	Sand	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 120 \text{ g/L}$ $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Fe(II)}] = 100$	5160 mg/kg of soil	3	38%	3/1	12 hours
Crimi <i>et al.</i> , 2007	Natural Soil	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{pollutant}] = 20$ $[\text{FeSO}_4]/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,5 + \text{citric acid}$	Benzene : 2.74 g/kg Toluene : 0.88 g/kg Ethyl benzene : 0.33 g/kg Xylene : 0.495 g/kg	7	99% BTEX	4/1	3 weeks
Sra <i>et al.</i> , 2008 [38]	Water	Inactivated persulfate 20 g/L	25 mg/L		BTEX >99% TPH : 93%		28 days
Sra <i>et al.</i> , 2008	Water	Inactivated persulfate 1 g/L	25 mg/L		< 10% of gasoline compounds		28 days
	Sand	132 g/L $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{Fe}^{2+} = 20$	4.3 g Diesel/kg soil	3	100% BTX 58 % n-alkanes	3/2	24 hours
	Natural soil	22.1 g/L $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{Fe}^{2+} = 20$	4.3 g Diesel/kg soil	3	100% BTX 77 % n-alkanes	3/2	24 hours
Kong <i>et al.</i> , 1998	Sand	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 35\%$ $[\text{FeSO}_4] = 0.3 \text{ g/L}$	1 mg/kg	6-7	50%	1/1	72h
Watts <i>et al.</i> , 2000	Sand 86.5% Silt 11% Caly 2.5%	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.8\%$ Iron (III) = 1g/L	4.15 g/kg BTX 7.3 g/kg NDD*	6-7	BTX >99% 31%, 7%, 1% NDD		
Watts <i>et al.</i> , 2000	Sand 86.5% Silt 11% Caly 2.5%	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.8\%$ Iron (III) = 1g/L	4.15 g/kg BTX 7.3 g/kg NDD*	3	BTX >99% 86%, 66%, 20% NDD		
Watts <i>et al.</i> , 2000	Sand 86.5% Silt 11% Caly 2.5%	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.8\%$ Iron (III) = 1g/L	100 mg (TPH)/kg	3	Toxic aromatic fraction >99%		
Goi <i>et al.</i> , 2006	Sand	$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{Fe}^{2+}/\text{Diesel} = 0.3/1/0.05$	10.4 g/kg of sand	3	93%	1/1	72h
Tsai <i>et al.</i> , 2009	Sand + Fer mineral	H_2O_2 Iron mineral	10 g TPH/kg of soil		96%	1/1	40h
Chia-Hsien Yen <i>et al.</i> , 2011	Sand 60% Silt 35% Clay 5%	20% H_2O_2	0.5 g/kg	6	50%	5/3	3 days
	Sand	$\text{O}_3 = 400 \text{ g/L}$	4.3 g Diesel/kg soil	6-7	100% BTX 71 % n-alkanes	3/2	24 hours
	Natural soil	$\text{O}_3 = 400 \text{ g/L}$	4.3 g Diesel/kg soil	6-7	100% BTX 77 % n-alkanes	3/2	24 hours

Goi <i>et al.</i> , 2006	Sand	300 min O ₃ = 5 mg/L	10,4 mg/kg of sand		48%	300 min
Garoma <i>et al.</i> , 2008	Sand	O ₃ = 28-50 mg/L	2.208 µg/L	7.8	99%	60 min

373

374 *Field application*

375 Concerning the field use of the oxidants, our results recommend the choice of persulfate for
376 its prolonged reactivity toward all BTX in presence of alkanes and NOD. As n-alkanes are
377 almost immobile in the soil it may not be interesting to oxidize them, as a part of the oxidant
378 is used for this purpose. This part can be important as n-alkanes make the majority of the oil
379 in general. Concerning this aspect the use of Fenton's reagent in presence of natural organic
380 matter may require more oxidant (in moles) than the use of persulfate or ozone.

381 Comparing ozone, persulfate and Fenton's reagent, a practical aspect may also play a role on
382 the selection of the oxidant, this is the persistence. Instantaneous reactions like Fenton's
383 reagent and ozone can be interesting for very local treatments. However, often the oxidants
384 need to move for some time from an injection point to their target zone, in that case a
385 persistent oxidant like persulfate is more efficient. The use of ozone in the field requires
386 specific installations that may not be implemented at each site (particularly small ones).

387 Concerning the dose of oxidant applied our results show that it is important to inject high
388 concentrations in order to limit the use of the oxidant by n-alkanes. However this aspect is
389 slightly contradictory with the previous assertion, because if an oxidant is transported during
390 a long time in the soil its concentration may decrease along distance. In that case peak
391 injections at high concentrations can be a solution.

392 The results presented above come from batch experiments and do not include the effect of
393 transport on the oxidant distribution. Therefore they must be used with care as, under some
394 conditions, the higher consumption of n-alkanes might have a secondary effect compared to

395 the effect of the spatial distribution of the oxidant. Ozone injection, as it is transported
396 vertically as gas may, for instance, reach more easily low permeability layers, than liquid
397 injection of persulfate. A work on oxidant distribution during transport should thus
398 supplement the present work to predict field application.

399

400 **Conclusions**

401

402 This study showed the absence of efficiency of permanganate toward benzene. This oxidant
403 is thus non-appropriate to treat aromatic rings without alkyl substitution. Known oxidative
404 mechanism can explain these results. Fenton's reagent and ozone induced a complete
405 removal of BTX compounds within 24 hours of oxidation and persulfate showed the same
406 results for 20 days. All three oxidants treat all BTX very effectively. Except for a slightly
407 higher degradation rate of alkanes by Fenton's reagent the presence of organic matter plays
408 a minor role on hydrocarbon oxidation. Some differences exist on oxidant consumption by
409 alkanes which is a significant part of the oxidation demand. From that point of view the
410 oxidant that oxidizes the smallest amount of alkanes should be preferred, i.e. persulfate.

411 The major difference among these oxidants come from their persistency: Fenton and ozone
412 have short half-lives while persulfate remains several weeks to maybe months in natural
413 environments. As it was shown that high oxidant concentrations favor the degradation of
414 BTX compared to alkanes, the major objective will be the distribution of high concentrations
415 over the whole contaminated area. The choice among oxidants will thus mainly depend on
416 the time frame necessary to reach the pollutant source from the injection points and on the
417 potential concentration at this point. It seems that NOD will play a minor role in this
418 achievement.

419 **Bibliographie**

- 420 [1] Yen, Chia-Hsien, Ku-Fan Chen, Chih-Ming Kao, Shu-Hao Liang, et Ting-Yu Chen. 2011.
 421 « Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil:
 422 Feasibility and comparison with common oxidants ». *Journal of Hazardous Materials*
 423 186 (2-3): 2097-2102.
- 424 [2] Waldemer, Rachel H., et Paul G. Tratnyek. 2006. « Kinetics of Contaminant Degradation
 425 by Permanganate ». *Environmental Science & Technology* 40 (3): 1055-1061.
- 426 Siegrist, Robert L. 2001. *Principles and Practices of in Situ Chemical Oxidation Using*
 427 *Permanganate*. Columbus, Ohio: Battelle Press.
- 428 [3] Rudakov, E. S.; Lobachev, V. L. 2000. "The first step of oxidation of alkylbenzenes by
 429 permanganates in acidic aqueous solutions". *Russ. Chem. Bull* 49 : 761-777
- 430 [4] Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.,J. 2011. *In Situ Chemical Oxidation for*
 431 *Groundwater Remediation*. *Spinger*.
- 432 [5] De Souza e Silva, Paula Tereza, Valdinete Lins da Silva, Benício de Barros Neto, et
 433 Marie-Odile Simonnot. 2009. « Potassium permanganate oxidation of phenanthrene
 434 and pyrene in contaminated soils ». *Journal of Hazardous Materials* 168 (2-3):
 435 1269-1273.
- 436 [6] Urynowicz, M.A., Siegrist, R.L. 2000. Chemical degradation of TCE DNAPL by
 437 Permanganate. *Proceedings of the Second International Conference on Remediation of*
 438 *Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Monterey, CA, USA, pp. 7582
- 439 [7] Huang, Kun-Chang, George E. Hoag, Pradeep Chheda, Bernard A. Woody, et Gregory M.
 440 Dobbs. 2002. « Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate
 441 in a porous medium ». *Advances in Environmental Research* 7: 217-229.
- 442 [8] Mahmoodlu, Mojtaba G., S. Majid Hassanizadeh, et Niels Hartog. 2014. « Evaluation of
 443 the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate ». *Science of the Total Environment* 485-486 :755-763.
- 444 [9] Yan, Y. E., and F. W. Schwartz. 1999. "Oxidative degradation and kinetics of chlorinated
 445 ethylenes by potassium permanganate". *J. Contam. Hy- drol.*, 37, 343-365.
- 446 [10] Crimi, Michelle. 2007. « Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and
 447 Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants ». *Soil and Sediment*
 448 *Contamination* 16 (1): 29-45.
- 449 [11] Huang, Kun-Chang, Richard A. Couttenye, et George E. Hoag. 2002. « Kinetics of heat-
 450 assisted persulfate oxidation of methyltertbutyl ether (MTBE) ». *Chemosphere* 49 (4):
 451 413-20.
- 452 [12] Usman, M., P. Faure, K. Hanna, M. Abdelmoula, et C. Ruby. 2012. « Application of
 453 magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the
 454 remediation of oil hydrocarbon contamination ». *Fuel* 96: 270-276.
- 455 [13] Ahmad, Mushtaque, Amy L. Teel, et Richard J. Watts. 2010. « Persulfate activation by
 456 subsurface minerals ». *Journal of Contaminant Hydrology* 115 (1-4): 34-45.
- 457 [14] Do, Si-Hyun, Yong-Jae Kwon, et Sung-Ho Kong. 2010. « Effect of metal oxides on the
 458 reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and
 459 sand ». *Journal of Hazardous Materials* 182 (1-3): 933-936.
- 460 [15] Liang, Chenju, Chiu-Fen Huang, et Yan-Jyun Chen. 2008. « Potential for activated
 461 persulfate degradation of BTEX contamination ». *Water Research* 42 (15): 4091 -
 462 4100.
- 463 [16] Sra, Kanwatej S., Neil R. Thomson, et Jim F. Barker. 2013a. « Persulfate injection into a
 464 gasoline source zone ». *Journal of Contaminant Hydrology* 150: 35-44.
- 465

- 466 [16] Kang, Namgoo, et Inez Hua. 2005. « Enhanced chemical oxidation of aromatic
467 hydrocarbons in soil systems ». *Chemosphere* 61 (7): 909-922.
- 468 [17] Yap, Chiew Lin, Suyin Gan, et Hoon Kiat Ng. 2011. « Fenton based remediation of
469 polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils ». *Chemosphere* 83 (11): 1414-
470 1430.
- 471 [18] Ferrarese, Elisa, Gianni Andreottola, et Irina Aura Oprea. 2008. « Remediation of PAH-
472 contaminated sediments by chemical oxidation ». *Journal of Hazardous Materials* 152
473 (1): 128-139.
- 474 [19] Goi, A., M. Trapido, N. Kulik, M. R. T. Palmroth, et T. Tuhkanen. 2006. « Ozonation
475 and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil ». *Ozone:
476 Science & Engineering* 28 (1): 37-46.
- 477 [20] Kong, Sung-Ho, Richard J. Watts, et Jin-Ho Choi. 1998. « Treatment of petroleum-
478 contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide ». *Chemosphere*
479 37 (8): 1473-82.
- 480 [21] Voloshin, A.I., Sharipov, G.L., Kazkov, V.P., Tolstikov, G.A. 1987. “Generation of
481 singlet oxygen from the adsorption and decomposition of ozone on silica gel”. *Bull.
482 Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 35, 2397-2399.
- 483 [22] Gordon, G., Bubnis, B. 1999. “Ozone and chlorine dioxide: similar chemistry and
484 measurement issues”. *Ozone Sci. Eng.* 21, 447-464.
- 485 [23] Jans, U., Hoigne, J. 2000. “Atmospheric water: transformation of ozone into OH-
486 radicals by sensitized photoreactions or black carbon”. *Atmos. Environ.* 34, 1069-
487 1085.
- 488 [24] Razumovskii, S. D. 1995. « Comparison of reaction rates for ozone-alkene and ozone-
489 alkane systems in the gas phase and in solution ». *Russian chemical bulletin* 44 (12):
490 2287-88.
- 491 [25] Hellman, T.M., Hamilton, G.A. 1974. “On the mechanism of alkane oxidation by ozone
492 in the presence and absence of FeCl₃”. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1530-1535.
- 493 [26] O’Mahony, Mark M., Alan D.W. Dobson, Jeremy D. Barnes, et Ian Singleton. 2006.
494 « The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon
495 contaminated soil ». *Chemosphere* 63 (2): 307-314.
- 496 [27] Rivas, Javier, Olga Gimeno, Ruth G. de la Calle, et Fernando J. Beltrán. 2009. « Ozone
497 treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect ». *Journal of
498 Hazardous Materials* 169 (1-3): 509-515.
- 499 [28] Reisen, Fabienne, et Janet Arey. 2002. « Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with
500 Acenaphthene and Acenaphthylene ». *Environmental Science & Technology* 36 (20):
501 4302-4311.
- 502 [29] Carter, William PL. 1994. « Development of ozone reactivity scales for volatile organic
503 compounds ». *Air & waste* 44 (7): 881-99.
- 504 [30] Franco, M., I. Chairez, T. Poznyak, et A. Poznyak. 2012. « BTEX decomposition by
505 ozone in gaseous phase ». *Journal of Environmental Management* 95: S55-S60.
- 506 [31] Garoma, Temesgen, Mirat D. Gurol, Olufisayo Osibodu, et Lalitha Thotakura. 2008.
507 « Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV
508 process ». *Chemosphere* 73 (5): 825-831.
- 509 [32] Yu, Do-Yun, Namgoo Kang, Wookeun Bae, et M. Katherine Banks. 2007.
510 « Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil
511 contaminated with diesel fuel ». *Chemosphere* 66 (5): 799-807.

- 512 [33] D. Zhao, X. Liao, X. Yan, S.G. Huling, T. Chai, H. Tao. 2013. Effect and mechanism of
513 persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *J. Hazard. Mater.*,
514 254-255 228-235.
- 515 [34] R.J. Watts, D.R. Haller, A.P. Jones, A.L. Teel. 2000. “A foundation for the risk-based
516 treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton’s reactions”. *J.*
517 *Hazard. Mater.* B 76 ,73–89
- 518 [35] Gamal El-Din, Mohamed, Daniel W. Smith, Fares Al Momani, et Weixing Wang. 2006.
519 « Oxidation of resin and fatty acids by ozone: Kinetics and toxicity study ». *Water*
520 *Research* 40 (2): 392-400.
- 521 [36] Sra, Kanwatej S., Neil R. Thomson, et Jim F. Barker. 2010. « Persistence of persulfate
522 in uncontaminated aquifer materials ». *Environmental science & technology* 44, n° 8 (,
523 3098-3104.
- 524 [37] Sra, Kanwatej S., Neil R. Thomson, et Jim F. Barker. 2014. “Stability of activated
525 persulfate in the presence of aquifer solid“. *Soil and sediment contamination : An*
526 *international Journal* 23, n°8, 820-837.
- 527 [38] Sra, K., Thomson, N.R., Barker, J.F. 2008. “In situ chemical oxidation of gasoline
528 compounds using persulfate”. *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and*
529 *Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, TX, November 3–5.,76.*
530

ANNEXE 3.7b

Rapport de stage

**Comparatif sur colonnes de laboratoire
de techniques de traitement de
polluants organiques**

Amélie Ricaud

Septembre 2014



Comparatif sur colonnes de laboratoire de techniques de traitement de polluants organiques

Mémoire de ENS 2ème année

Du 19/05/2014 au 05/09/2014
Ricaud Amélie

Tuteur entreprise : Olivier Atteia

Encadrant stage : Florie Jousse

Tuteur ENSEGID : Michel Franceschi

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier la fondation InnovaSol de m'avoir accueillie durant ces quatre mois de stage et d'avoir participé à l'enrichissement de mon expérience professionnelle. Je remercie également Mr Olivier Atteia, directeur scientifique de la fondation, maître de conférences et enseignant-chercheur à l'ENSEGID, pour son suivi tout au long du stage.

Un merci particulier à Mlle Florie Jousse, thésarde dans la fondation InnovaSol, pour son accompagnement constant sur mon sujet de stage, issu de sa thèse, et pour sa confiance. Son savoir sur la dépollution des sols et son expérience en manipulation laboratoire m'ont permis d'enrichir et consolider mes connaissances dans ce domaine.

Mes remerciements vont également à Mr Marian Montbrun, technicien de la fondation, qui fut d'une grande aide lors des réalisations techniques nécessaires à mon stage. Merci à Mlle Sarah Chahboub, secrétaire de la fondation, pour son exécution rapide et efficace des tâches administratives.

Enfin, je tiens à remercier les doctorants, post-doctorants et stagiaires côtoyés durant le stage qui ont permis une ambiance de travail agréable et motivante.

Préambule

Ce rapport est le résultat d'un travail effectué par un élève-ingénieurs de 2ème année. Ce document est tel qu'il a été remis par l'élève ingénieur et ne comporte aucune correction ni commentaire de l'ENSEGID. Ce rapport ne doit donc être considéré que comme un exercice de formation.

Résumé

Les problématiques liées à la dépollution des sols s'avèrent de plus en plus difficiles à traiter. En effet, le sol est un système complexe et fragile. De nombreuses techniques de dépollutions existent cependant, elles sont très rarement confrontées. Ainsi, l'objectif de cette étude est de les comparer sur un milieu poreux saturé similaire.

Différents types de procédés sont choisis (chimiques et physiques) et appliqués sur un modèle de colonnes défini. Ces dernières sont remplies de sable saturé et présentent une saturation en polluant de 6% (mélange 50-50 de décane/menthol). Dans un premier temps une bibliographie de ces méthodes permet de présenter leur fonctionnement pour faciliter la mise en place des protocoles. L'analyse des résultats se fait essentiellement par chromatographie en phase gazeuse. Les données obtenues permettent ensuite déterminer le rendement des procédés étudiés par rapport au taux de dépollution observé. Enfin, ces derniers sont comparés afin de déterminer la méthode qui semble la plus efficace.

Abstract

Problems due to soil remediation are more and more difficult to treat. Soil is a very sensitive and complex system. A lot of soil remediation technics are developed but none comparisons have been made. So, the purpose of this study is to expose to different process of remediation in a similar porous media system.

Different types of technics are chosen and applied on a model of column witch has been defined. They contain saturated sand and pollutant at low concentration. First of all, a bibliography of those processes is made to show their functioning to facilitate the experiments. The results of analysis are made by gaseous chromatography. Then, data are employed to determinate the efficiency of soil remediation. Finally, processes can be compared to determinate the best way of remediation.

Table des matières

Remerciements.....	1
Préambule	1
Résumé	2
Abstract	2
Table des illustrations.....	6
Introduction.....	8
I. Présentation du stage et de ses objectifs.....	9
A. La fondation InnovaSol.....	9
1. Présentation de la fondation.....	9
2. Organisation et projets.....	9
3. Lieu du stage.....	10
B. Objet du stage	10
II. Présentation des différentes techniques de dépollution sur les composés organiques	11
A. Caractéristiques des hydrocarbures.....	11
B. Propriétés physico-chimiques des sols.....	11
C. Traitement chimique des pollutions organiques.....	12
1. Oxydation chimique in situ (ISCO).....	12
a) Principe.....	12
b) Réaction d'oxydation par le persulfate	13
c) Réaction d'oxydation par l'ozone.....	14
d) Réaction d'oxydation par le fenton.....	14
e) Avantages et inconvénients de l'ISCO	15
f) Comparaison des différentes méthodes	15
2. Solubilisation des composés organiques par les tensio-actifs	16
a) Principe de l'utilisation de surfactant.....	16
b) Avantages et inconvénients.....	16
D. Traitement physique des pollutions organiques.....	16
1. Traitement thermique	16
a) Principe de la désorption thermique.....	16
b) Avantages et inconvénients.....	18
2. Sparging	19
a) Principe du sparging	19
b) Avantages et inconvénients.....	20
III. Protocoles et montages sur colonne des différents procédés.....	22

A.	Mise en place des colonnes.....	22
1.	Caractéristiques.....	22
2.	Remplissage des colonnes.....	22
3.	Mise en eau des colonnes.....	23
4.	Mesure du débit.....	23
B.	Mesures acoustiques.....	23
1.	Montage.....	23
2.	Gamme étalon.....	24
C.	Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	25
1.	Extraction des solutions à l'hexane.....	25
2.	Principe de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse.....	25
3.	Analyse des résultats.....	26
D.	Traitements chimiques.....	28
1.	Persulfate activé au Fer (II).....	28
a)	Préparation de la solution de persulfate.....	28
b)	Application du traitement.....	28
c)	Spectroscopie UV.....	28
(1)	Principe.....	28
(2)	Gamme étalon.....	29
2.	Fenton.....	30
a)	Préparation de la solution.....	30
b)	Application du traitement.....	30
3.	Ozone.....	30
4.	Tensio-actif.....	31
a)	Préparation de la solution.....	31
b)	Application du traitement.....	31
E.	Traitements physiques.....	31
1.	Désorption thermique.....	31
2.	Sparging.....	32
F.	Extraction finale des colonnes.....	33
IV.	Résultats et discussions.....	34
A.	Traitements chimiques.....	34
1.	Persulfate.....	34
a)	Débit et quantité d'oxydant injecté.....	34
b)	Analyse chromatographique.....	34

c)	Mesures acoustiques.....	35
d)	Etude de la cinétique de la dégradation du décane et du menthol par le persulfate.....	36
e)	Quantité de persulfate consommé.....	37
2.	Fenton.....	37
a)	Débit et quantité d'oxydant injecté.....	37
b)	Analyse chromatographique	37
3.	Ozone.....	38
a)	Débit et quantité d'oxydant injecté.....	38
b)	Analyse chromatographique	39
4.	Tensio-actif	40
a)	Débits et quantité de sucroester injecté par colonne.....	40
b)	Analyse chromatographique	40
B.	Traitements physiques	42
1.	Traitement thermique	42
a)	Débits et volume d'eau chaude injecté.....	42
b)	Analyse chromatographique	42
2.	Sparging.....	43
V.	Comparaison des différentes techniques de traitement des composés organiques en milieu poreux.....	44
	Conclusion et perspectives.....	46
	Bibliographie.....	47

Table des illustrations

❖ Table des figures

Figure 1 : Schéma organisationnel de la Fondation InnoVaSol (www.innovasol.org)	9
Figure 2 : Oxydation in situ des polluants organiques (www.ademe.fr)	13
Figure 3 : Représentation schématique du mécanisme de solubilisation par les tensio-actifs	16
Figure 4 : Principe de la désorption thermique (N. Dueso, F. Cadiere, Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances, 2006)	17
Figure 5 : Traitement thermique in situ des pollutions organiques (Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, BRGM/RP - 58609 – FR, juin 2010)	18
Figure 6 : Extraction de polluants organiques par injection d'air dans le sol (www.ademe.fr)	20
Figure 7 : Dispositif mis en place pour les mesures acoustiques	24
Figure 8 : Temps de transit des ondes acoustiques en fonction de la saturation en polluant	25
Figure 9 : Schéma du fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse (www.futura-sciences.com)	26
Figure 10 : Rapport aire décane/aire ocatne en fonction de la concentration en décane dans l'hexane	27
Figure 11 : Rapport aire menthol/aire ocatne en fonction de la concentration en menthol dans l'hexane	27
Figure 12 : Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV (culturesciences.chimie.ens.fr)	29
Figure 13 : Absorbance d'une solution en fonction de la concentration en persulfate.....	30
Figure 14 : Schéma fonctionnel du traitement des pollutions organiques par l'ozone	31
Figure 15 : Schéma expérimental du traitement thermique.....	32
Figure 16 : Schéma fonctionnel du traitement par injection d'air	32
Figure 17 : Quantités de menthol et décane détruits en fonction de la concentration en persulfate	36
Figure 18 : Masse de menthol récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de Fenton (I1 à I18)	38
Figure 19 : Chromatogramme, apparition d'un nouveau composé par traitement à l'ozone	39
Figure 20 : Masse de décane récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de tensio-actif (I1 à I18).....	40
Figure 21 : Masse de menthol récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de tensio-actif.....	41
Figure 22 : Masse de menthol récupéré en sortie de chaque colonne lors des injections d'eau chaude (de I1 à I7)	43
Figure 23 : Masse de polluant perdue après traitement au persulfate (P), au fenton (F), à l'ozone (O), solubilisation par tensioactif (TA) et désorption thermique (T).....	44

❖ Table des tableaux

Tableau 1 : Gamme étalon sur les mesures acoustiques	24
Tableau 2 : Gamme étalon, UV.....	29
Tableau 3 : Débit d'injection du persulfate pour chaque colonne.....	34
Tableau 4 : Calcul du volume et de la quantité de persulfate injecté par colonne.....	34
Tableau 5 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au persulfate	35
Tableau 6 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au persulfate.....	35
Tableau 7 : Mesures acoustiques effectuées après la première mise en eau des colonnes P1, P2 et P3.....	35
Tableau 8 : Calcul de la quantité de persulfate consommé par colonne	37
Tableau 9 : Débits mesurés et quantité de Fenton injecté dans chaque colonne	37
Tableau 10 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au Fenton	38
Tableau 11 : Débit et quantité d'ozone injectée par colonne	38
Tableau 12 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par injection d'ozone	39
Tableau 13 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par injection d'ozone	39
Tableau 14 : Débits mesurés et masse de tensio-actif injecté	40
Tableau 15 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au tensio-actif	40
Tableau 16 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au tensio-actif	41
Tableau 17 : Débits mesurés et volume d'eau injecté	42
Tableau 18 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement thermique.....	42
Tableau 19 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement thermique.....	43
Tableau 20 : Comparaison des différentes techniques de dépollution des sols étudiées	44
Tableau 21 : Coût de la dépollution d'un sol par ISCO	45

❖ Table des annexes

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques du fenton, du persulfate et de l'ozone (S. Touzé, I. Ignatiadis, A. Saada, État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ).....	49
Annexe 2 : Caractéristiques du sable MI 31 utilisé dans cette étude	50
Annexe 3 : Graphique obtenu par analyse en chromatographie en phase gazeuse d'un échantillon liquide	51
Annexe 4 : Résultats de l'analyse chromatographique pour les gammes étalon décane/hexane et menthol/hexane	52

Introduction

Le sol est un élément essentiel à la vie sur Terre cependant il est fragile et son cycle de renouvellement est très long. Les conditions climatiques peuvent l'altérer mais les activités humaines sont majoritairement responsables de sa dégradation. De nombreux composants toxiques se retrouvent dans le substratum et peuvent être transférés dans l'eau ou les aliments ce qui constitue un réel danger pour l'homme. Par ailleurs, les problématiques qui se posent autour de la dépollution des sols sont de plus en plus complexes. En effet, de nombreux paramètres tels que la nature du sol et l'origine des polluants doivent être pris en compte. Plusieurs techniques de dépollution sont alors développées mais elles ne permettent pas la réhabilitation totale des substrats endommagés.

Pour améliorer ces techniques et déterminer leur efficacité, il est intéressant de les comparer. Dans le cas de cette étude, les méthodes de dépollution mises en avant sont :

- L'oxydation chimique in situ (ISCO)
- La solubilisation des polluants par l'utilisation de surfactant
- La désorption thermique
- Le sparging

Pour confronter ces dernières, un modèle de colonne en inox, contenant du sable saturé et pollué, est mis en place. Les différentes méthodes sont ainsi appliquées sur des milieux identiques.

Pour ce faire, les objectifs et le contexte du stage sont présentés de manière plus précise dans une première partie. Une seconde section est consacrée à la présentation des différentes méthodes, leurs fonctionnements, avantages et inconvénients. Les protocoles expérimentaux mis en place pour chaque technique, ainsi que les méthodes d'analyse des données, sont ensuite décrits. Une quatrième partie permet d'exposer les résultats et de calculer le rendement des différents procédés utilisés. Enfin, une dernière partie est dédiée à la comparaison de ces derniers.

I. Présentation du stage et de ses objectifs

A. La fondation InnovaSol

1. Présentation de la fondation

La fondation InnovaSol est créée le 2 décembre 2010 pour une durée de cinq ans. Elle regroupe des partenaires privés et publics (Université bordeaux 3, Conseil Général d'Aquitaine, TOTAL, SNCF, EDF et GDF SUEZ) qui permettent son financement à hauteur de 1,5 millions d'euros. L'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) apporte également un soutien important à ses projets.

La fondation InnovaSol s'inscrit dans le domaine des sites et sols pollués qui est relativement jeune et manque de moyens. Elle tend à regrouper les secteurs publics et privés pour favoriser les relations entre l'industrie et la recherche ainsi que le dialogue et la communication sur les avancées scientifiques.

2. Organisation et projets

La fondation s'organise autour d'un conseil d'administration, d'un comité de direction et d'un comité scientifique selon le schéma suivant :

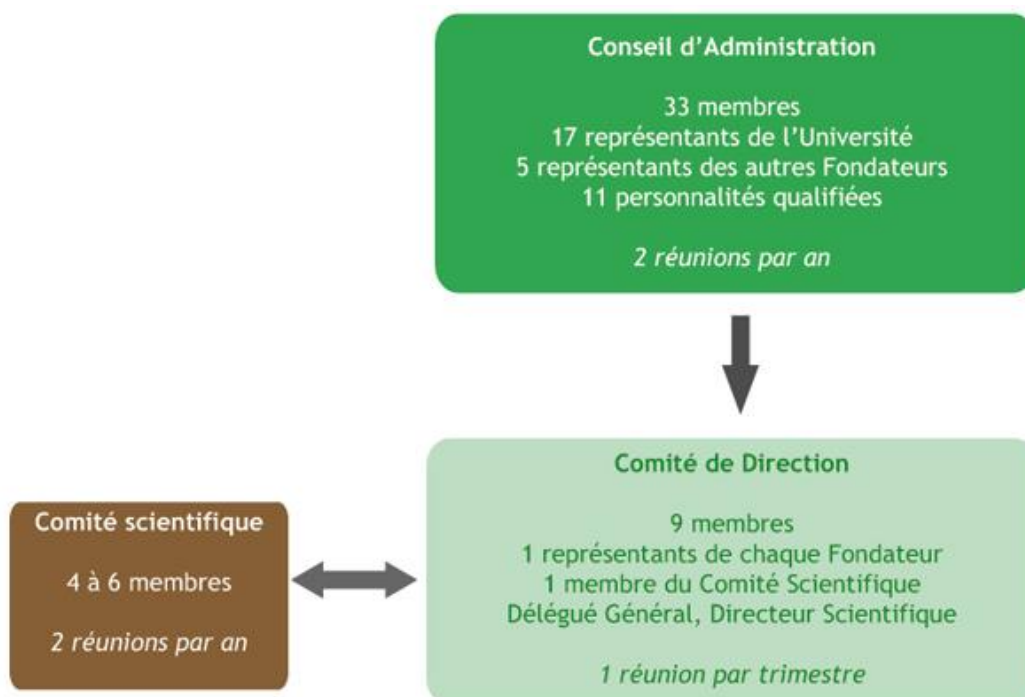


Figure 1 : Schéma organisationnel de la Fondation InnovaSol (www.innovasol.org)

Cinq projets sont mis au centre de cette démarche coopérative :

- Caractérisation in situ des sols et des eaux
- Maitrise des risques et optimisation des coûts
- Traitement des polluants en phase organique
- Lixiviation et immobilisation
- Ecotoxicologie

3. Lieu du stage

Le stage se déroule dans les locaux de la fondation à l'ENSEGID. Le sujet nécessite essentiellement des manipulations en laboratoire à partir d'échantillons de sable pollués.

Coordonnées :

1 allée François Daguin

33607 Pessac Cedex

Tel. : 05 57 12 10 07

B. Objet du stage

Le stage effectué consiste à tester différentes techniques de dépollutions dans les mêmes conditions physico-chimiques. Un modèle standard de colonne contenant du sable pollué est alors défini. Il permet de comparer l'efficacité de ces procédés grâce à un milieu expérimental constant. Dans un premier temps, les polluants organiques seront simulés par l'utilisation de décane, qui rappelle les chaînes aliphatiques des carburants, et le menthol qui simule la présence de composés volatiles et solubles. Dans un second temps, l'objectif est d'appliquer les traitements sur de vrais échantillons de sol. La première étape permet de donner un ordre de grandeur de l'efficacité et du temps d'application des différents procédés de dépollution utiles pour la seconde étape.

II. Présentation des différentes techniques de dépollution sur les composés organiques

A. Caractéristiques des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques mais aussi saturés ou insaturés. Ces différentes formes définissent leurs propriétés. En effet, plus la chaîne d'un hydrocarbure est longue, plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées. Des chaînes C1 à C4, les hydrocarbures sont gazeux puis sous forme liquide de C5 à C17 et solide au-delà de C18 à température ambiante. Par ailleurs, plus la chaîne est ramifiée plus les températures précédentes sont basses.

Les hydrocarbures peuvent être différenciés selon leur densité :

- LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid) dont la densité est plus faible que celle de l'eau,
- DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) dont la densité est plus élevée que celle de l'eau.

Les LNAPL sont plus faciles à traiter car ils se situent à la surface de l'aquifère alors que les DNAPL coulent et se retrouvent à la base de ce dernier. Cependant les LNAPL sont les plus dangereux car leur migration dans la nappe est facilitée. En général, les hydrocarbures ne sont pas miscibles avec l'eau car ils sont non polaires.

La capacité d'adsorption des hydrocarbures sur la matière organique du sol est un paramètre important. Lorsque le polluant s'infiltré dans le sol, il peut se retrouver en contact avec un milieu plus ou moins poreux où ils s'adsorbent sur la matière organique. Cette capacité est définie par le coefficient de partage K_{ow} . Il est donné par la formule suivante : $K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{eau}}$

Avec $C_{octanol}$ la concentration du polluant dans l'octanol et C_{eau} la concentration du polluant dans l'eau.

Ce coefficient définit le caractère hydrophobe ou hydrophile d'un polluant et son logarithme le caractère polaire. S'il est positif et très élevé alors la concentration du composé est très importante dans l'octanol. Il traduit donc la capacité de solubilisation des polluants dans l'eau.

B. Propriétés physico-chimiques des sols

Les traitements appliqués dépendent de la nature du sol, de sa structure et de sa texture. Ces caractéristiques définissent sa vulnérabilité. De ce fait, les argiles sont plus sensibles aux pollutions que les sols plus sableux car elles ont une surface spécifique très élevée.

Plusieurs caractéristiques physiques des sols sont à prendre en compte :

- La perméabilité notée K (en m/s) qui représente la capacité du sol à laisser s'écouler un fluide sous un gradient de pression,
- La porosité qui dépend de la taille des grains et de leur agencement,
- La mouillabilité représentée par son coefficient de mouillabilité qui détermine si un sol est plus ou moins mouillable à l'huile ou à l'eau,

- La surface spécifique qui est le rapport entre l'aire de la surface externe des grains accessible à un fluide et sa masse,
- La géologie c'est-à-dire les formations et couches géologiques formant des chemins plus ou moins perméables.

Les propriétés chimiques du sol sont également très importantes :

- Présence de minéraux réduits,
- Présence d'autres oxydants qui peut entraîner une compétitivité avec les oxydants injectés,
- pH,
- Présence de carbonates et matière organique.

D'un point de vue de l'aquifère, il existe deux zones majeures : la zone saturée et la zone non saturée. Dans la première, l'écoulement du polluant dépend de sa densité. S'il est plus dense que l'eau alors il coule vers la base de la nappe. Dans le cas inverse, il se trouve plus en surface et peut subir les variations successives du niveau de l'eau. Dans la zone non saturée, les phases gazeuses solides et liquides coexistent ce qui rend l'extraction du composé plus complexe.

Pour des pollutions importantes, il est intéressant de débiter le traitement par un lavage à l'eau de la zone. Cela peut éliminer jusqu'à 24% des contaminants et donc réduire la quantité de produits nécessaires à l'opération. Or le lavage à l'eau dépend aussi de la composition naturelle chimique du sol qui favorise ou non la dégradation des polluants en présence d'eau.

La répartition des pollutions peut également être hétérogène, de même pour les fluides, ce qui ajoute des difficultés lors de l'injection du produit dans la zone ciblée. Enfin, selon la nature du sol, le temps et le type de traitement varient.

C. Traitement chimique des pollutions organiques

1. Oxydation chimique in situ (ISCO)

a) Principe

Les réactions d'oxydation chimique sur les hydrocarbures entraînent une rupture des liaisons C-C. Les produits obtenus peuvent alors être éliminés plus facilement.

In situ, le processus consiste à injecter directement les oxydants dans le sol. Le dispositif est constitué de puits d'injection et de récupération (Figure 2). Des dégagements gazeux sont possibles. Il faut donc s'assurer qu'ils ne s'échappent pas dans l'atmosphère en disposant d'une couverture étanche naturelle ou artificielle au-dessus de la zone traitée.

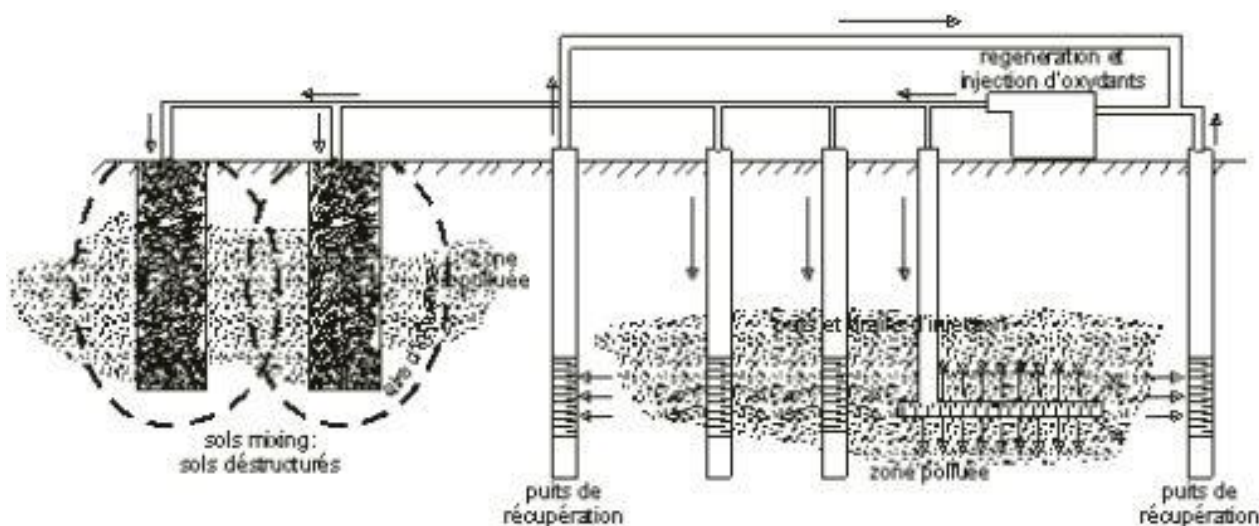
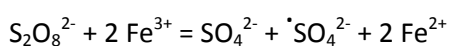


Figure 2 : Oxydation in situ des polluants organiques (www.ademe.fr)

L'oxydation chimique in situ peut être appliquée dans les zones non saturée et saturée sur un large spectre de polluants organiques (composés organiques volatils et semi-volatils, pesticides..) et dans des quantités importantes. La concentration de l'oxydant injecté dépend de la stœchiométrie de la réaction.

b) Réaction d'oxydation par le persulfate

L'utilisation de persulfate est un moyen efficace pour dégrader les hydrocarbures. Il est catalysé par le fer selon la réaction suivante :



L'efficacité du traitement dépend si la stœchiométrie est atteinte ou non :

- Décane : $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + 31 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 20 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{CO}_2 + 62 \text{SO}_4^{2-} + 62 \text{H}^+$
- Menthol : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} + 29 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 19 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{CO}_2 + 58 \text{SO}_4^{2-} + 58 \text{H}^+$

La réaction est possible sans catalyseur et à température ambiante en utilisant le fer naturellement présent dans le sol. Les métaux et l'oxyde de manganèse peuvent également activer le persulfate.

Lors des réactions, il existe deux phases de dégradation : une rapide et une suivante qui se stabilise. La stabilisation de la seconde phase peut être due à : (1) la consommation de la majorité du fer, (2) une structure plus complexe des éléments restants, (3) l'adsorption du diesel dans la matière organique et dans les micropores du sol. Deux voies de dégradation des polluants sont également possibles : la voie d'oxydation classique et la voie radicalaire. Enfin, l'injection séquentielle de persulfate augmente l'efficacité du traitement.

Le persulfate est un produit avantageux car il est incolore et possède une grande solubilité (556 g/L à 20°C). Par ailleurs, la réaction entre le persulfate et les hydrocarbures se produit sans dégagement de chaleur et sans précipitation. Enfin, il est généralement peu dangereux pour les organismes présents dans le sol mais peu rejeter des sulfates en cas de trop forte concentration.

c) Réaction d'oxydation par l'ozone

Cette technique utilise l'injection d'ozone directement dans le sol. L'oxydant est fabriqué sur place car sa durée de vie est très courte (de l'ordre de la demi-heure).

Comme pour le persulfate, il faut tenir compte de la stœchiométrie pour obtenir un traitement efficace des polluants :

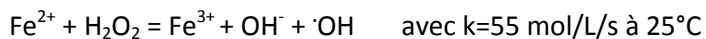
- Décane : $C_{10}H_{22} + 31 H_2O_2 = 42 H_2O + 10 CO_2$
- Menthol : $C_{10}H_{20}O + 29 H_2O_2 = 10 CO_2 + 39 H_2O$

L'oxydation des composés organiques par l'ozone peut se faire selon les mécanismes direct ou indirect. La voie directe consiste en une attaque de l'ozone moléculaire sur les sites nucléophiles et les liaisons insaturées. Cette action est sélective et généralement incomplète. La voie indirecte consiste à générer des radicaux hydroxyles (HO•) dont le fort pouvoir oxydant permet la dégradation d'un très grand nombre de polluants. Cette dernière action n'est donc pas sélective et conduit souvent à la minéralisation du polluant. Cependant, l'ozone détruit mal les alcanes légers présents en grande quantité dans les carburants.

Par ailleurs, la dégradation de l'ozone produit de l'oxygène qui favorise l'activité biologique. Cette dernière est plus lente que la voie oxydante mais elle améliore l'élimination des composés résiduels par les microorganismes du sol.

d) Réaction d'oxydation par le fenton

Le Fenton est du peroxyde d'hydrogène qui, catalysé par du fer, libère des radicaux hydroxydes. Les radicaux produits permettent ensuite d'oxyder les composés organiques.



La vitesse de réaction est due à la capacité du Fenton à désorber les contaminants puis à les dégrader dans les espaces interstitiels.

Il est également important de prendre en compte la stœchiométrie :

- Décane : $C_{10}H_{22} + 31 O_3 = 31 O_2 + 11 H_2O + 10 CO_2$
- Menthol : $C_{10}H_{20}O + 29 O_3 = 29 O_2 + 10 H_2O + 10 CO_2$

La catalyse peut se faire par du fer soluble (Fenton reaction) ou par le fer solide présent naturellement dans la zone de traitement (Fenton-like remediation). Ainsi la magnétite et la goethite, disponibles dans le sol, participent à l'activation du fenton. Cette catalyse par le fer solide est plus efficace car la réaction se fait directement au contact du polluant. Or elle dépend des caractéristiques du sol traité (pH, température, temps de réaction, catalyseur, concentration en polluant) et surtout de la quantité de fer présent initialement dans le sol. Son efficacité est meilleure si le pH est faible (autour de 3). Par ailleurs, l'ajout d'oxygène favorise l'élimination des polluants.

En présence de chaînes aliphatiques ou aromatiques, les modalités de dégradation ne sont pas les mêmes. En général, les cycles aromatiques sont mieux dégradés.

e) Avantages et inconvénients de l'ISCO

Les avantages de l'oxydation chimique in situ sont les suivants :

- grande facilité d'application sur les sols perméables et homogènes,
- applicable en zone saturée et non saturée, même à de grandes profondeurs,
- peu de perturbation des sols,
- applicable large spectre de contaminants (volatils et semi-volatils),
- peut générer une dégradation in situ dans certains cas,
- possibilité d'utilisation en combinaison avec d'autres procédés.

Les inconvénients et facteurs limitants sont :

- transfert des contaminants dans les eaux souterraines avec possibilité de déplacement de la pollution (importance de la géologie et hydrogéologie du sol),
- génération d'un volume important d'eaux usées à traiter, altération possible des propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol, ce qui peut entraîner l'introduction de composés plus toxiques dans le sol,
- emploi de solutions parfois toxiques pour l'environnement,
- estimation difficile du temps de traitement,
- traitement des effluents nécessaire,
- inefficace pour les contaminants fortement adsorbés,
- application limitée dans le cas de sols à faible perméabilité ou présentant de fortes hétérogénéités verticales ou horizontales,
- temps de traitement élevé par rapport à des procédés plus agressifs,
- réactions d'oxydation compétitives
- une fois la solution de lavage extraite, il est parfois difficile de séparer les eaux usées (polluants/additifs/eau).

Cependant, il existe des nuances suivant les oxydants utilisés (Annexe 1).

f) Comparaison des différentes méthodes

Il est possible de combiner ozonation et fenton. Dans ce cas, la dégradation des polluants semble avoir un meilleur ratio. Le fenton et la bio-remédiation peuvent également être utilisés en même temps dans le cas d'un sol sableux alors que la biodégradation précédée d'un traitement à l'ozone est préférable pour un sol tourbeux. D'une manière générale, l'association de traitements chimique et biologique permet une meilleure dégradation des alcanes à chaîne courte que ce soit du sable ou de la tourbe.

Le fenton est moins sélectif que le persulfate qui dégrade moins les grosses molécules. La catalyse par la magnétite des deux techniques est très efficace dans l'élimination des alcanes. Comparé au fenton, le persulfate est moins agressif mais il reste actif plus longtemps car il est plus persistant (jusqu'à plus de 5 mois). Par ailleurs, le fenton peut provoquer un effet exothermique.

Le traitement à l'ozone est plus cher que celui au fenton. En effet, il faut fabriquer l'ozone sur place à l'aide d'une machine adaptée, ce qui consomme de l'énergie. Par ailleurs, l'ozone possède une meilleure efficacité que l'injection d'air sur les longues chaînes carbonées grâce à son potentiel oxydant élevé.

2. Solubilisation des composés organiques par les tensio-actifs

a) Principe de l'utilisation de surfactant

Un tensio-actif, aussi appelé surfactant, est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. C'est une molécule amphiphile c'est-à-dire qui présente à la fois une partie lipophile et une partie hydrophile. Elle permet ainsi de mélanger deux phases non miscibles. En effet, lorsque le tensio-actif est en contact avec des hydrocarbures, il modifie la tension superficielle entre ceux-ci et la matrice solide. Il forme ensuite des micelles autour du composé qui se retrouve alors dans la matrice liquide (Figure 3). Enfin, les complexes surfactant/polluant formés sont récupérés par pompage de la phase liquide.

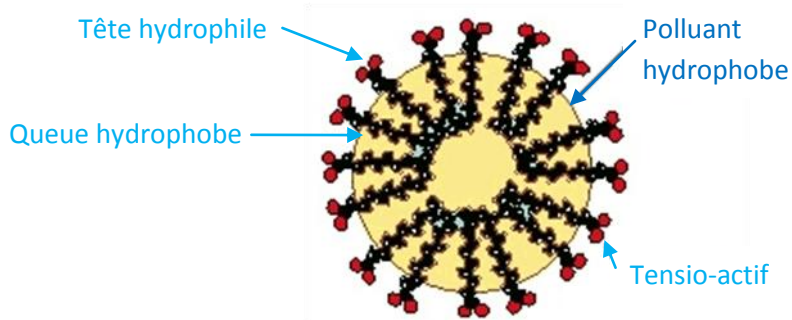


Figure 3 : Représentation schématique du mécanisme de solubilisation par les tensio-actifs

Cependant, l'effet du tensio-actif dépend de sa quantité et de l'âge de la contamination. En effet, chaque surfactant possède une concentration micellaire critique qui définit la concentration limite à partir de laquelle les composés organiques vont être incorporés dans les micelles.

b) Avantages et inconvénients

Dans le cadre de cette étude, le tensio-actif utilisé est un sucroester car il présente des propriétés très avantageuses. Ce sont des esters d'acide gras et de sucre obtenus par transestérification d'esters méthyliques. Ils sont souvent utilisés dans les domaines pharmaceutiques et cosmétologiques mais aussi dans l'agroalimentaire. Un sucroester peut se trouver en solution aqueuse dans une gamme de pH allant de 7 à 12. De plus, il est non toxique et biodégradable donc il a très peu d'incidence sur l'environnement. Cependant, les sucroesters sont des agents moussants ce qui ajoute des difficultés à leur manipulation.

D. Traitement physique des pollutions organiques

1. Traitement thermique

a) Principe de la désorption thermique

Le traitement thermique consiste à réchauffer le sol pour vaporiser et détruire les polluants présents dans les pores. Il existe deux types de mécanismes : une évaporation rapide des contaminants suivie d'une augmentation de la désorption des contaminants. Cependant, l'efficacité de ce procédé dépend des caractéristiques chimiques et physiques du substrat traité. La composition du sol et la température influencent notamment la quantité et la composition des gaz récupérés. En effet, il existe une relation entre le taux de carbone organique déjà présent

dans le sol et les composés volatils obtenus. A haute température, la substance humique peut également produire des éléments volatils par des réactions de pyrolyse. Les caractéristiques chimiques du sol doivent donc être connues lors de l'application de cette méthode.

Les niveaux de température nécessaires au processus de désorption, dépendent de la masse moléculaire moyenne des produits à désorber. Plus celle-ci est grande, plus la température nécessaire au traitement devra être élevée, pour une même durée de traitement. Par exemple, pour un sol chauffé à 300°C, du gasoil peut être extrait dans sa totalité. Par ailleurs la surface spécifique des argiles est beaucoup plus élevée que celle des sables ce qui les rends six fois plus sensibles que ces derniers aux pollutions. Par conséquent, les sables nécessitent des températures moins importantes, de l'ordre de 175°C, et des temps moins longs que pour les argiles (environ 250°C).

Dans le cas de cette étude, le procédé est appliqué de manière in situ c'est-à-dire directement dans le sol (Figure 4). Le chauffage d'un sol pollué permet d'en libérer les composés volatils, semi-volatils et moins volatils tels que les Polychlorobiphényle (PCB), par un processus de désorption thermique des polluants. En effet, les pressions de vapeur des produits adsorbés augmentent lorsque la température du substrat augmente. Ceci entraîne le départ des polluants en phase gazeuse.

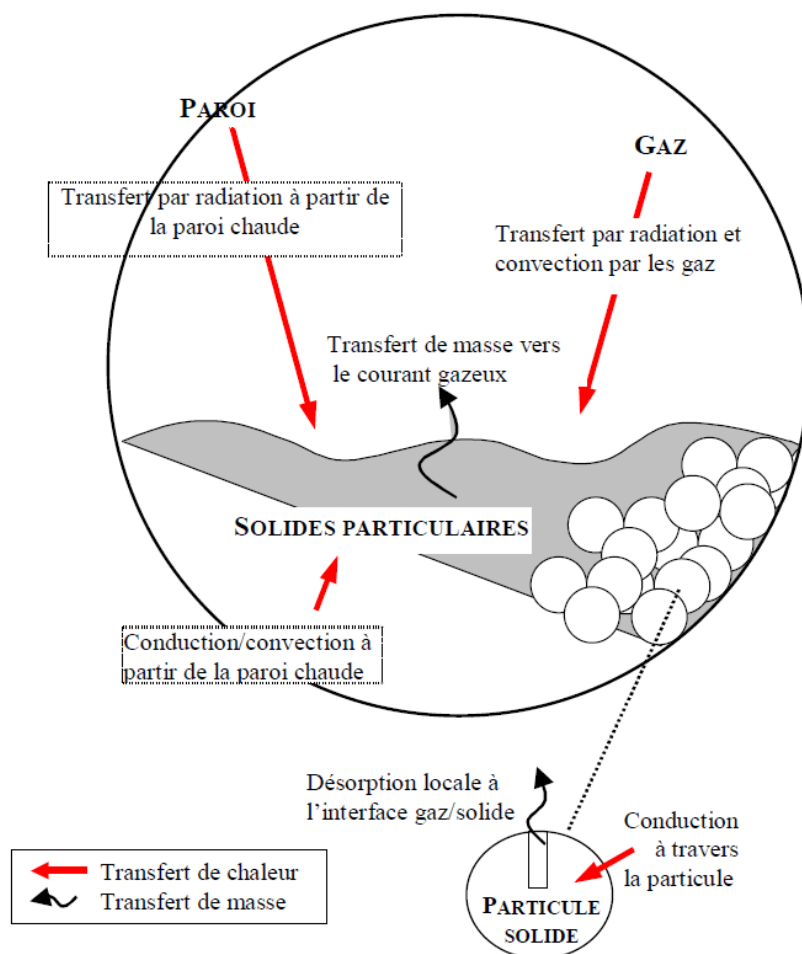


Figure 4 : Principe de la désorption thermique (N. Dueso, F. Cadere, *Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances*, 2006)

Il est possible d'utiliser un chauffage conductif, des résistances électriques ou encore des micro-ondes qui permettent de chauffer l'eau (Figure 5). L'injection de vapeur ou d'air chaud est également une solution mais dans ce cas d'autres paramètres entrent en compte tel que l'apport d'eau et d'oxygène.

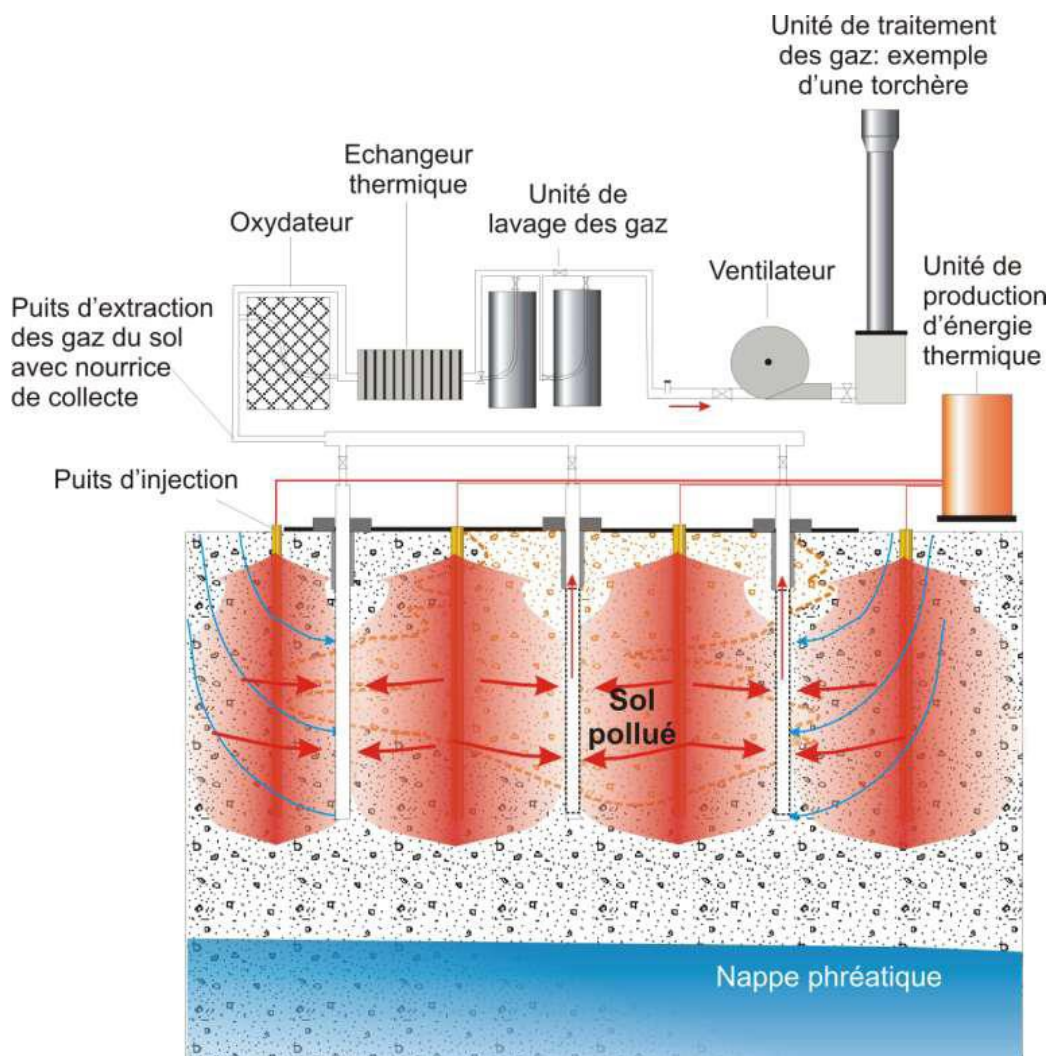


Figure 5 : Traitement thermique in situ des pollutions organiques (Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, BRGM/RP - 58609 – FR, juin 2010)

b) Avantages et inconvénients

Les avantages de la désorption thermique in situ sont :

- technique ne nécessitant pas l'injection de produits dans le sol
- technique éprouvée ayant démontré une grande fiabilité et des résultats extrêmement significatifs,
- technique efficace même pour des sols argileux et hétérogènes,
- technique permettant d'atteindre des profondeurs importantes,
- technique permettant de traiter de nombreux polluants notamment les composés semi-volatils,
- technique permettant d'atteindre des taux de dépollution plus importants que le venting classique,

- applicable sous des bâtiments (forages horizontaux) à condition de bien maîtriser les émanations gazeuses.

Cependant, cette technique présente des inconvénients et facteurs limitants :

- les gaz doivent la plupart du temps être refroidis afin de protéger les unités de traitements en aval,
- les impacts potentiels sur le milieu doivent être considérés (physiques et chimiques) ainsi que les impacts sur la nappe phréatique (propriétés physico-chimiques),
- impacts écologique et microbiologique (destruction des populations microbiennes et de la végétation),
- l'hétérogénéité et le taux de matière organique des sols peuvent impacter notablement les rendements,
- les températures réellement atteintes au cœur de la pollution influencent le rendement,
- le système de collecte doit être conçu afin d'éviter toute dissipation de la pollution,
- le maillage des puits d'injection de chaleur et des puits d'extraction est très serré (souvent inférieur à 3 m), ce qui génère des coûts d'investissement élevés,
- les émissions atmosphériques nécessitent un traitement d'air,
- les coûts de production de température sont souvent importants.

2. Sparging

a) Principe du sparging

Le sparging utilise l'injection d'air pour vaporiser les polluants organiques du sol (Figure 6). En effet, l'air qui circule dans les pores peut alors entraîner les composants durant son passage. Cette technique concerne essentiellement la dégradation des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) dans les eaux souterraines mais s'applique également en zone non saturée. La dégradation des BTEX est possible en aérobie et anaérobie cependant la première méthode est plus efficace.

Par ailleurs, cette injection crée un apport en dioxygène qui favorise la dégradation des polluants par les micro-organismes. Ces derniers se développent spontanément autour des zones de pollution car ceux sont des sources importantes de carbone. Il existe alors une atténuation naturelle des polluants même si ce phénomène est relativement lent. Le sparging et le bio-sparging sont ainsi étroitement liés car l'apport d'oxygène stimule l'activité organique.

La perméabilité et l'hétérogénéité du sol sont les facteurs limitants de ce processus. Il est moins coûteux en énergie que le traitement thermique mais il est aussi moins efficace dans le traitement des hydrocarbures à longue chaîne.

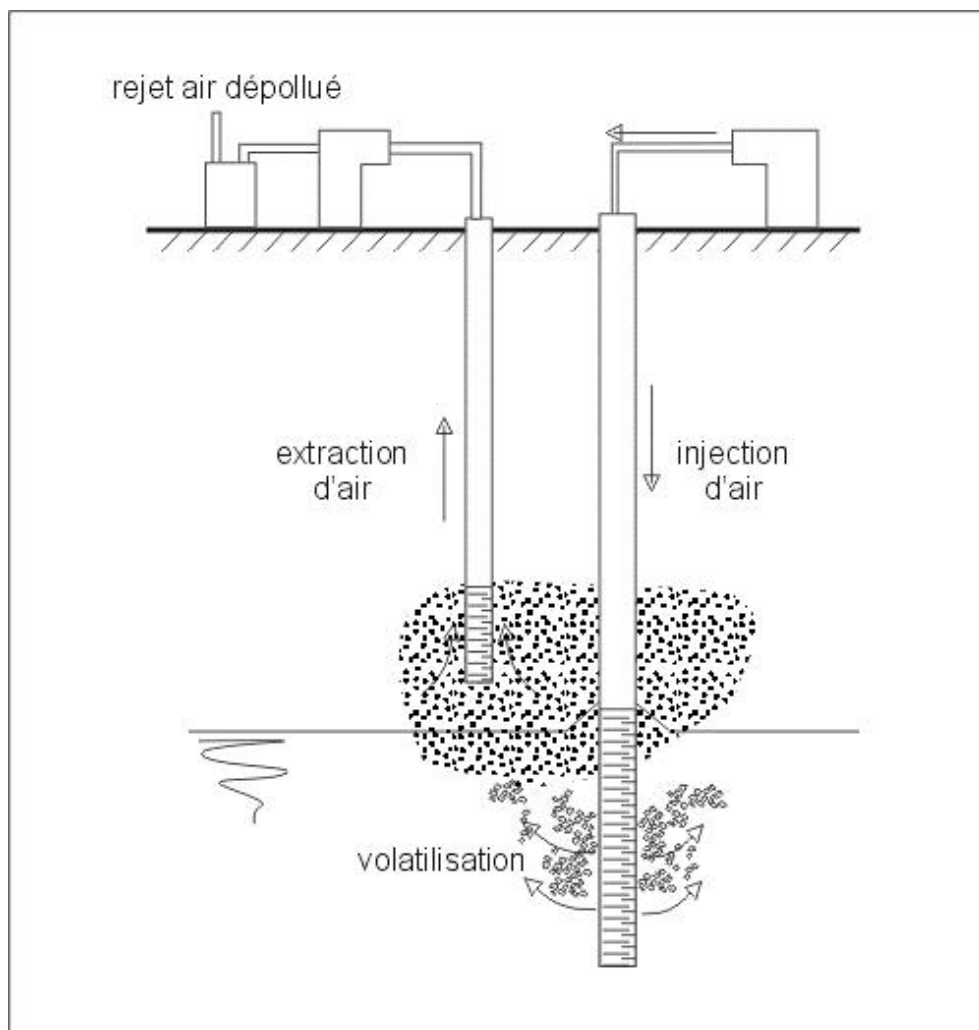


Figure 6 : Extraction de polluants organiques par injection d'air dans le sol (www.ademe.fr)

b) Avantages et inconvénients

Les avantages du sparging sont :

- technique fiable et éprouvée, résultats significatifs,
- compétitivité en terme de coût et de performance,
- applicabilité à de nombreux polluants,
- application générant peu de perturbation de sols,
- relativement rapide dans des conditions optimales,
- applicable sous des bâtiments (forages horizontaux),
- le biosparging peut augmenter l'efficacité du procédé dans le cas de perméabilité moindre,
- les composés faiblement volatils mais biodégradables sont potentiellement traitables par cette technique (acétone, cyclohexane).

Ses inconvénients et facteurs limitants sont :

- l'hétérogénéité des sols de subsurface peut interférer sur l'homogénéité de la distribution de la circulation d'air et donc sur l'efficacité du traitement
- non applicable pour des sols de perméabilité peu élevée ($<10^{-5}$ m/s),
- application jusqu'à des profondeurs comprises entre 2 et 15-20 m,

- non applicable à des aquifères confinés,
- effet « rebounds » : à l'arrêt du traitement, les concentrations sont faibles mais peuvent significativement augmenter quelques mois plus tard (remobilisation des polluants),
- difficilement applicable en cas de présence de surnageant (risque de dispersion de la pollution et effet « rebounds »),
- nécessite un bon contrôle des mouvements des polluants dans les zones saturée et non saturée,
- difficilement applicable à des composés très solubles,
- maillage très serré des puits d'extraction nécessaire en cas de faible perméabilité,
- les sols contenant de l'argile et un taux de matière organique élevé engendrent une grande adsorption des polluants sur la matrice solide, ce qui diminue les rendements,
- l'injection d'oxygène peut provoquer le colmatage de l'aquifère (par précipitation de composés métalliques, de carbonate de calcium ou développement de microflore colmatante),
- les émissions atmosphériques nécessitent souvent un traitement d'air (surcoût),
- léger risque de tassement autour des ouvrages.

III. Protocoles et montages sur colonne des différents procédés

A. Mise en place des colonnes

1. Caractéristiques

Les colonnes utilisées sont en inox et disposent de bouchons étanches résistant à de fortes températures et pressions. Elles contiennent deux bouchons (un à chaque extrémité) sur lesquels des raccords sont possibles. Les dimensions des colonnes sont les suivantes :

- Diamètre (D) : 39,2 mm
- Hauteur totale : 148 mm
- Hauteur utile (hauteur totale enlevée de l'épaisseur des deux bouchons) : 112 mm

Le volume de la colonne peut alors être calculé :

$$V_{\text{colonne}} = H_{\text{utile}} \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \text{ en mL}$$

L'incertitude liée au mètre est de 0,1 millimètre d'où l'incertitude suivante sur le volume :

$$\Delta V_{\text{colonne}} = \frac{\Delta H_{\text{utile}}}{H_{\text{utile}}} + 2 \times \frac{\Delta D}{D}$$

$$V_{\text{colonne}} = 135 \pm 5,78 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Par ailleurs, le sable utilisé est du MI31 (Annexe 2). La colonne peut en accepter une masse (m) de 227g d'où : $V_{\text{sable}} = \frac{m}{\rho}$ dont $\rho=2,65$ g/mL, la masse volumique du sable.

Dans ce cas, l'incertitude est liée à la balance utilisée pour peser le sable ($\Delta m=0,1$ g) d'où :

$$\Delta V_{\text{sable}} = \frac{\Delta m}{m}$$

$$V_{\text{sable}} = 85,7 \pm 4,4 \times 10^{-4} \text{ mL}$$

Il est alors possible de calculer le volume de pore selon l'équation suivante :

$$V_{\text{pore}} = V_{\text{colonne}} - V_{\text{sable}} \text{ et } \Delta V_{\text{pore}} = \Delta V_{\text{colonne}} + \Delta V_{\text{sable}}$$

$$V_{\text{pore}} = 49,5 \pm 6,22 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

2. Remplissage des colonnes

Toutes les colonnes sont complétées de la même manière. Aux 227 g de sable sont ajoutés 3 mL de solution décane/menthol et 46,5 mL d'eau distillée afin de saturer la colonne. La saturation en polluant est alors de 6% et les proportions en volume de décane et de menthol sont identiques. Afin que la répartition des composés soit homogène, ils sont d'abord ajoutés au sable dans un bécher et soigneusement mélangés. Le tout se déroule sous une boîte à gant car le menthol est légèrement volatil. Enfin, le sable est placé petit à petit dans la colonne avec des tassements successifs toujours par soucis d'homogénéité.

Au vu de chaque expérience, trois colonnes seront utilisées afin de vérifier la répétabilité des mesures.

3. Mise en eau des colonnes

Après la préparation des colonnes, un important volume d'eau est passé au sein de celles-ci. Plus précisément, chaque colonne reçoit environ 200mL d'eau distillée (4 volumes de pore) à débit constant. L'opération est répétée trois fois. Le but de cette mise en eau est de stabiliser le milieu. En effet, elle permet d'effectuer un premier rinçage de la colonne et de récupérer les composants qui ne sont pas adsorbés sur les grains.

4. Mesure du débit

L'ordre de grandeur des débits dans chaque colonne est déterminé lors de la mise en eau. Des flacons sont pesés à vides (m_{initiale}) puis positionnés en sortie des colonnes. L'eau est mise en circulation dans les colonnes pendant 20 minutes (temps t) puis les flacons sont de nouveau pesés (m_{finale}). Le débit peut alors être calculé selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}}{t} \text{ en mL/min}$$

Où l'on considère que le flacon est essentiellement constitué d'eau d'où l'approximation sur la masse finale et donc le volume.

L'incertitude est liée à la balance (0,1 g) et la lecture du temps sur le chronomètre (1 seconde).

$$\Delta Q = \frac{2 \times \Delta m}{m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}} + \frac{\Delta t}{t} \text{ en mL/min}$$

En général, les valeurs de débit se situent autour de 0,7 mL/min. Si le tassement est fait de la même manière dans toutes les colonnes alors il varie très peu.

B. Mesures acoustiques

1. Montage

Des mesures acoustiques sont effectuées afin de mesurer la perte en polluant lors de chaque opération c'est-à-dire à la fin de la préparation des colonnes, après la mise en eau et après chaque étape de traitement.

Le dispositif est constitué d'un Pundit équipé d'un émetteur et d'un récepteur, d'un étau et de tubes en plastiques servant de support à la colonne (Figure 7). Le principe de ce montage est de faire passer des ondes acoustiques dans la colonne et de relever le temps de transit (Δt) des ondes de l'émetteur au récepteur.

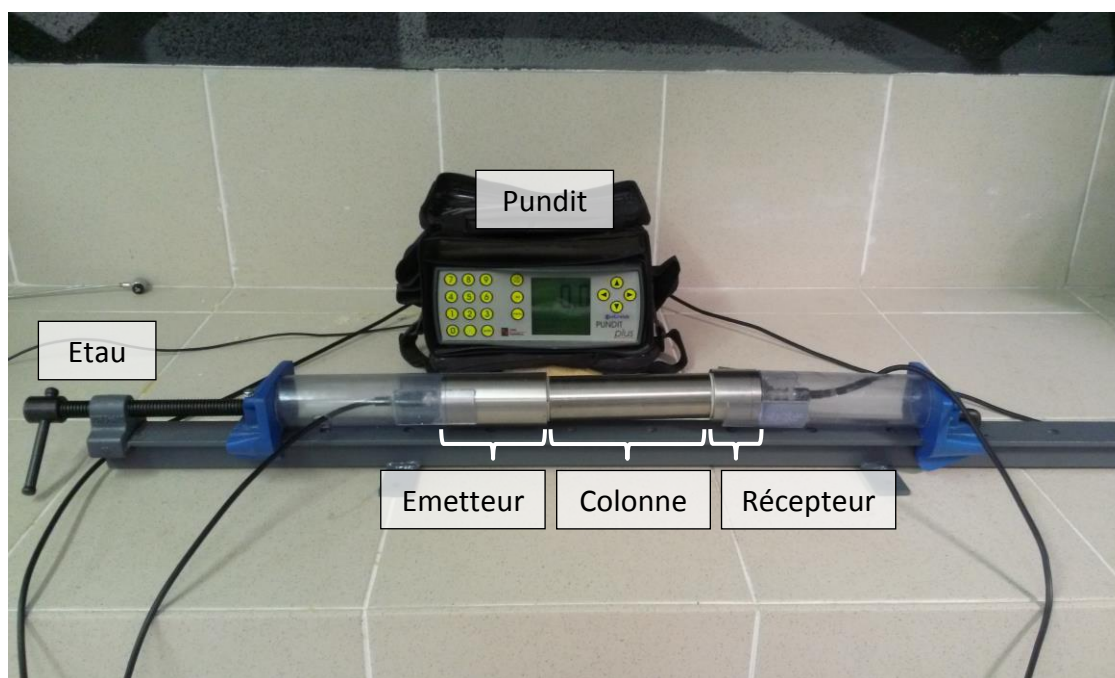


Figure 7 : Dispositif mis en place pour les mesures acoustiques

L'étau permet d'appliquer une pression identique sur toutes les colonnes. En effet, les mesures peuvent varier en fonction de la pression exercée. De plus, les supports en plastique permettent d'éviter les contacts entre l'étau et le dispositif émetteur/colonne/récepteur.

2. Gamme étalon

Pour déterminer la perte de polluant, il est nécessaire d'établir une gamme étalon. Elle permet d'obtenir les valeurs de Δt en fonction de différentes saturations (tableau 1). Pour cela, des mesures acoustiques sont effectuées sur des colonnes préparées avec différentes saturations en polluant. Pour chaque colonne, Δt est relevé trois fois afin d'effectuer une moyenne. De plus, la saturation initiale en polluant est de 6% donc les mesures sont réalisées sur une gamme de saturation allant de 0 à 10%.

Tableau 1 : Gamme étalon sur les mesures acoustiques

Saturation en polluant (%)	0	1	5	10
Δt (μs)	32,3	32,5	36	37,5
	32,4	32,4	34,9	38,3
	32,2	32,4	35,2	37,1
Δt_{moy} (μs)	32,30	32,43	35,37	37,63

Grâce à ces mesures, il est possible de déterminer une droite linéaire (Figure 8) à partir de laquelle la saturation (S) en polluant peut être déduite selon la relation suivante :

$$\Delta t_{moy} = 0,5591 \times S + 32,197 \text{ soit } S = \frac{\Delta t_{moy} - 32,197}{0,5591}$$

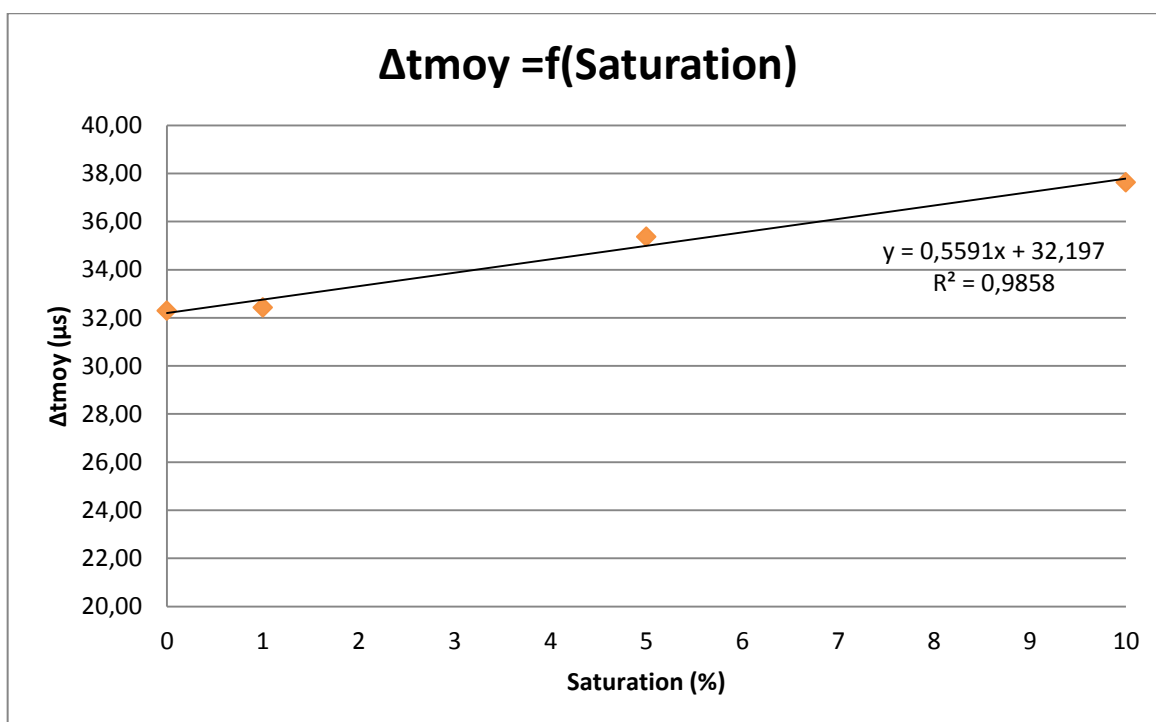


Figure 8 : Temps de transit des ondes acoustiques en fonction de la saturation en polluant

C. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

1. Extraction des solutions à l'hexane

Après chaque manipulation, les solutions liquides récupérées en sortie des colonnes sont extraites à l'hexane. Dans une ampoule à décanter, 10 mL d'hexane sont ajoutés à la solution. Après vive agitation, l'hexane est récupéré dans un bécher. L'opération est répétée deux fois ce qui donne un volume total de solvant de 20 mL. Un volume de la solution d'extraction est récupéré pour compléter un flacon qui permettra son analyse par chromatographie en phase gazeuse. A ce dernier est ajouté 2 μL d'octane qui sert d'étalon interne.

2. Principe de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation des molécules qui permet d'identifier les substances constituant un mélange gazeux ou liquide. La machine est munie d'un bras automatique nommé le combipal et qui est contrôlé à l'aide d'un ordinateur. En face de celui-ci sont disposés les flacons GC dans des plaquettes où les positions des échantillons sont numérotées.

En premier lieu, l'ordinateur permet de choisir la méthode d'analyse et les échantillons à analyser. Le combipal est ensuite lancé et prélève les échantillons un à un. Le mélange est extrait dans l'injecteur fixé au combipal et administré dans la colonne (Figure 9). Cette dernière est chauffée progressivement de 50°C à 320°C ce qui permet la séparation des différents composants. Au même moment, du gaz appelé gaz porteur est automatiquement injecté et incite la circulation du mélange à travers la colonne. Or les molécules ne circulent pas à la même vitesse et arrivent à des temps différents dans le détecteur. Les temps d'arrivée des composés sont enregistrés dans l'ordinateur.

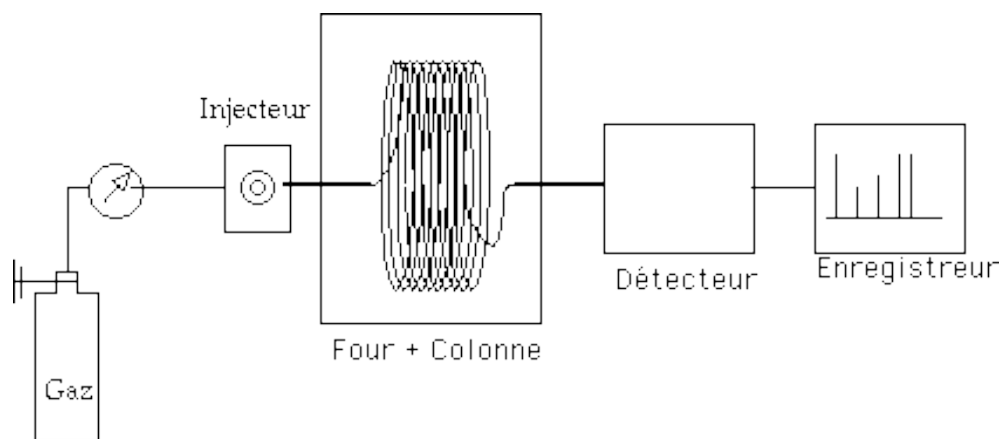


Figure 9 : Schéma du fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse (www.futura-sciences.com)

Cette méthode utilise un détecteur à ionisation de flamme (FID) c'est-à-dire que les composés qui sortent de la colonne passent à travers la flamme du détecteur. Leur combustion entraîne la formation d'ions et de particules chargées qui sont alors collectés par deux électrodes. Le courant très faible qui en résulte est fortement amplifié et transformé en une tension mesurable par un électromètre. Enfin, un enregistreur donne un graphique avec des pics dont le temps d'arrivée de la molécule est indiqué en abscisse et la tension en ordonnée.

3. Analyse des résultats

La position du pic (temps de rétention) permet d'identifier la molécule présente dans la colonne. Par ailleurs, l'air sous chaque pic reflète la quantité de composé élué (Annexe 3).

Pour cela, une gamme étalon est établie entre les aires des pics en menthol et décane et ceux de l'octane. Plus précisément, des solutions avec différentes concentrations en menthol et décane sont préparées dans l'hexane. A ces dernières est ensuite ajouté de l'octane en quantité et concentration identiques à chaque fois. Enfin, des échantillons de ces mélanges sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (Annexe 4).

A partir des résultats obtenus, il est alors possible de connaître la concentration en décane et menthol d'une solution en fonction des aires des pics donnés par analyse chromatographique (Figures 10 et 11).

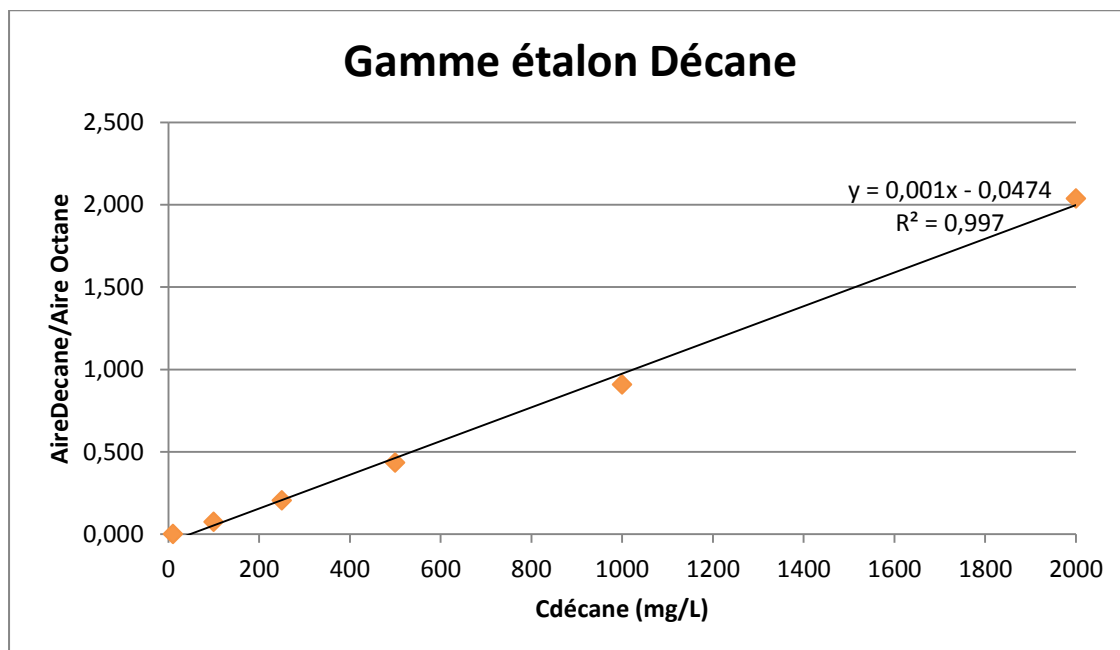


Figure 10 : Rapport aire décane/aire octane en fonction de la concentration en décane dans l'hexane

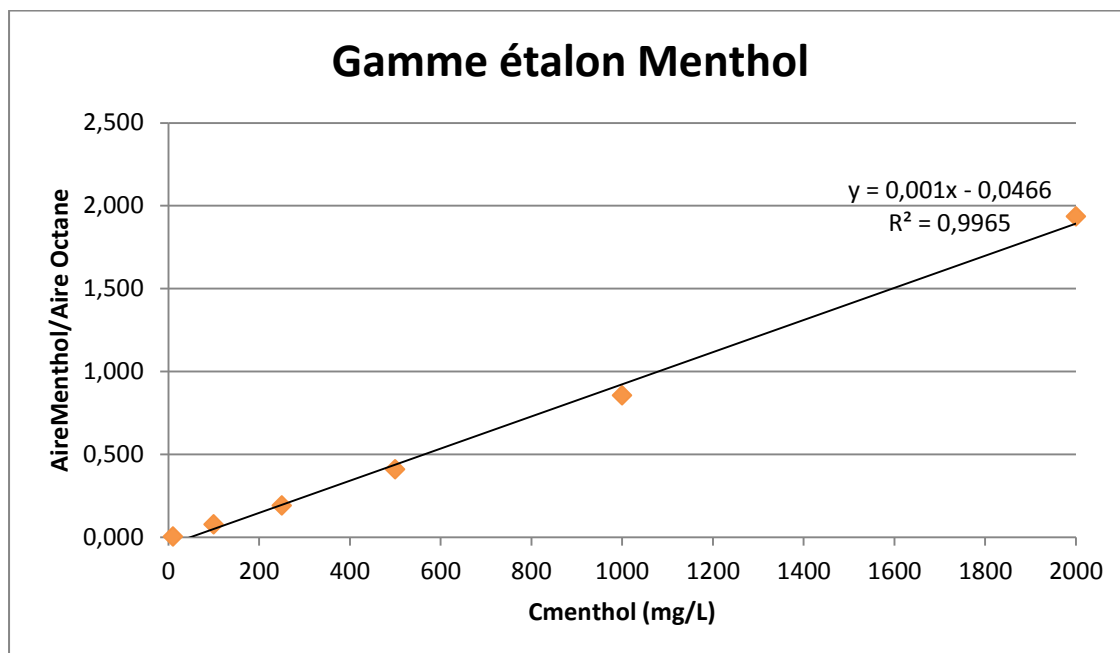


Figure 11 : Rapport aire menthol/aire octane en fonction de la concentration en menthol dans l'hexane

Les graphiques obtenus permettent ensuite de déduire la quantité de polluant désorbé à partir des concentrations :

$$C_{d\acute{e}cane} = \left\{ \left(\frac{Aire_{d\acute{e}cane}}{Aire_{octane}} \right) + 0,0474 \right\} \times \frac{1}{0,001}$$

$$C_{menthol} = \left\{ \left(\frac{Aire_{menthol}}{Aire_{octane}} \right) + 0,0466 \right\} \times \frac{1}{0,001}$$

Lors de chaque expérience, les solutions liquides en sortie des colonnes sont extraites avec un volume d'hexane (V) connu (40mL pour les mises en eau et 20mL pour les injections d'oxydant

et surfactant). Il est alors possible de calculer la quantité de polluant à l'aide des formules suivantes :

$$m_{d\acute{e}cane} = C_{d\acute{e}cane} \times V \text{ en g}$$

$$m_{menthol} = C_{menthol} \times V \text{ en g}$$

Il existe une incertitude due au volume d'hexane utilisé pour l'extraction (0,1 mL). Par ailleurs, l'incertitude sur les concentrations est quasiment nulle car l'appareil est étalonné avant chaque injection. Ainsi, l'erreur sur le calcul de la masse est ramenée à l'erreur sur le volume :

$$\Delta m_{d\acute{e}cane} = \Delta m_{menthol} = \frac{\Delta V}{V} = 0,005 \text{ g}$$

D. Traitements chimiques

1. Persulfate activé au Fer (II)

a) Préparation de la solution de persulfate

La solution injectée dans les colonnes est saturée en persulfate soit une concentration de 556 g/L. Concernant la quantité de Fer (II), le ratio Persulfate/Fer doit être de 20. Ce qui donne une concentration en Fer (II) de 27,8 g/L. Comme la solution est saturée, il faut attendre plusieurs heures avant que le persulfate soit complètement dissout sous agitation. Cependant, la solution doit être préparée seulement quelques heures avant le début de l'expérience car le fer est rapidement consommé.

b) Application du traitement

Le traitement dure 2 mois. Il consiste à injecter au moins un volume de pore ($V_{\text{pore}} = 49,5$ mL) par colonne pendant six heures dont quinze minutes d'injection suivies de quarante-cinq minutes de pause toutes les heures. A la fin de cette durée, le débit est stoppé pendant un mois afin de laisser l'oxydant agir. L'injection recommence le mois suivant selon les mêmes modalités. Entre les deux injections, le premier de solution est récupéré en sortie de colonne. Cette solution correspond à la première injection d'oxydant. Elle permet de mesurer la concentration résiduelle en persulfate par spectroscopie UV et donc d'estimer la quantité de persulfate consommé.

Lors de chaque administration d'oxydant, la solution en sortie est soigneusement conservée et subit une extraction à l'hexane. Une fois l'opération réalisée l'échantillon est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

c) Spectroscopie UV

(1) Principe

Une source polychromatique est placée face à un prisme qui décompose le rayonnement émis (Figure 12). Le diaphragme, constitué d'une fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur qui est alors quasi-monochromatique (I_0, λ). La solution contenue dans la cuve est irradiée par le rayonnement précédent puis le photodétecteur mesure l'intensité du rayonnement transmis après traversée de l'échantillon (I_t, λ). L'appareil utilisé calcule directement l'absorbance (A) à partir de la relation suivante : $A = \log(I_0, \lambda / I_t, \lambda)$ avec λ la longueur d'onde de l'onde émise en nm.

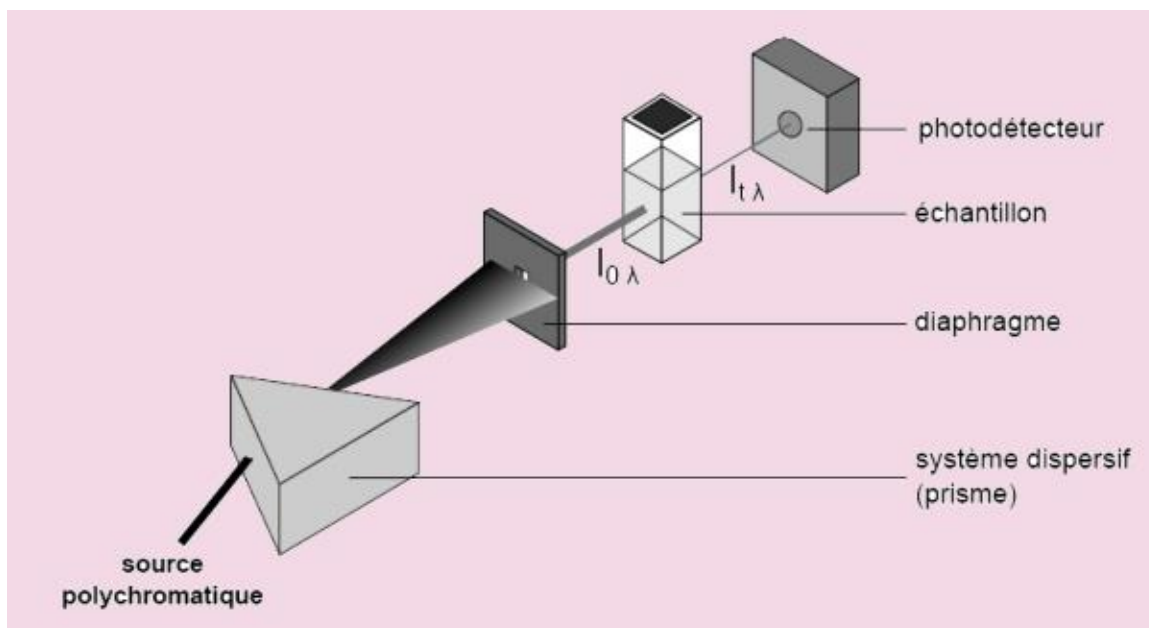


Figure 12 : Principe du fonctionnement de la spectroscopie UV (culturesciences.chimie.ens.fr)

(2) Gamme étalon

Plusieurs solutions de persulfate sont préparées avec des concentrations allant de 0,05 g/L à 20 g/L. Pour effectuer l'analyse par spectroscopie, les flacons sont préparés selon un protocole bien précis : 0,1 mL de solution ajouté à 0,9 mL d'eau distillée, 10 mL d'une solution d'acide (H_2SO_4) concentrée à 2,5 mol/L et 0,1 mL de fer(II) de concentré à 0,4 mol/L. Le mélange est ensuite laissé à agitation pendant 40 minutes. A la fin de ce temps, 0,2 mL de thiocyanate d'ammonium concentré à 0,6 mol/L sont ajoutés à la solution. Ce dernier permet de colorer l'échantillon qui peut alors être analysée par spectroscopie UV (Tableau 2).

Tableau 2 : Gamme étalon, UV

Concentration en Persulfate (mg/L)	Absorbance (nm)
50	0,057
100	0,078
500	0,244
1000	0,469
5000	2,39
10000	3,4
20000	7,45

Les données obtenues permettent de définir la concentration en persulfate, en sortie des colonnes, à partir de l'absorbance de la solution (Figure 13). Ainsi la quantité de persulfate consommée dans les colonnes peut être estimée.

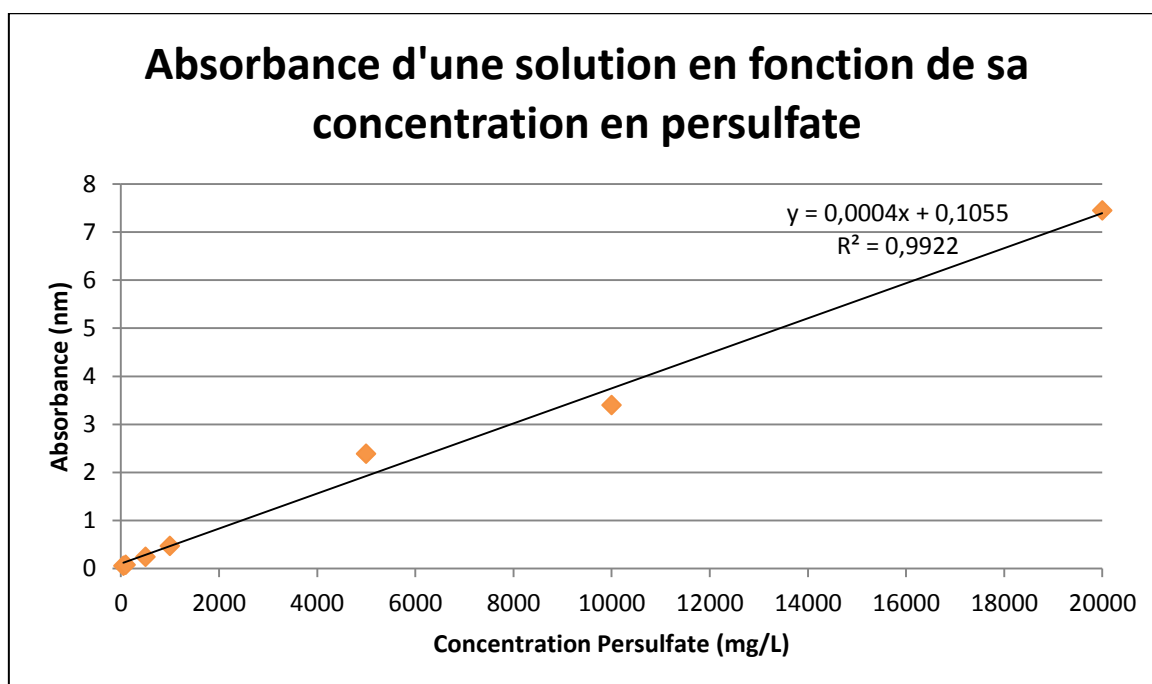


Figure 13 : Absorbance d'une solution en fonction de la concentration en persulfate

2. Fenton

a) Préparation de la solution

La concentration de la solution en Fenton est de 63 g/L. Le fer est ajouté de manière à avoir un ratio peroxyde d'hydrogène/fer égal à 20 soit une concentration de 3,15 g/L.

b) Application du traitement

Le traitement est établi sur 7 jours et chaque administration de produit dans les colonnes dure 15 minutes sur une heure. Le fer est injecté indépendamment du Fenton car la réaction de catalyse est très rapide. L'opération débute par 15 minutes d'injection de fer puis deux fois 15 minutes d'injection de fenton ce qui fait une durée de 3 heures. L'opération est ensuite répétée une deuxième fois.

La solution en sortie des colonnes est extraite à l'hexane puis analysée par chromatographie en phase gazeuse. Des sacs Tedlar sont également placés sur les colonnes afin de piéger les gaz produits par la réaction d'oxydation. Un volume de 500 μ L est récupéré à la seringue puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

3. Ozone

Le traitement des polluants organiques par l'ozone dure 7 jours. Le premier jour, l'ozone injecté entraîne une sortie de fluide. Ce dernier est récupéré à l'aide de seringues de 50mL connectées aux colonnes. Elles sont ensuite remplacées par des sacs Tedlar (Figure 14). Du premier au septième jour, l'ozone est administré dans le milieu à fort débit (environ 60mL/min) durant 15 minutes et piégé par les sacs Tedlar. Le contenu des seringues et des sacs est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse.

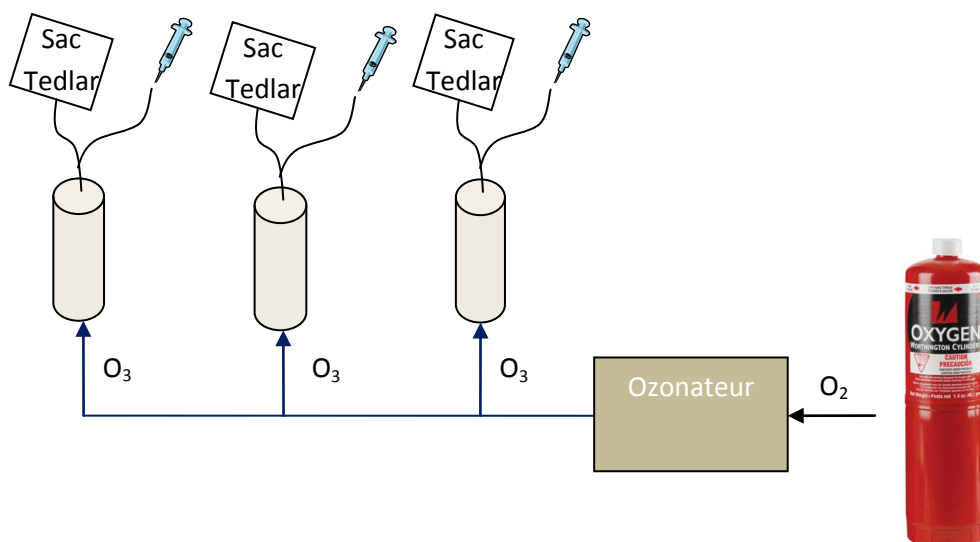


Figure 14 : Schéma fonctionnel du traitement des pollutions organiques par l'ozone

Le montage est placé sous une haute afin d'éviter les pertes d'ozones dans l'air ambiant.

4. Tensio-actif

a) Préparation de la solution

Les tensio-actifs utilisés sont les sucroesters. Dans le cas de cette expérience, la solution utilisée a une concentration de 1 g/L de soit de 10 CMC.

b) Application du traitement

Le traitement est réalisé sur un mois dont 20 jours d'injection et 10 jours d'arrêt du débit. Comme pour le traitement au persulfate, la solution est appliquée 15 minutes par heure pendant 6 heures consécutives.

Les solutions en sortie des colonnes sont extraites à l'hexane (2 mL d'éthanol peuvent être ajoutés pour améliorer la séparation des phases) puis analysées en chromatographie en phase gazeuse par injection liquide.

E. Traitements physiques

1. Désorption thermique

Ce procédé dure 7 jours durant lesquels 7 volumes de pore sont injectés dans chaque colonne. Comme pour l'expérience précédente, chaque injection dure 6 heures avec 15 minutes d'injection et 45 minutes de pause toutes les heures.

Les colonnes sont placées à l'étuve, à 70°C, durant toute la durée du traitement. En entrée, elles sont connectées à un sac Tedlar qui permet de récupérer les composés volatils. Ici, le traitement consiste à injecter de l'eau chaude (Figure 15). L'eau se réchauffe au contact des tuyaux d'injection placés directement dans l'étuve mais aussi au contact de la colonne qui est maintenue à une température de 70°C. L'eau injectée est récupérée en sortie des colonnes.

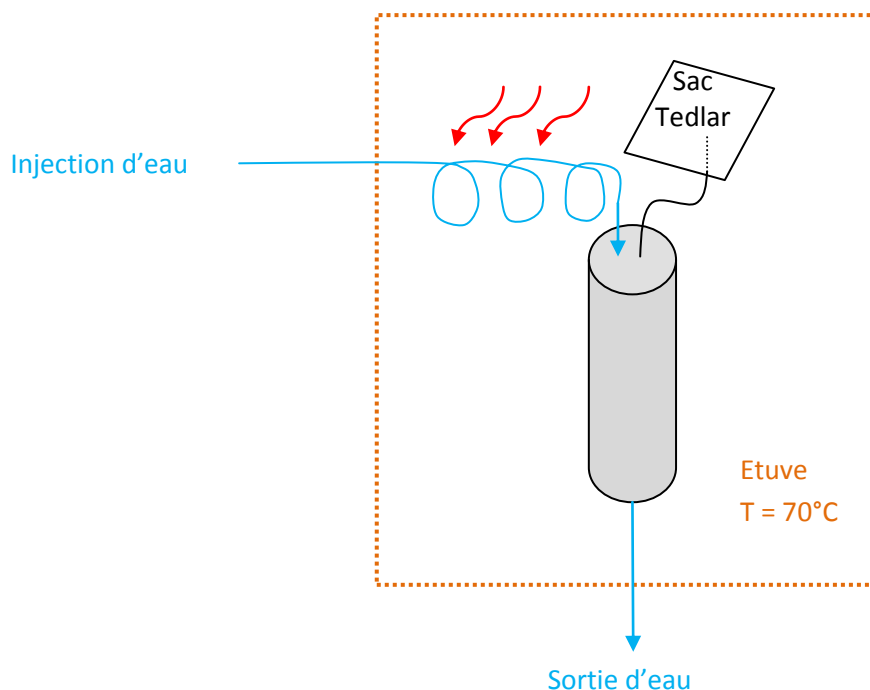


Figure 15 : Schéma expérimental du traitement thermique

2. Sparging

Dans le cas du sparging, le traitement dure 7 jours. L'air est envoyé dans les colonnes avec un débit de 1,6 mL/min jusqu'à l'injection d'un volume de pore.

En sortie des colonnes sont placés des sacs Tedlar et des seringues de 50 mL. Ces dernières servent à récupérer le fluide contenu dans le milieu poreux qui est déplacé par l'air. Le sac Tedlar, quant à lui, permet de récupérer l'air injecté et les éléments volatils déplacés (Figure 16).

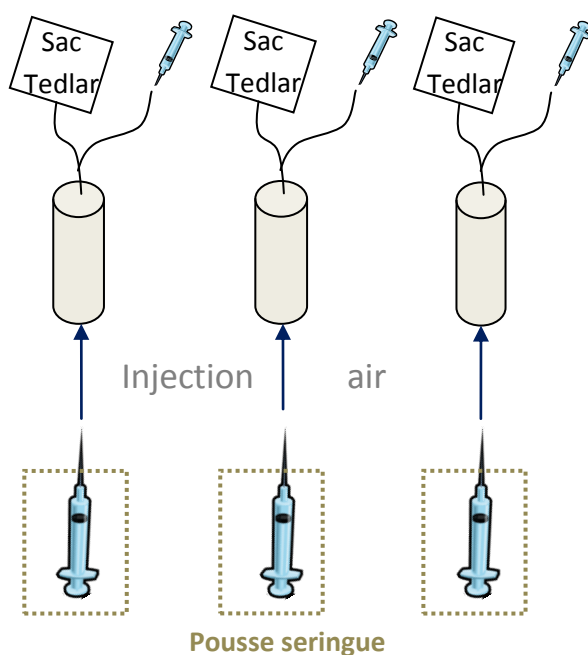


Figure 16 : Schéma fonctionnel du traitement par injection d'air

Le liquide récupéré dans les seringues est extrait à l'hexane puis analysé par chromatographie en phase gazeuse. De même, le gaz contenu dans les sacs est prélevé à l'aide de seringues de 500 μL puis injecté manuellement dans l'appareil d'analyse chromatographique.

F. Extraction finale des colonnes

Cette dernière extraction permet de récupérer les composants qui n'ont pas été dégradés pendant le traitement. Pour cela, le sable contenu dans une colonne est placé dans un bécher puis bien mélangé. La boîte à gant est utile pour limiter la volatilisation. Puis 5 g de sable sont mélangés à 20 mL d'hexane dans des flacons de 50 mL. Trois échantillons sont préparés à chaque fois. Ces derniers sont ensuite placés sur l'agitateur pendant 24h. Pour finir, des flacons GC liquide sont remplis avec le surnageant et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

IV. Résultats et discussions

A. Traitements chimiques

1. Persulfate

a) Débit et quantité d'oxydant injecté

Les débits mesurés lors de la mise en eau des colonnes permettent de donner les débits d'injection de l'oxydant dans chaque colonnes (Tableau 3).

Tableau 3 : Débit d'injection du persulfate pour chaque colonne

Colonne	m_{initiale} (g)	m_{finale} (g)	$m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}$ (g)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
P1	83,2	100	16,8	0,914	0,066
P2	83,6	99,6	16	0,871	0,067
P3	82,7	99,1	16,4	0,892	0,067

A l'aide des débits obtenus, il est possible de connaître le volume de solution injectée et la quantité de persulfate dans chaque colonne (Tableau 4). Le temps total (t) d'injection du persulfate est de 6 fois 15 minutes soit 90 minutes. De plus, la concentration de la solution (C) est de 0,556 g/mL. Le volume (V injecté) et la quantité de persulfate (quantité initiale qi) administrés sont alors calculés par les formules suivantes :

$$V_{\text{injecté}} = Q \times t \text{ en mL et } q_i = C \times V_{\text{injecté}} \text{ en g}$$

$$\Delta V_{\text{injecté}} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta t}{t} \text{ en mL}$$

$$\Delta q_i = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta V_{\text{injecté}}}{V_{\text{injecté}}} = \frac{\Delta m_{\text{persulfate}}}{m_{\text{persulfate}}} + \frac{\Delta V_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} + \frac{\Delta V_{\text{injecté}}}{V_{\text{injecté}}} \text{ en mL}$$

Avec $m_{\text{persulfate}} = 556 \text{ g}$ et $\Delta m_{\text{persulfate}} = 0,1 \text{ g}$, $V_{\text{solution}} = 1 \text{ L}$ et $\Delta V_{\text{solution}} = 0,3 \text{ mL}$, $t = 90 \text{ min}$ et $\Delta t = 2 \text{ min}$.

Tableau 4 : Calcul du volume et de la quantité de persulfate injecté par colonne

Colonnes	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)	V injecté (mL)	ΔV injecté (mL)	qi (g)	Δqi (g)
P1	0,91	6,63E-02	82,26	8,37E-02	45,74	1,50E-03
P2	0,87	6,69E-02	78,35	8,80E-02	43,56	1,60E-03
P3	0,89	6,66E-02	80,3	8,58E-02	44,65	1,55E-03

b) Analyse chromatographique

A l'aide des analyses par chromatographie, il est possible de déterminer les masses en décane et menthol en sortie des colonnes (m_{ds} et m_{ms}) lors des injections. Les masses de décane et menthol restant dans les colonnes à la fin du traitement (m_d et m_m) sont données en gramme par kilogramme de sable. De plus, les quantités de produit introduit par kilogramme de sable sont connues (m_{di} et m_{mi}). Il est alors possible de déterminer la quantité de produit consommé (m_{dc} et m_{mc}) et le rendement (R) dans chaque colonne. Ce dernier est calculé à l'aide de la formule suivante : $R = \frac{m_{mc}}{m_{mi}} \times 100 \text{ en \%}$.

Dans le cas du menthol, la masse récupérée en sortie des colonnes est très faible (Tableau 5). Par ailleurs, après extraction finale des colonnes, la quantité de menthol est inférieure à 1g par

kilogramme de sable. Ce produit a donc été fortement détruit par le persulfate. Le rendement est supérieur à 80% et s'approche de 100% pour la colonne P1.

Tableau 5 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au persulfate

Colonne	m_{ms} (g)	m_m (g)/kg de sable	m_{mi} (g)/kg de sable	m_{mc} (g)/kg de sable	R (%)
P1	$1,33^E-01$	$4,28^E-02$	5,88	5,71	97,07
P2	$1,05^E-01$	$1,00^E+00$	5,88	4,78	81,2
P3	$1,03^E-01$	$1,68^E-01$	5,88	5,61	95,4

La destruction du décane par le persulfate est moins efficace que sur le menthol. Cependant, le rendement peut atteindre 62% (Tableau 6). Ainsi, le persulfate attaque en priorité les composés légèrement solubles comme le menthol.

Tableau 6 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au persulfate

Colonne	m_{ds} (g)	m_d (g)/ kg de sable	m_{di} (g)/ kg de sable	m_{dc} (g)/kg de sable	R (%)
P1	$2,04E-03$	$1,83E+00$	4,82	2,99	61,97
P2	0	$2,59E+00$	4,82	2,23	46,30
P3	$1,93E-03$	$1,99E+00$	4,82	2,83	58,67

c) Mesures acoustiques

En premier lieu, les mesures acoustiques sont effectuées sur le traitement au persulfate après la première mise en eau.

Lors de ces mesures, aucun oxydant n'a été ajouté aux colonnes. Or après la première mise en eau, la saturation en décane/menthol devient quasiment nulle ou diminue de plus de la moitié suivant les colonnes (Tableau 7). Ces premiers résultats semblent incohérents.

Tableau 7 : Mesures acoustiques effectuées après la première mise en eau des colonnes P1, P2 et P3

Colonne	Δt (μs)	S (%)	v (m/s)
P1	32,6	0,72	4539,88
P2	32,5	0,54	4553,85
P3	33,6	2,51	4404,76

De plus, les données obtenues en chromatographie en phase gazeuse indiquent que la perte en décane (m_{ds}) et menthol (m_{ms}) est quasiment nulle. Il n'est donc pas possible que la saturation en polluant diminue autant après seulement une mise en eau et sans injection d'oxydant.

Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer l'échec de cette expérience. Dans un premier temps, l'échelle de colonne choisie peut être une explication. Le volume de pore et donc de fluide est faible par rapport au volume de matériau solide. De plus la saturation en polluant est relativement faible et difficilement détectable.

Dans un second temps, le modèle de colonne utilisé est en inox. Or ce matériau conduit facilement les ondes acoustiques et la mesure de temps faite peut majoritairement correspondre à ce dernier. En effet, la vitesse des ondes dans le fer est de l'ordre de 5000 m/s alors qu'elle est

de 2000 à 3000 m/s dans le sable et de 1500 m/s dans l'eau. En connaissant la longueur des colonnes (148 mm) et à partir des mesures de temps (Δt), les vitesses (v) des ondes obtenues dans les colonnes sont supérieures à 4400 m/s (Tableau 7). Ces calculs montrent que les valeurs relevées sont essentiellement dues au contenant et non au milieu d'étude.

Afin d'optimiser les manipulations en laboratoire, les mesures acoustiques n'ont pas été appliquées sur les expériences suivantes.

d) Etude de la cinétique de la dégradation du décane et du menthol par le persulfate

La solution de persulfate injectée est saturée à 100% (556 g/L). L'étude de la cinétique de celui-ci permet de déterminer à partir de quelle concentration le décane et le menthol sont significativement détruits. Pour cela, des concentrations différentes en persulfate sont introduites dans des flacons contenant la même quantité de décane et menthol et 20 mL d'hexane. Les batchs sont mis à agitation pendant 24h puis analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Ainsi, il est possible d'obtenir les quantités de décane et menthol détruits en fonction de la concentration en persulfate (Figure 17).

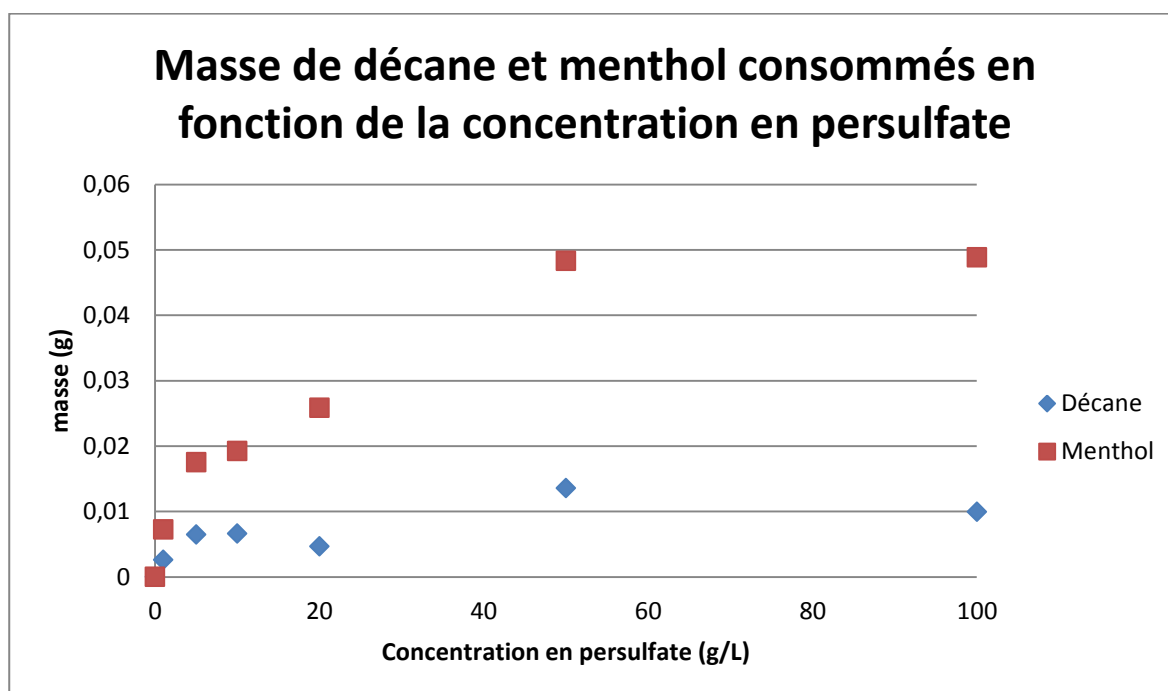


Figure 17 : Quantités de menthol et décane détruits en fonction de la concentration en persulfate

Comme observé dans les parties précédentes, le menthol est détruit plus facilement que le décane. Cependant, la destruction des deux produits est significative à partir de 20 g/L et quasiment complète, dans le cas du menthol, à partir de 50g/L. Par ailleurs, la destruction du décane semble stable à partir de 50 g/L.

De ce fait, l'injection d'une solution de persulfate de 50 g/L serait suffisante pour détruire la quasi-totalité du menthol et un maximum de décane dans les colonnes.

e) Quantité de persulfate consommé

La gamme étalon établie en spectroscopie UV permet de calculer la concentration finale (Cf) en persulfate dans chaque colonne (Tableau 8). La quantité de persulfate consommé (qc) peut alors être calculée. En effet, les concentrations obtenues permettent de calculer la quantité finale (qf) d'oxydant par la relation suivante :

$$q_f = C_f \times V_{\text{injecté}}$$

$$\Delta q_f = \frac{\Delta V_{\text{injecté}}}{V_{\text{injecté}}}$$

D'où la quantité de persulfate consommé : $q_c = q_i - q_f$ et $\Delta q_c = \Delta q_i - \Delta q_f$

Tableau 8 : Calcul de la quantité de persulfate consommé par colonne

Colonnes	Absorbance (nm)	Cf (g/mL)	qf (g)	qi (g)	qc (g)	Δqc (g)
P1	0,106	0,01793	1,47	45,74	44,26	2,514E-03
P2	0,106	0,01735	1,36	43,56	42,20	2,726E-03
P3	0,106	0,01518	1,22	44,65	43,43	2,616E-03

Cependant, l'étude de la cinétique du persulfate précédente montre que le menthol est complètement détruit pour des quantités en persulfate bien plus faibles. Ainsi, la masse de persulfate récupéré en sortie des colonnes devrait être beaucoup plus importante. Cette technique semble donc ne pas être significative et ne sera pas employée pour la deuxième injection de persulfate.

2. Fenton

a) Débit et quantité d'oxydant injecté

Les débits enregistrés lors de la mise en eau des colonnes permettent de calculer le volume d'oxydant injecté et sa quantité dans chaque colonne (Tableau 9).

Tableau 9 : Débits mesurés et quantité de Fenton injecté dans chaque colonne

Colonne	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)	V injecté (mL)	ΔV injecté (mL)	qi (g)	Δqi (g)
F1	0,724	0,069	304,1	0,112	19,16	2,26E-03
F2	0,691	0,07	290,2	0,118	18,28	2,29E-03
F3	0,658	0,071	276,4	0,125	17,41	2,34E-03

b) Analyse chromatographique

Lors des injections, les solutions en sortie ne contiennent pas de décane et l'extraction finale indique que celui-ci n'a pas été consommé par le fenton. Le menthol, quant à lui, présente une forte diminution. Concernant les solutions analysées en sortie de colonne, les quantités en menthol sont très faibles mais elles diminuent progressivement (Figure 18). Les différences entre les trois colonnes sont dues aux débits d'injection (Tableau 9). De plus, il n'y a pas de résultat sur la sixième injection car l'extraction a échoué.

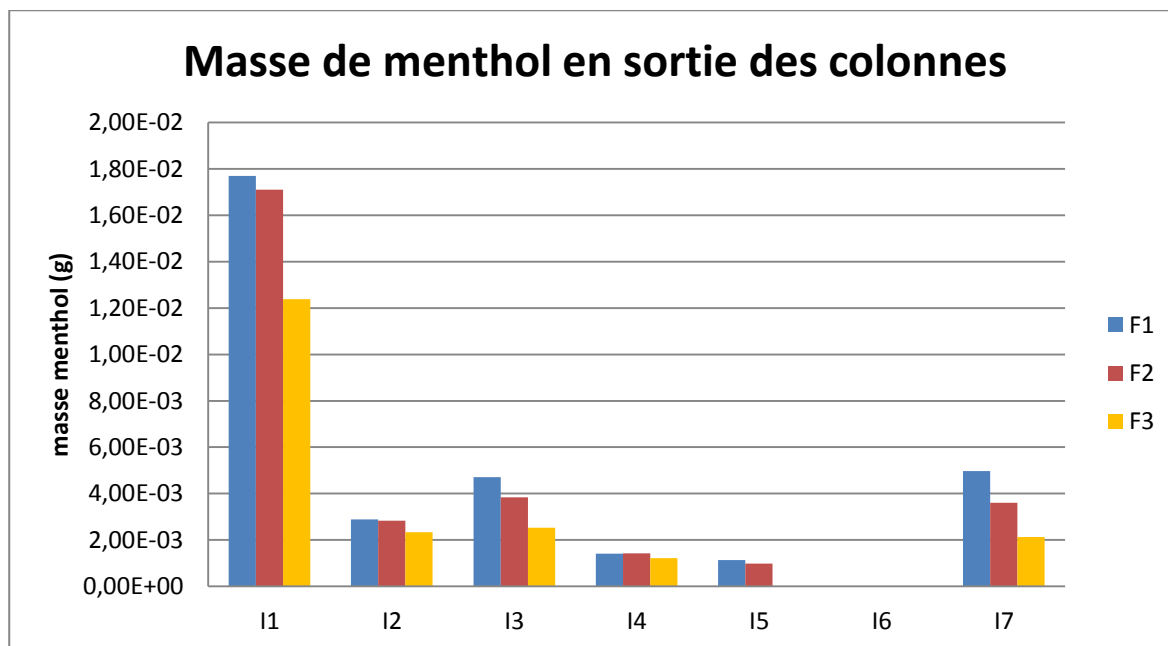


Figure 18 : Masse de menthol récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de Fenton (I1 à I18)

L'extraction finale des colonnes montre que la masse de menthol restante est faible (Tableau 10). La diminution observée précédemment peut alors s'expliquer par une basse concentration en menthol et donc une solubilité de moins en moins forte. Ainsi le menthol est détruit par le fenton et le rendement moyen s'élève à 90%.

Tableau 10 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au Fenton

Colonne	m_{ms} (g)	m_m (g)/ kg de sable	m_{mi} (g)/ kg de sable	m_{mc} (g)/kg de sable	R (%)
F1	3,28E-02	0,471	5,63	5,13	91,05
F2	2,98E-02	0,629	5,63	4,97	88,30
F3	2,06E-02	0,397	5,63	5,22	92,58

Pour conclure, le fenton est très efficace sur le menthol mais ne détruit pas le décane. Il est alors utile de l'employer dans le cas de composés légers.

3. Ozone

a) Débit et quantité d'oxydant injecté

Le débit d'injection est fort, autour de 60 mL/min, car l'ozone se dégrade rapidement. Or la quantité d'ozone injectée ne dépend pas du débit mais de la quantité d'ozone produite par l'ozonateur (Op) en gramme par minute (Tableau 11).

Tableau 11 : Débit et quantité d'ozone injectée par colonne

Colonne	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)	Op g/min	qi (g)	Δqi (g)
O1	55,00	0,07	0,03	3,24	0,03
O2	61,67	0,07	0,03	3,41	0,03
O3	70,00	0,07	0,02	2,55	0,04

b) Analyse chromatographique

Le gaz récupéré dans les sacs Tedlar en sortir de colonne est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Aucune trace de menthol et décane sont observées. Les quantités de menthol et décane détruits sont alors données lors de l'extraction finale.

Dans le cas du menthol, le rendement est de l'ordre de 70% (Tableau 12) alors qu'il est d'environ 49% pour le décane (Tableau 13). Comme pour le fenton et le persulfate, l'oxydant attaque plus facilement les composés légèrement solubles.

Tableau 12 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par injection d'ozone

Colonne	m_m (g)/ kg de sable	m_{mi} (g)/ kg de sable	m_{mc} (g)/kg de sable	R (%)
O1	1,56	5,88	4,32	73,53
O2	2,16	5,88	3,72	63,28
O3	1,76	5,88	4,12	70,05

Tableau 13 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par injection d'ozone

Colonne	m_d (g)/ kg de sable	m_{di} (g)/ kg de sable	m_{dc} (g)/kg de sable	R (%)
O1	2,43	4,82	2,39	49,65
O2	2,50	4,82	2,32	48,12
O3	2,44	4,82	2,38	49,28

Par ailleurs, les analyses chromatographiques révèlent la présence d'un nouveau composé dans les colonnes. En effet, un pic est observé à « 5 minutes » juste avant celui du menthol (Figure 19). La proximité entre ce nouveau pic et celui du menthol laisse penser que c'est un sous-produit du menthol. Il peut résulter de la perte d'une ou plusieurs fonctions alcools.

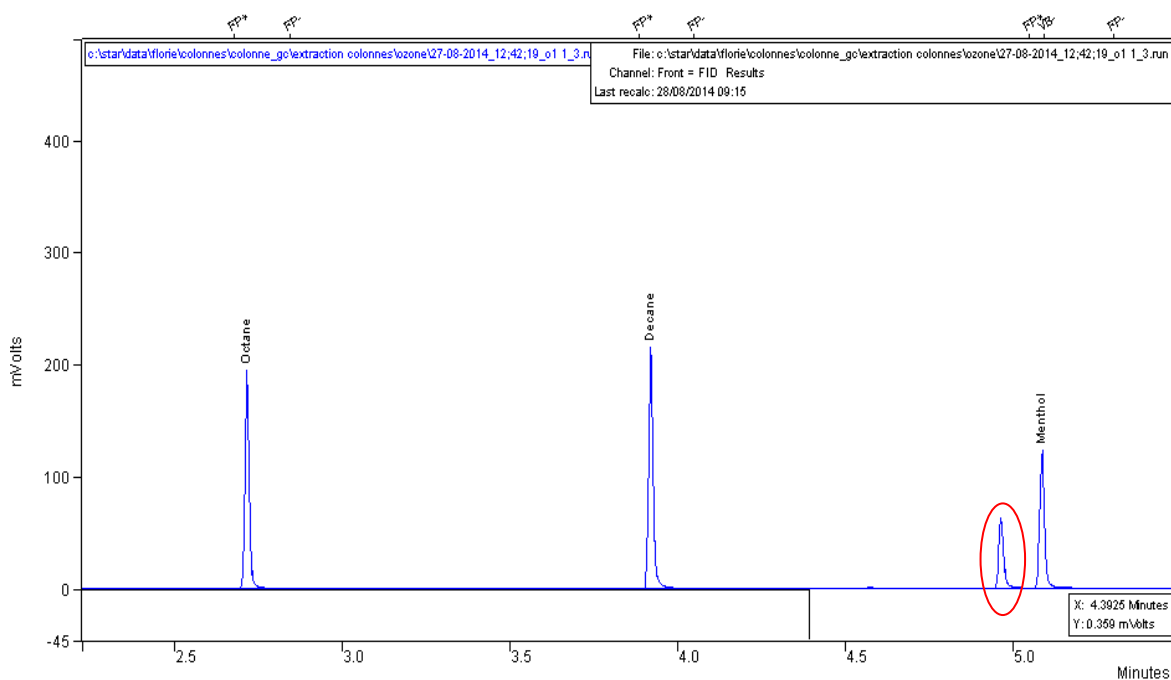


Figure 19 : Chromatogramme, apparition d'un nouveau composé par traitement à l'ozone

4. Tensio-actif

a) Débits et quantité de sucroester injecté par colonne

Les débits enregistrés lors de la mise en eau des colonnes permettent de calculer le volume d'oxydant injecté et sa quantité dans chaque colonne (Tableau 14).

Tableau 14 : Débits mesurés et masse de tensio-actif injecté

Colonne	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)	V injecté (mL)	ΔV injecté (mL)	qi (g)	Δqi (g)
TA1	0,803	0,058	1301,4	0,089	1,30	1,96E-03
TA2	0,753	0,059	1220,4	0,095	1,22	1,96E-03
TA3	0,680	0,060	1101,6	0,105	1,10	1,98E-03

b) Analyse chromatographique

La quantité de décane désorbé est globalement constante mais reste faible (Figure 20). Après l'extraction finale, la quantité de décane est élevée et le rendement obtenu est faible (Tableau 15). Dans le cas de la colonne TA3, le rendement est plus élevé. Or pour la même colonne et dans le cas du menthol, cette différence de rendement avec les deux autres colonnes n'existe pas. Ainsi, elle peut être due à une répartition non homogène du décane dans la colonne.

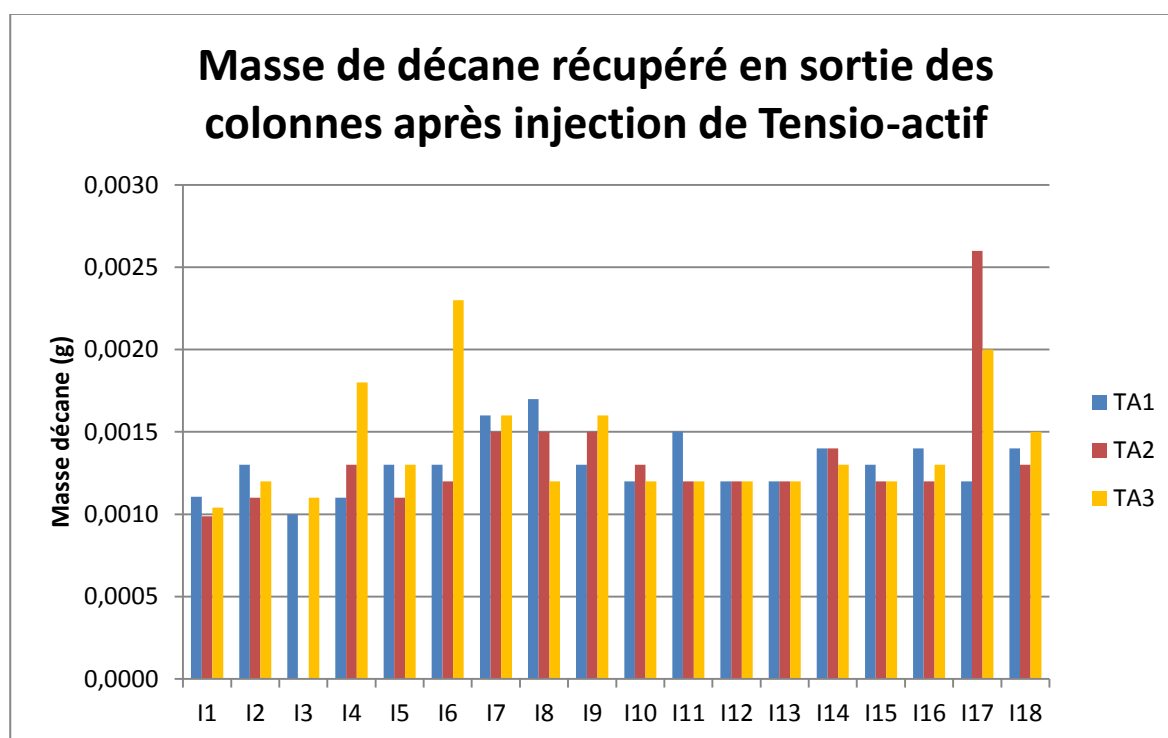


Figure 20 : Masse de décane récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de tensio-actif (I1 à I18)

Tableau 15 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au tensio-actif

Colonne	m_{ds} (g)	m_d (g)/ kg de sable	md_i (g)/ kg de sable	m_{dc} (g)/kg de sable	R (%)
TA1	2,31E-02	3,30	4,62	1,30	28,05
TA2	2,27E-02	3,24	4,62	1,36	29,37
TA3	2,52E-02	2,53	4,62	2,06	44,64

Par ailleurs, d'après les résultats, la quantité de décane consommé est de 1,3 g à 2 g par kilogramme de sable soit de 0,29 g à 0,46 g sur chaque colonne. Or la masse de décane récupérée en sortie des colonnes (Tableau 15) est inférieure à ces quantités. Le même problème est observé dans le cas du menthol (Tableau 16). D'après les calculs, la masse de menthol récupéré en sortie devrait être supérieure à 1,21 g. Or les quantités récupérées sont de l'ordre de 0,0877 g à 0,151 g.

Tableau 16 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement au tensio-actif

Colonne	m_{ms} (g)	m_m (g)/ kg de sable	m_{mi} (g)/ kg de sable	m_{mc} (g)/kg de sable	R (%)
TA1	8,77E-02	0,150	5,63	5,39	95,77
TA2	1,51E-01	0,177	5,63	5,31	94,19
TA3	2,72E-01	0,247	5,63	5,11	90,78

Ce phénomène pourrait être dû à un problème dans l'extraction des solutions. Le protocole d'extraction par l'hexane n'est donc pas applicable aux tensio-actifs.

Cependant, la masse de menthol récupéré en sortie des colonnes décroît au fil des injections (Figure 21). Cela montre que le menthol est de moins en moins disponible dans les colonnes et que sa concentration diminue. En effet, le rendement de la réaction est supérieur à 90%.

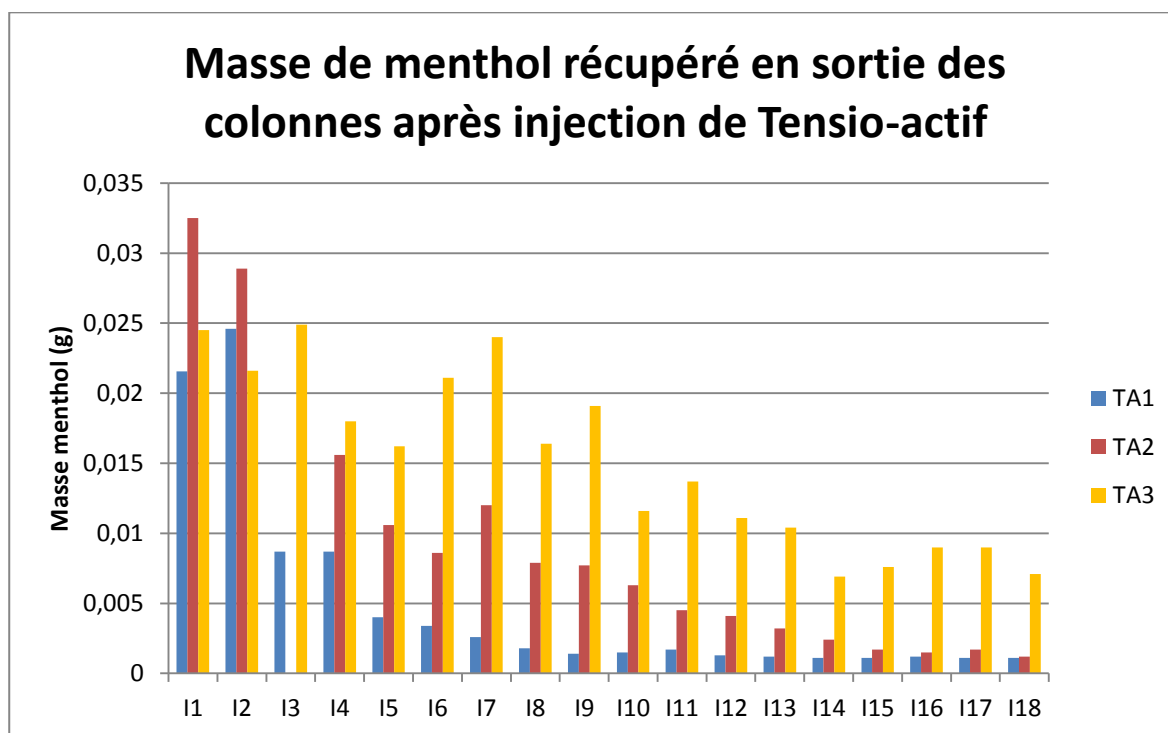


Figure 21 : Masse de menthol récupéré en solution en sortie de colonne après chaque injection de tensio-actif

Pour conclure, le piégeage des composés organiques par les sucroesters est plus efficace sur les produits légers et plus solubles tels que le menthol.

B. Traitements physiques

1. Traitement thermique

a) Débits et volume d'eau chaude injecté

Les débits enregistrés lors de la mise en eau des colonnes permettent de calculer le volume d'eau chaude injectée sur les 7 jours de traitement (Tableau 17).

Tableau 17 : Débits mesurés et volume d'eau injecté

Colonne	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)	V injecté (mL)	ΔV injecté (mL)
T1	0,69	0,064	434,7	1,05E-01
T2	0,59	0,067	371,7	1,25E-01
T3	0,655	0,065	412,65	1,11E-01

b) Analyse chromatographique

Après chaque injection d'eau chaude, les solutions ne présentent aucune trace de décane. Or les résultats indiquent qu'une partie du décane a été consommée (Tableau 18). De plus, le point d'ébullition du décane n'est obtenu qu'à partir de 175°C or les colonnes sont placées dans une étuve entre 70°C et 90°C. Une augmentation de pression dans les colonnes pourrait entraîner une diminution du point d'ébullition et une libération du décane sous forme gazeuse. Or les sacs Tedlar ne contiennent aucun gaz. Il est possible qu'il y ait un problème d'étanchéité sur les colonnes.

Tableau 18 : Masse de décane consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement thermique

Colonne	m_{ds} (g)	m_d (g)/ kg de sable	md_i (g)/ kg de sable	m_{dc} (g)/kg de sable	R (%)
T1	0	2,52	4,82	2,30	47,7
T2	0	3,40	4,82	1,43	29,6
T3	0	3,53	4,82	1,29	26,8

Concernant le menthol, les quantités obtenues en sortie de colonne ne sont pas significatives (Figure 22) et sont globalement constantes. Comme pour le décane, il n'y a aucun gaz dans les sacs Tedlar. Or les résultats indiquent qu'il y a une légère perte de menthol (Tableau 19). Ici aussi, le point d'ébullition se trouve bien au-dessus des 100°C (plus de 200°C). La perte de menthol peut alors également être diminuée par une augmentation de pression dans les colonnes.

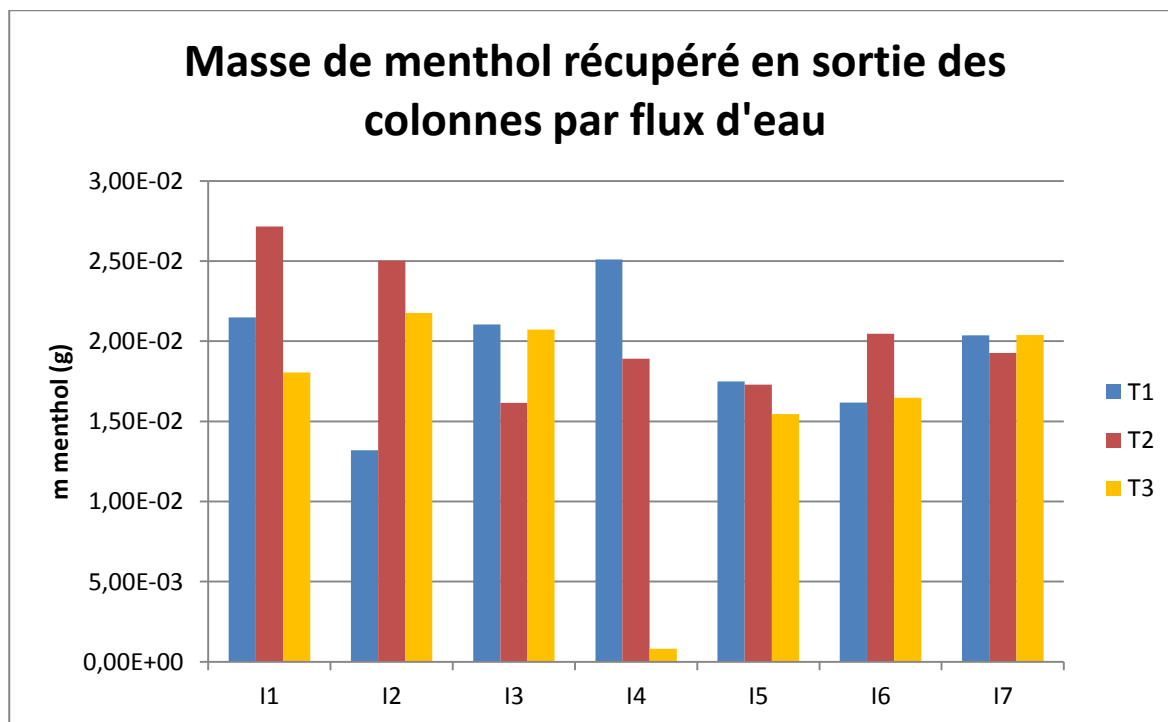


Figure 22 : Masse de menthol récupéré en sortie de chaque colonne lors des injections d'eau chaude (de I1 à I7)

Tableau 19 : Masse de menthol consommé et rendement sur l'élimination du produit par traitement thermique

Colonne	m_{ms} (g)	m_m (g)/ kg de sable	m_{mi} (g)/ kg de sable	m_{mc} (g)/kg de sable	R (%)
T1	1,89E-01	4,11	5,88	1,59	27,0
T2	1,83E-01	5,36	5,88	0,34	5,7
T3	1,59E-01	5,08	5,88	0,64	10,9

En résumé, cette expérience n'est pas concluante par les températures d'ébullition du décane et du menthol ne sont pas atteintes. Il n'est donc pas possible d'obtenir une phase gazeuse dans les sacs Tedlars. De plus, si la température dépasse 100°C l'eau injectée est sous forme de vapeur or ce n'est pas le but de l'expérience. Cette méthode serait plus efficace dans le cas des BTEX qui ont des températures d'ébullition plus faibles (de 80°C à 130°C).

Pour s'adapter au décane et au menthol, il faudrait laisser les colonnes à l'étuve à plus de 200°C pendant 7 jours. Or il existe des limites physiques telle que la résistance des matériaux à la température ou encore l'applicabilité de cette méthode sur le terrain.

2. Sparging

Cette expérience est en cours de réalisation et les résultats seront présentés lors de la soutenance orale.

V. Comparaison des différentes techniques de traitement des composés organiques en milieu poreux

Les différentes expériences effectuées permettent de confronter les méthodes de dépollution étudiées. Une colonne témoin est utilisée pour observer le taux d'élimination des produits (Figure 23) et les rendements en menthol (Rm) et décane (Rd).

Dans le cas de la désorption thermique, il a été montré précédemment que la température appliquée aux colonnes n'est pas suffisante pour atteindre le décane et le menthol d'où sa faible activité sur ces produits (Figure 23).

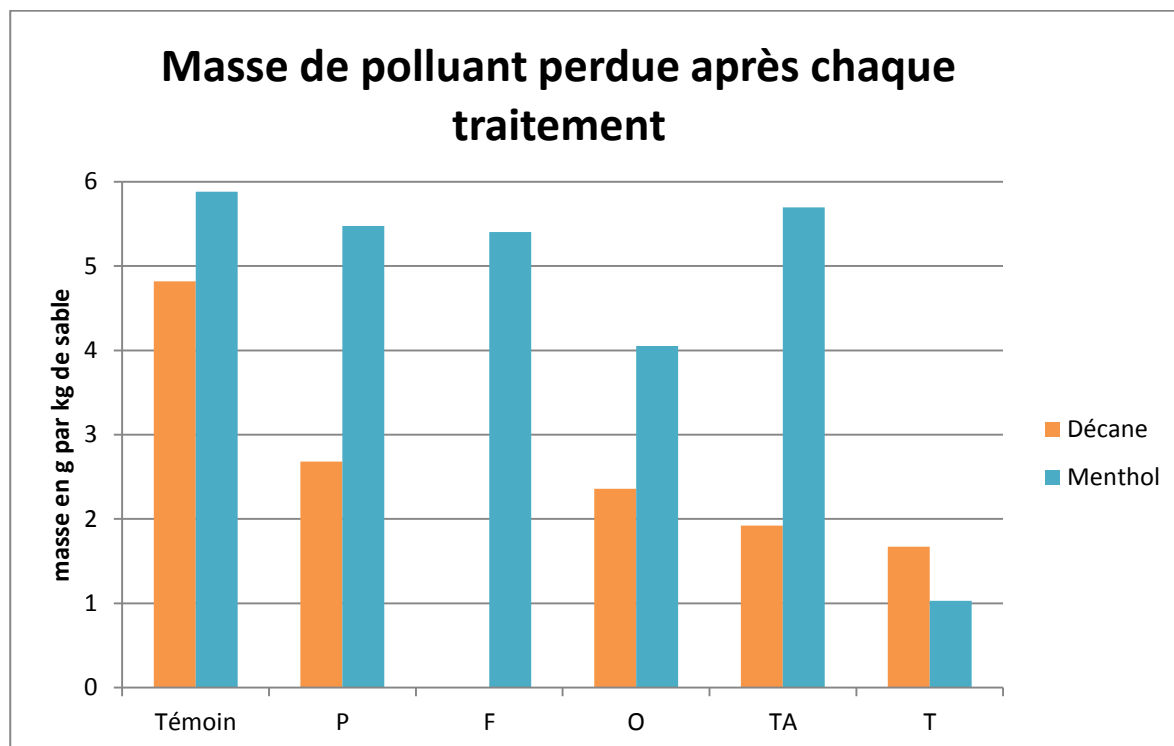


Figure 23 : Masse de polluant perdue après traitement au persulfate (P), au fenton (F), à l'ozone (O), solubilisation par tensioactif (TA) et désorption thermique (T)

Les oxydants ainsi que le tensioactif sont très efficaces sur le menthol avec des rendements allant de 69% à 94% (Tableau 20). L'ozone a le plus faible taux d'élimination. Il peut être dû à sa durée de vie très faible et donc un temps de contact moins long avec le polluant. Le fenton, le persulfate et les tensio-actifs ont un rendement supérieur à 90%. Leur utilisation est alors intéressante pour la réhabilitation de sols pollués avec des composés volatils et semi-volatils.

Tableau 20 : Comparaison des différentes techniques de dépollution des sols étudiées

Traitement	Temps de traitement	Quantité injectée	Rm (%)	Rd (%)
Persulfate	2 mois-2 injections	44,65 g	91,22	55,65
Fenton	7 jours-7 injections	18,28 g	90,64	0
Ozone	7 jours-7 injections	3,07 g	68,95	49,02
Tensio-actif	18 jours-18 injections	1,21 g	93,58	34,02
Thermique	7 jours-7 injections	406 mL d'eau chaude	14,53	34,7

Dans le cas du décane, le traitement au fenton est le moins efficace car aucune perte de produit n'est observée. Le rendement va de 34% pour les surfactants à 55% pour le persulfate (Tableau 20). Ici, le persulfate semble alors être le procédé le plus efficace.

En observant les résultats sur les deux produits et en comparant tous les rendements, le traitement au persulfate s'avère être le plus réactif. Cependant, il est nécessaire de nuancer ces observations en fonction du temps de traitement, de la quantité de produit injecté et du coût de l'opération.

La désorption thermique est un traitement très coûteux car il demande beaucoup d'énergie. Il peut être intéressant dans le cas des BTEX mais semble inefficace sur les composés à longue chaîne carbonée.

Concernant les oxydants, l'ozone est beaucoup plus chère que le persulfate et le fenton et possède un rendement plus faible (Tableau 21). Il est intéressant d'utiliser le fenton uniquement pour les composés légers. Par ailleurs, les quantités de persulfate injectées sont importantes. Cependant il a été montré que des quantités beaucoup plus faibles permettent d'obtenir le même rendement.

Tableau 21 : Coût de la dépollution d'un sol par ISCO

Traitement	Coût estimé (€/tonne de sol)
Persulfate	2000 à 3000
Fenton	1500 à 2000
Ozone	6000

Enfin, le tensioactif est aussi efficace que le persulfate sur le décane et le menthol. Cependant, c'est un agent moussant qui peut entraîner une diminution de la porosité. Le persulfate est alors préférable dans le cas d'une porosité faible même si son temps d'action est plus long.

Pour conclure, la comparaison de ces différents procédés de dépollution montre que l'injection de persulfate est la méthode la plus efficace. Elle est peu coûteuse et nécessite de faibles quantités d'oxydant.

Cependant, les expériences sont menées sur un milieu sableux qui présente alors des conditions de dépollution optimales. Dans le cas d'un sol argileux, le rendement serait probablement plus faible et un traitement thermique ou par injection d'ozone serait préférable.

Conclusion et perspectives

Les techniques de dépollution des sols sont de plus en plus employées mais sont souvent controversées. Elles possèdent des avantages certains accompagnés de nombreuses contraintes. De ce fait, la démarche décrite dans cette étude permet de comparer les procédés de dépollution physiques et chimiques suivants:

- L'oxydation chimique in situ (ISCO)
- La solubilisation des polluants par l'utilisation de surfactant
- La désorption thermique
- Le sparging

La procédure consiste à mettre en place un système de colonne en inox contenant le même milieu soumis aux différents traitements. Les colonnes sont remplies de sable fin saturé et polluées avec des quantités de décane et menthol identiques. L'utilisation d'un milieu constant permet alors une confrontation entre les méthodes d'oxydation, de solubilisation (surfactant) et désorption (thermique).

Les résultats d'analyse donnent les rendements de chaque opération. Cependant d'autres paramètres entrent en compte tels que la durée du traitement et/ou la quantité de produit injecté auxquels est lié le coût du traitement. Après discussion, l'injection de persulfate semble être la méthode la plus efficace et la moins coûteuse.

Cependant le sol étudié est sableux, il est donc, par ses propriétés, plus facile à dépolluer. En effet, l'injection d'oxydant est fortement influencée par la perméabilité du sol. En présence d'un substrat argileux, le rendement lié au persulfate serait probablement moins élevé. Dans ce cas, l'injection d'ozone ou la désorption thermique seraient plus adaptées.

Pour vérifier cette supposition, il serait intéressant d'appliquer cette étude sur des milieux plus ou moins argileux, en gardant le même modèle de colonne, la même saturation en polluant et les mêmes techniques de dépollution. Ainsi, selon la composition du sol (teneur en sable et teneur en argiles), les méthodes les plus adaptées pourraient être identifiées.

De même, la présence de matière organique influence fortement le rendement des procédés de dépollution. Des expériences identiques pourraient être menées sur des milieux contenant plus ou moins de matière organique.

Bibliographie

➤ Articles

P.P. Falciglia, M.G. Giusta, F.G.A. Vagliasindi, Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 392-400.

A. Gol, M. Trapido, N. Kulik, M. R. T. Palmroth and T. Tuhkanen, Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil, *Sciences and Engineering* 28 (2006) 37-46.

C.M. Kao, C.Y. Chen, S.C. Chen, H.Y. Chien, Y.L. Chen, Application of in situ biosparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation, *Chemosphere* 70(2008) 1492-1499.

Razika Khalladi, Ouassila Benhabiles, Fatiha Bentahar, Naji Moulai-Mostefa, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1179-1184.

Cheryl Kluck and Gopal Achari, Chemical oxidation techniques for in situ remediation of hydrocarbon impacted soils.

Sung-Ho Kong, Richard J. Watts and Jin-Ho Choi, Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide, *Chemosphere* 37 (1998) 1473-1482.

Byung-Tae Lee, Kyoung-Woong Kim, Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 1165-1170.

Minhee Lee, Hyunmin Kang, Wonhong Do, Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site, *Water research* 39 (2005) 139-146.

Juliana Piña, Jerónimo Merino, Albberto F. Errazu, Verónica Bucalà, Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature, *Journal of Hazardous Materials* B94 (2002) 273-290.

Y. Seol, H. Zhang and F.W. Schwartz, A review on In-Situ Chemical Oxidation and Heterogeneity.

Brent E. Sleep, Paul D. Mc Clude, Removal of volatile and semivolatile organic contamination from soil by air and steam flushing, *Journal of Contaminant Hydrology* 50 (2001) 21-40.

Kanwartej S. Sra and Neil R. Thomson, In Situ Chemical Oxidation of Gasoline Compounds Using Persulfate, *Remediation technologie symposium*, 2008

Kanwartej S. Sra, Neil R. Thomson, Jim F. Barker, Persulfate injection into a gasoline source zone, *Journal of Contaminant Hydrology* 150 (2013) 35-44.

T.T. Tsai, C.M. Kao, Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 466-472.

M. Usman, P. Faure, K. Hanna, M. Abdelmoula, C. Ruby, Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like remediation and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination, *Fuel* 96 (2012) 270-276.

Richard J. Watts, Samuel E. Dilly, Evaluation of iron catalysts for Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils, *Journal Hazardous Materials* 51 (1996) 209-224.

Richard J. Watts, Daniel R. Haller, Alexander P. Jones, Amy L. Teel, A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions, *Journal of Hazardous Materials* B76 (2000) 73-89.

Chia-Hsien Yen, Ku-Fan Chen, Chih-Ming Kao, Shu-Hao Liang, Ting-YU Chen, Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 2097-2102.

Do-Yun Yu, Namgoo Kang, Wookeum Bae, M. Katherine Banks, Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel, *Chemosphere* 66 (2007) 799-807.

➤ Rapports

S. Colombano, A. Saada, V. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, S. Beranger, D. Hube, C. Blanc, C. Zornig et I. Girardeau, Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, juin 2010.

N. Dueso, F. Cadere, Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances, 2006.

S. Touzé, I. Ignatiadis, A. Saada, État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ, décembre 2005.

➤ Thèse

Vanina FLOTRON, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles, mai 2004.

➤ Sites web

Coefficient de partage : www.uved.univ-nantes.fr

Principe de la spectroscopie UV : www.culturesciences.chimie.ens.fr

Principe de la chromatographie en phase gazeuse : www.futura-sciences.com

www.brgm.fr

www.ademe.fr

	Permanganate de potassium ou de sodium	Fenton (Peroxyde d'hydrogène)	Ozone	Persulfate
Mécanisme réactionnel	Transfert d'électrons	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres
Cinétique	Rapide	Très rapide	Très rapide	Rapide
Conditions pH optimales	Basique - acide	Acide	Acide	Basique
Sous-produits				
Polluants récalcitrants	MnO ₂ Acide trichloracétique, chloroforme, PCBs	H ₂ O, O ₂ , ion ferrique CHCl ₃ , pesticides	O ₂ Acide trichloracétique tétrachlorure, CHCl ₃ , pesticides, PCBs	Sulfate PCBs
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> Plus stable ⇒ plus de chance de dégrader les polluants non touchés lors de la phase d'injection. Large gamme de pH Beaucoup de retour d'expérience 	<ul style="list-style-type: none"> Beaucoup de retour d'expérience 	<ul style="list-style-type: none"> Production de O₂, stimule l'activité biologique et aide à la volatilisation des polluants Facilité d'application dans la zone non saturée 	<ul style="list-style-type: none"> Moins d'interaction avec la matière organique Stable Peut être combiné avec le permanganate
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> Production de MnO₂ dans le sol ⇒ perte de perméabilité Trace en métaux dans le produit industriel 	<ul style="list-style-type: none"> Non efficace dans des environnements alcalins Peu stable ⇒ difficulté de mise en place Peu stable ⇒ problème de sécurité Emissions gazeuses en surface 	<ul style="list-style-type: none"> Peu stable ⇒ difficulté de mise en place Peu stable ⇒ problème de sécurité Emissions gazeuses en surface 	<ul style="list-style-type: none"> Localement conditions fortement acides Peu de retour d'expérience
Catalyseurs		Ions ferreux		Ions ferreux, H ₂ O ₂ , température élevée

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques du fenton, du persulfate et de l'ozone (S. Touzé, I. Ignatiadis, A. Saada, État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ)

MI 31 (N°0)

Fiche Technique Type

Composition chimique type

SiO ₂	97,7	%
Fe ₂ O ₃	0,022	%
Al ₂ O ₃	1,325	%
TiO ₂	0,029	%
CaO	0,008	%
K ₂ O	0,715	%

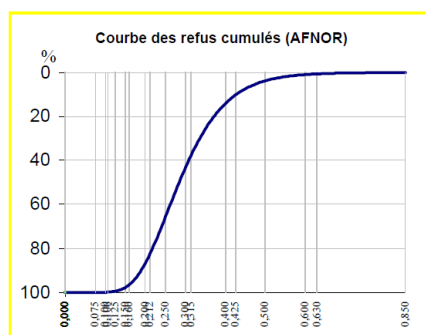
Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	#7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,6
perte au feu (à 1000°C)	0,13%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750°C
T.E.N.	0,19 mm
C.U.	1,62

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

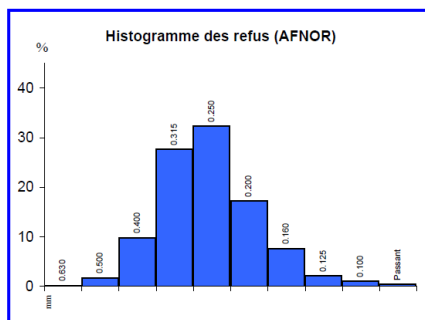
(% en masse - Valeurs indicatives)

TAMISAGE AFNOR



ouverture des mailles mm	refus cumulés %
> 0,630 mm	0,2
> 0,500 mm	1,9
> 0,400 mm	11,7
> 0,315 mm	39,3
> 0,250 mm	71,6
> 0,200 mm	88,8
> 0,160 mm	96,4
> 0,125 mm	98,5
> 0,100 mm	99,6
Passant	100

Classe µm	refus par tamis %
#VALEUR!	0,2
0,630-0,500 mm	1,7
0,500-0,400 mm	9,8
0,400-0,315 mm	27,6
0,315-0,250 mm	32,3
0,250-0,200 mm	17,2
0,200-0,160 mm	7,6
0,160-0,125 mm	2,1
0,125-0,100 mm	1,1
< 0,000 mm	0,4

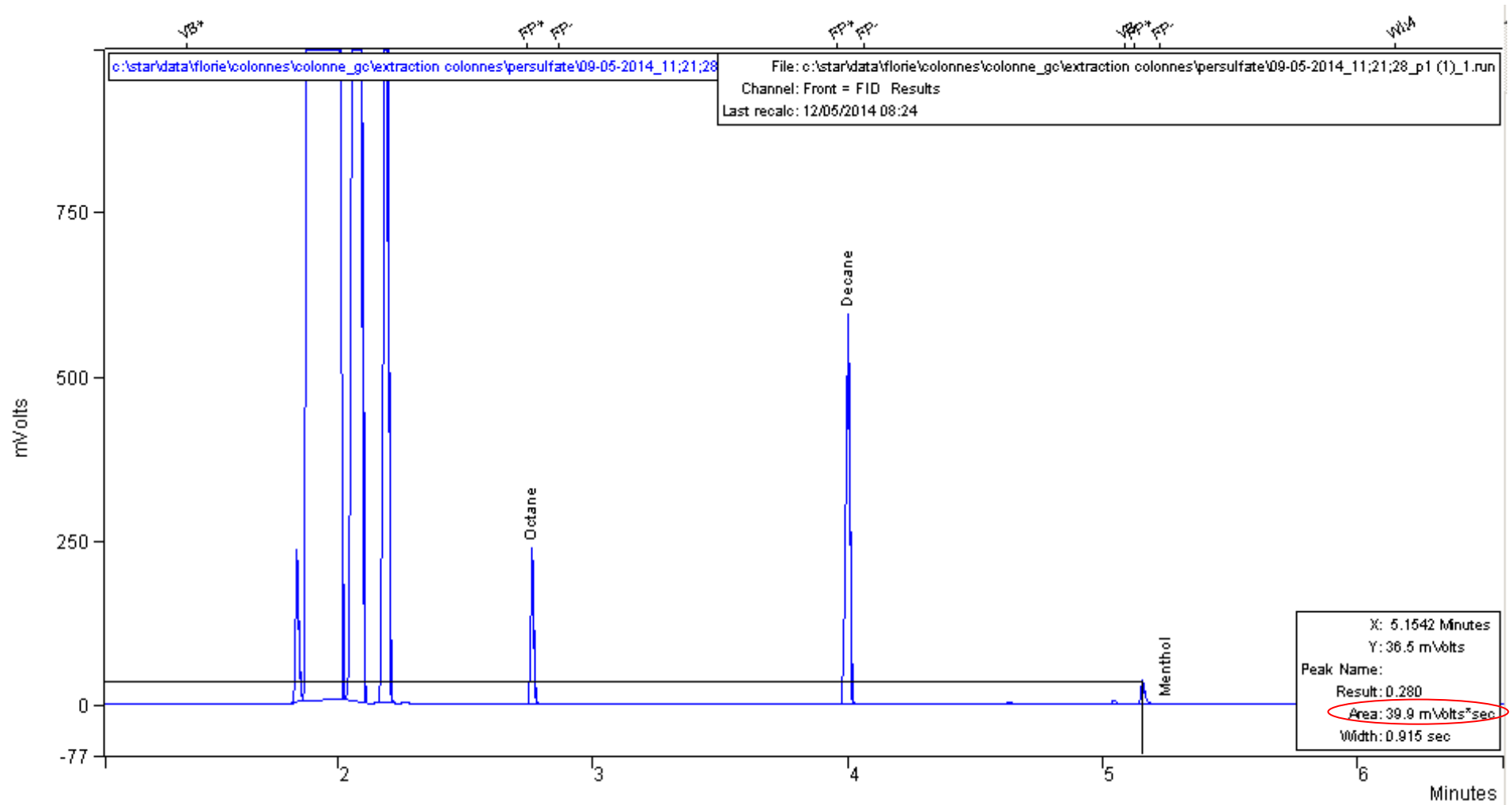


CENTRE DE PRODUCTION DE MIOS
112 route du Barp
33380 MIOS
Tel : +33 (0)5 57 71 10 07 Fax : +33 (0)5 57 71 81 56

SIÈGE SOCIAL ET DIRECTION COMMERCIALE
141 Avenue de CLICHY 75848 PARIS Cedex 17
Tel : +33 (0)1 53 76 82 00 Fax : +33 (0)1 42 25 32 23
site web : www.Sibelco.fr

Ref.: 2011-1

Annexe 2 : Caractéristiques du sable MI 31 utilisé dans cette étude



Annexe 3 : Graphique obtenu par analyse en chromatographie en phase gazeuse d'un échantillon liquide

C_{décane} (mg/L)	Aire Octane			Aire Décane			Aire Décane/Aire Octane			Moyenne	Ecart-Type	Coefficient Répétabilité
10	167	139	136	0,262	0,187	0,199	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	7,664
100	158	134	143	12,2	9,91	10,8	0,077	0,074	0,076	0,076	0,002	2,158
250	172	146	152	34,7	30,1	31,5	0,202	0,206	0,207	0,205	0,003	1,420
500	148	156	143	64,1	68,5	62,1	0,433	0,439	0,434	0,435	0,003	0,730
1000	150	146	152	134	134	139	0,893	0,918	0,914	0,909	0,013	1,461
2000	169	146	146	346	296	298	2,047	2,027	2,041	2,039	0,010	0,500
C_{menthol} (mg/L)	Aire Octane			Aire Menthol			Aire Menthol/Aire Octane			Moyenne	Ecart-Type	Coefficient Répétabilité
10	167	139	136	0,438	0,347	0,325	0,003	0,002	0,002	0,003	0,000	4,661
100	158	134	143	12	9,95	10,7	0,076	0,074	0,075	0,075	0,001	1,150
250	172	146	152	32,4	27,8	29	0,188	0,190	0,191	0,190	0,001	0,685
500	148	156	143	61	63,5	57,6	0,412	0,407	0,403	0,407	0,005	1,151
1000	150	146	152	128	125	130	0,853	0,856	0,855	0,855	0,001	0,169
2000	169	146	146	330	281	281	1,953	1,925	1,925	1,934	0,016	0,836

Annexe 4 : Résultats de l'analyse chromatographique pour les gammes étalon décane/hexane et menthol/hexane

ANNEXE 3.7c

Article

Compared efficiencies of oxidation, sparging, surfactant and thermal treatment on hydrocarbons in NAPL at the column scale

A soumettre à

Groundwater Monitoring and Remediation

Compared efficiencies of oxidation, sparging, surfactant and thermal treatment on hydrocarbons in NAPL at the column scale.

F. Jousse, O. Atteia, P. Hohener, G. Cohen

Introduction

Pollution of soil and groundwater by hydrocarbons is recognized as a worldwide problem and a health danger due to drinking water and vapor intrusion into buildings issues. Diesel fuel is commonly used for transportation on roads and railways, resulting in frequent spills to soil and groundwater. Diesel fuel is a complex mixture, composed of about 40 % n-alkanes, 40 % of iso- and cycloalkanes and about 20 % of aromatic hydrocarbons [1]. Among these compounds, aromatics have the highest solubilities in water and affect water quality most negatively, even with a low molar fraction in the oil phase. At contaminated sites the leakage often results in the presence of a lens of L-NAPL floating above the water table. The first treatment action is often to pump the oil phase when it is thick enough. However at the end of this treatment period there is always a residual phase, with NAPL saturation that is often around 20 to 30 % but can reach 50 % in the saturated zone . This residual NAPL phase leads to dissolved concentrations that are higher than legal values at most sites, thus requiring further treatment.

There are presently numerous techniques used at contaminated sites to treat these residual NAPL phases. Sparging and In Situ Chemical Oxidation (ISCO) are among the most used techniques while surfactant injection and thermal treatment are less common but their use has increased recently . Biodegradation is often present and can be enhanced, however it is often applied on the plume rather than in the source zone, and it can lead to long treatment times . In this paper we are interested in techniques that lead to a relatively rapid treatment of residual source zone and thus focus on the 4 first techniques and not on biodegradation.

To efficiently treat this kind of contamination numerous factors are important. Batch studies allow to investigate several factors like the overall reaction rates or types of reaction that may occur. However the presence of a porous medium may modify the efficiency of the treatment techniques. This is why it is common to test treatment techniques through column experiments. In columns the effect of the porous medium is present but the hydraulic conductivity is homogeneous and thus the effect of preferential flow does not interact with porous scale processes. Although column results will not be applicable directly to field scale, it will be rare to reach higher treatment efficiencies at a heterogeneous site rather than in columns. The optimization of the treatment process through column studies is thus an important prerequisite to reach efficient treatment at the field scale.

Despite the potential high gain of column experiments, less articles are devoted to this type of study rather than batch tests, which are faster and easier to realize. The most studied technique in columns is surfactant injection. Most of the tests were done on chlorinated solvents where very high increase in solubility can be reached . In some studies a removal of 99 % of the pollutant was reached , while for others a removal of only 40 to 60 % was reached, without any clear explanation of these differences.

Concerning sparging, several studies were done on 2D vertical laboratory pilots but much less on columns. The objective of 2D pilots was to explore the preferential pathways of the gas, which significantly reduces the treatment efficiency. At the column scale this effect has also been clearly demonstrated through Xray scanning and has been modeled successfully through a semi-empirical approach including a frequency of air tubes. It is however still not possible to predict the sparging efficiency in porous media that are not coarse sand and for a given air flow rate.

A high efficiency of BTEX removal by chemical oxidation was shown through batch experiments [2,3]. In column, removal rate of PAH by Fenton or persulfate is quite low (Lemaire). Fenton's reagent is an efficient oxidant in batches [2] but also in columns polluted by Diesel [6]. The main problem of Fenton injection on the field is the mixture explosion potential. Therefore developments were done to use pulse injection or to use peroxide alone. Permanganate is widely used for chlorinated solvents but is not efficient on benzene, so it is not retained in this study. Persulfate has been used more recently. It has the advantage of being stable for several days or weeks in the medium and can thus easily reach places far away from the injection area. Ozone has been used only at few contaminated sites, but has been studied at the column scale.

Very few studies reported the use of thermal remediation in columns, but high removal rate were reported on the field.

This quick literature review revealed that almost no study compared several techniques on columns and that most of the results were on chlorinated solvents while BTEX remain an important challenge at several sites. Direct comparison of remediation techniques on the same soil and the same contamination is quite important because literature experiments were done on different conditions and the extrapolation to other conditions is difficult. This is thus the major objective of this study. The second objective, is, using the experimental results, to determine the physical and chemical factors that may limit the efficiency of the investigated treatment techniques in homogeneous porous medium.

As it was impossible to compare four techniques with several types of soil and pollutants, some choices were done. Firstly, we wanted to investigate intermediate conditions where a successful treatment was possible but difficult to realize. This is why we chose a sand with an average permeability of 10^{-4} m/s. The experimental conditions were chosen in order to have water velocities close to field conditions which led to some long term experiments. Secondly, if the technique was not sensitive to the nature of the contaminant in a group of substances, the least toxic substance was chosen. Thirdly, for some experiments we tried some pollutants that might be difficult to treat with the given technique, in order to determine the point where the efficiency will decrease.

Materials and methods

Stainless steel columns used in the experiments had a diameter of 3.9 cm, effective length of 11.2 cm and a pore volume (PV) of 49.5 mL. Each column was filled with sand (MI 31, Sibelco, France) of 10^{-4} m/s hydraulic conductivity or with the same sand mixed with clay

(Kaolinite ? Sibelco) with permeability equal to 10^{-5} and 10^{-6} m/s for mixtures containing respectively 10 and 20% of clays (in mass??)

Three different mixtures of contaminants were used: (i) a mixture of decane ($C_{10}H_{22}$, Fisher, France) and menthol ($C_{10}H_{20}O$, Fisher, France) 1:1 (v) or (ii) a mixture of benzene (C_6H_6 , Baker, France), toluene (C_7H_8 , 98% Fisher, France), and o-xylene (C_8H_{10} , 98 % Fisher, France) 1:1:1 (v) or (iii) a mixture of n-decane ($C_{10}H_{22}$, Fisher, France) and toluene (C_7H_8 , 98% Fisher, France) 1:1 (v). The pollutants mixtures saturation was equal to 6 % of the porosity. The physical and chemical properties of these pollutants are described in Table 1. The mixtures were chosen to present different physical properties in order to assess the potential limiting factors. Sand, water, and pollutants were mixed in a beaker to obtain a homogeneous mixture. For volatile products the mixing was achieved at 4 °C and as rapidly as possible to avoid volatilization. Contaminated sand was placed into the column and was tightly packed in order to obtain the same porosity in each column. In these experiments, six treatments were applied and three columns were used for each experiment (Table 2).

Table 1: Selected properties of the used pollutants

Compounds	Molecular weight (g/Mol)	Boiling Point (°C)	Water solubility at 20°C (g/L)	Vapor Pressure at 20°C (Pa)	Henry constant at 25°C (Pa.m ³ /mol)
Benzene	78,11	80,1	1,830	10 032	558
Toluene	92,14	110,6	0,515	2922	673
O-xylene	106,17	138,3	0,175	663	758
Decane	142,28	174,1	No soluble	126,48	
D-L-Menthol	156,27	216	0,508	8,5 at 25°C	

Oxidants and surfactants were injected in a liquid form with a peristaltic pump at ratio given in Table 2. All experiments were conducted in triplicate, in three different columns.

For persulfate injection two frequencies were used : 1/week (during four weeks) and 1/month (duing two months). During the inactive time, the injected pore volume of persulfate simply stayed in the column at room temperature.

For all experiments using Fenton, 2 PV of Fenton solution were injected at a rate of 1 mL/min, each day during 7 days. During the first experiment the H_2O_2 and iron sulfate solutions were injected in three periods of one hour: 15 min H_2O_2 , 15 min iron and 30 min without injection. In the second set of experiments, the injected volumes are the same, except that the slot lasted 3 min each and were separated by 9 min of waiting, with an injection rate of 1.25 mL/min to reach the same total injection time of 3 h per day (Figure 1).

Figure 1: schemes of the Fenton pulsed injection

Ozone was injected using an ozone generator with a fixed rate of ozone production calibrated at ???. This resulted in the injection of 130 PV of air and 10.5g of ozone in the 7 days of the experiment.

For surfactant, for each set of experiments 40 PV of a Tween 80 solution at 150 mg/L (~10 CMC) were injected at a rate of 2 PV per day. The solution was injected during 6 h each day in sequences of 15 min of flow each hour.

Air injection for sparging was realized with a syringe pump and for ozone the ozone-air mixture was directly injected with the ozone generator. Air injection was realized at a continuous low flow rate of 1 mL/min for a total of 2 PV (98 mL) per day. The overall treatment lasted 7 days for each type of columns. Air was recovered with Tedlar bags.

For thermal treatment the columns were kept in an oven with a Tedlar bag at the outlet (at room temperature).

Table 2: Treatments applied to the columns

Category	Type	Contaminant mixture	Name	Concentrations of agent	Volume	Frequency of injections
Oxidation	activated persulfate	Decane/menthol	OPS1	[Na ₂ S ₂ O ₈] = 550 g/L	8 PV*	1/week
			OPS2	[FeSO ₄ ²⁻] = 27,8 g/L	4 PV	1/month
Oxidation	Fenton long slots	Decane/menthol	OF1	[H ₂ O ₂] = 63 g/L	14 PV	2 PV/day
	Fenton short slots	Decane/menthol	OF2	[FeSO ₄ ²⁻] = 3,15 g/L		
Oxidation	Ozone	Decane/menthol	OO1	10,5 g	130 PV	continuous
		BTX	OO2			
Surfactant flushing	Tween 80	Decane/menthol	Su1	10 CMC	40 PV	2 PV/day
		Decane/toluene	Su2			
Sparging	Air	Decane/menthol	Sp1		14 PV	2 PV/day
		BTX	Sp2			
Thermal treatment	sand	Decane/menthol	Th1			
	sand	BTX	Th2			
	Sand + 10% clay	BTX	Th3			
	Sand + 20% clay	BTX	Th4			

The recovery of contaminants in surfactant solutions collected at the columns outlet was done by first adding 2 mL of methanol into the solution to destabilize the contaminant-surfactant bond. Then decane was added for the contaminant extraction. The yield of this extraction procedure was equal to ??? % +- .

The remaining mass of pollutants was analyzed from sand extraction after treatment. For this purpose three aliquots of 20 g of soil were sampled in each column, placed in 75 mL of methanol and shaken during 24 h. A volume of 2 mL of the supernatant were then sampled for analysis.

The extracts analysis was done by the injection of 1 µL of pooled extracted liquid into a gas chromatograph (CP 3800, VARIAN, France). This GC is equipped with a flame ionization detector and a capillary column (Rxi-5silMS, 30m, 0.25 µm, RESTEK, USA). Volatil Organic

Compounds were analyzed on the same device in Head Space mode. Before the injection of 500 μL from the sample gas phase The sample was shaken and heated at 40 $^{\circ}\text{C}$ during XX min before the injection of 500 μL of the sample gas phase(split ratio).

Control columns were realized with the same procedure, and were directly dismantled to analyze the pollutant content. These controls showed recovering yield between 99 and 101 % with 5 % error (as standard deviation divided by the mean)

Results and discussion

Oxidation

Numerous papers were published on oxidation experiments in batch, but much less in columns. Most of the column studies used persulfate and peroxide, activated or not. There also exist studies which investigated the effect of permanganate on chlorinated solvents, but permanganate is not a good choice for hydrocarbons as it cannot degrade benzene, which is often the contaminant showing the highest risk. Some studies used percarbonate, but the present literature on columns is not sufficient to draw conclusions.

Persulfate Activated by Fe(II)

The first experiments were realized with activated persulfate with an injection on one PV per week, leading to a total of 4 PV injected (PS1). These experiments revealed a removal close to 10 % for the decane and 95 % for the menthol gathered in the NAPL phase. The same study was realized with one injection per month with the same concentrations of persulfate and thus only 2 PV (PS2). In that case, the removal of decane was close to 55 % and menthol also reached a removal of 95 % of the initial amount (Table 3).

Fenton reactant

As Fenton is highly reactive, it is often generated in the porous medium. In our experiment slots of H_2O_2 were followed by injection of the iron solution (see Table 2 for concentrations). The experiments realized with long slots of 15 min between the injection of iron sulfate solution and hydrogen peroxide (OF1) did not remove any decane and lead to a removal of 83 % of the initial menthol (Table 3). The experiments done with a short slot of 3 min (OF2) removed 44 % of decane and more than 90 % of the initial menthol.

Efficiency comparison

In a first approach we analysed our oxidation tests with several factors and it appeared that the most important was solubility. Indeed, in Figure 2, a clear relationship between the removal efficiency and the solubility of the used products is depicted. This result seemed to be independent of the oxidant used. This can be explained by the fact that we used contaminants as NAPL and therefore the dissolution of the NAPL phase can be a limiting factor of the oxidant efficiency. This limitation may occur because the experimental conditions in batch experiments gave an efficiency higher than 90% (see Supporting Info). Thus in the column experiments there were no limitation on the reaction kinetics, amount

of NOD or other factors. Therefore it seems that in a homogeneous flow and non limiting kinetics, with contaminants in a NAPL source, the solubility of the contaminant is the limiting factor of the oxidation process.

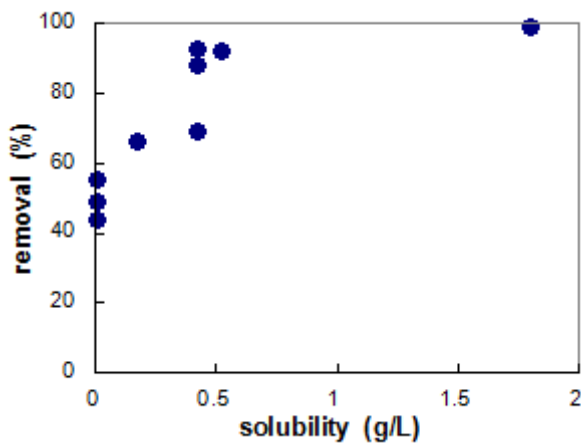


Figure 2 : removal efficiency for oxidation compared to the solubility of the substance

The same approach was attempted using literature data on columns experiments but the correlation did not exist. In Figure 3 several column experiments, including ours, are compared by differentiating the type of oxidants. This figure tend to show that there is no clear efficiency pattern. The effect of the solubility may be masked by two other elements : it is not clear if the tested conditions did not include any limitation by kinetics, and several experiments were not done on NAPL sources. The only group where enough experiments were provided was PAH which have a very low solubility (between 0 and 40 mg/L). For this group the removal efficiency can reach values higher than 80% for ozone. Although ozone seem to be more efficient for this group of contaminant, it is not the case for other groups of contaminants. Therefore it seem that the solubility effect is not applicable in a general way but only for soluble compounds in a NAPL phase.

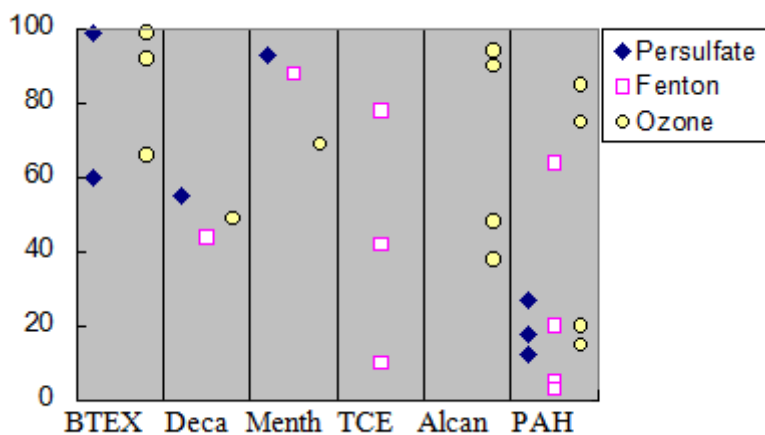


Figure 3 : Efficiencies of oxidation differentiated by type of contaminant and oxidant. The results of this study concern BTEX, Decane (Deca) and menthol (Menth), our data points for BTEX concern only ozone injection.

Surfactants

The major effect of surfactants is to largely enhance the solubility of an organic substance, and therefore to enhance the dissolution of the NAPL phase. There is however no theoretical way to determine the value of the solubility of one substance in presence of a surfactant; these values must be determined experimentally. The measured water solubility of menthol was equal to 450 mg/L at 20°C and in presence of the surfactant, the solubility of this pollutant was also close to 450 mg/L. The same test realized on toluene showed a high solubilization of this surfactant as the measured solubility rose from 530 mg/L at 20°C in water to 1250 mg/L in the presence of surfactant.

The overall recovery of menthol was equal to 30 %, while the one of toluene was close to 95 % (Table 3).

The transient recovery of the contaminants at the columns outlet is shown in Figure 4. The concentrations of menthol were almost stable during the whole recovery at a value close to 400 mg/L while the solubility is equal to 450 mg/L. For toluene the concentration was close to 1500 mg/L during the first eight days, with a peak at 4 g/L which may be due to some mobilization of toluene as a NAPL, then the values decrease and remain around 600 mg/L. By contrast and as could be expected based on the solubility, the recovery of decane was very low.

At first, it is interesting to notice that after the day 11, the concentrations were very stable, although for toluene the removal was already high. There was no decrease in removal rate after that date, which suggests that by continuing the washing all the soluble compounds (toluene and menthol) could be removed. These data also show that the concentrations in solution were higher than the theoretical values calculated using Raoult's law from the values measured on the compound alone in presence of surfactant. Although ... et al. showed that the Raoult's law may apply in presence of surfactant, it does not seem to be the case in our experiments, the measured concentrations being close to the one of the pure product.

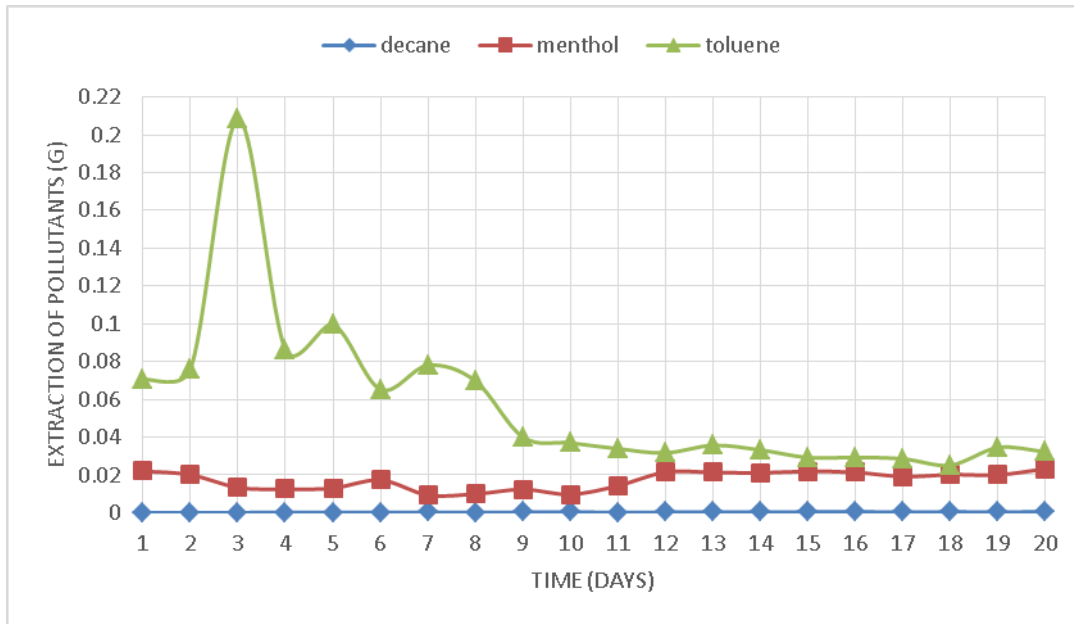
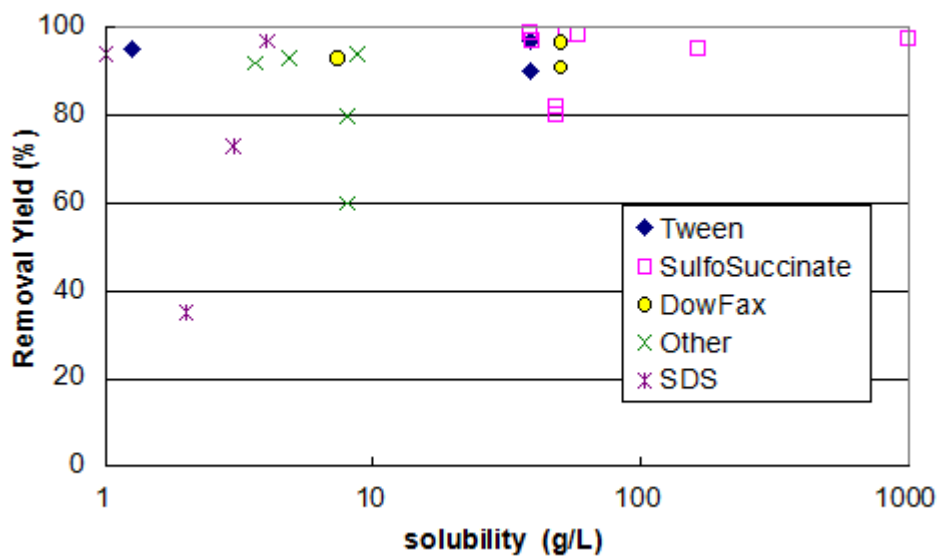


Figure 4: Temporal recovery of contaminants at the outlet of the columns during the Tween 80 surfactant injection at 2PV/day



shows the removal yield as a function of the solubility of the pollutant in the surfactant solution, including our results and literature data (data in SI). Generally speaking, the trend shows that for solubilities in surfactant lower than 10 g/L, the yield decreases below 90 %, but there is no clear correlation. Below this value some high yield exist, particularly when using Tween 80, other surfactant showing variable removal yields. Therefore the effect of the type of surfactant seems to be more important than the solubility of the pollutant. The effects of Darcy velocity or grain size were also tested but these did not show clear trends. This figure also shows that the results of the present study fall among the best yield in available literature. This may be due to the use of a low Darcy velocity and Tween 80 as a surfactant that led to a concentration at the outlet of the column almost equal to the pollutant solubility in Tween 80.

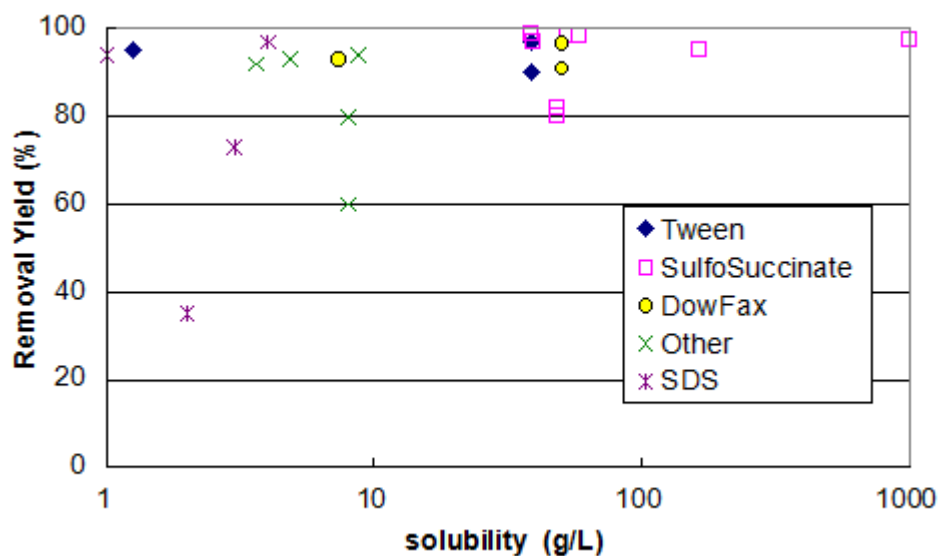


Figure 5: Removal yields compared to the solubility of the pollutant in the considered surfactant (data given in SI).

Table 3: Removal yields for all treatments applied on columns (Std is the standard deviation of the experiments on three different columns)

	Decane		Menthol		Benzene		Toluene		O-xylene	
	yield (%)	Std	yield (%)	Std	yield (%)	Std	yield (%)	Std	yield (%)	Std
Activated Persulfate PS1 (1/week)	10	8,2	93	1,3						
Activated Persulfate PS2 (1/month)	55	6,3	93	6,6						
Fenton's Reagent Long slot (OF1)	0	0	83	10,8						
Fenton's reagent Short slot (OF2)	44	4,4	88	2,8						
Surfactant flushing	8	0	33	1,9			95	2,3		
Sparging (Sp1,2)	59	3,8	53	2,7	90	2,8	94	1,7	62	4,5
Ozone injection (OO1,2)	49	0,6	69	3,8	99	1,1	92,5	3,5	66	3,4
Thermal treatment in sand (Th1,2)	35	8,7	14	8,6	100	0	100	0	100	0
Thermal treatment in sand/clay (90/10) (Th3)					95	1	86,5	3,6	70,5	5,2
Thermal treatment in sand/clay (80/20) (Th4)					90	0,8	80	3,1	71	4,5

Sparging

In sparging, a direct contact between air channels and pollutants allows the exchange of pollutant between liquid phase and gaseous phase. In saturated media, Henry's law is governing this phenomenon [15]. Semer *et al* () have shown that a pollutant can be removed by air sparging if its vapor pressure is higher than 670 Pa and if its henry's constant is higher than $1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Most of the air sparging studies were done on vertical 2D pilot experiments that allowed air channels visualization, and very few studies were done on columns.

In our experiments, the first type of columns contained a mixture of decane/menthol (Sp1), where 59 % of decane and 53 % of menthol were removed (Table 3). Air injection in the second experiment (Sp2), removed 91 % of benzene, 94 % of toluene and 62 % of o-xylene.

Gas sampled in Tedlar bags at the outlet of the columns contaminated by the decane/menthol (Sp1) mixture did not show the presence of volatilized pollutants. The same measurements realized on the columns contaminated by the mixture of BTX (Sp2) showed high concentrations of benzene, average concentrations of toluene and low concentrations of o-xylene in Tedlar bags (Figure 6). It can also be seen that the concentrations are decreasing from benzene to toluene and then o-xylene. A theoretical value of concentrations in air at equilibrium can be calculated using the values of vapor pressure of each contaminant and Raoult's law. As shown on Figure 6, the measured values are quite close to the theoretical ones, and thus the slowly flowing gas in our sparging experiment reached the equilibrium with the residual NAPL phase. One column (n°1) showed concentrations much lower than the others with no identified reasons; preferential flow linked to a variation in grain size of packing could explain this behaviour.

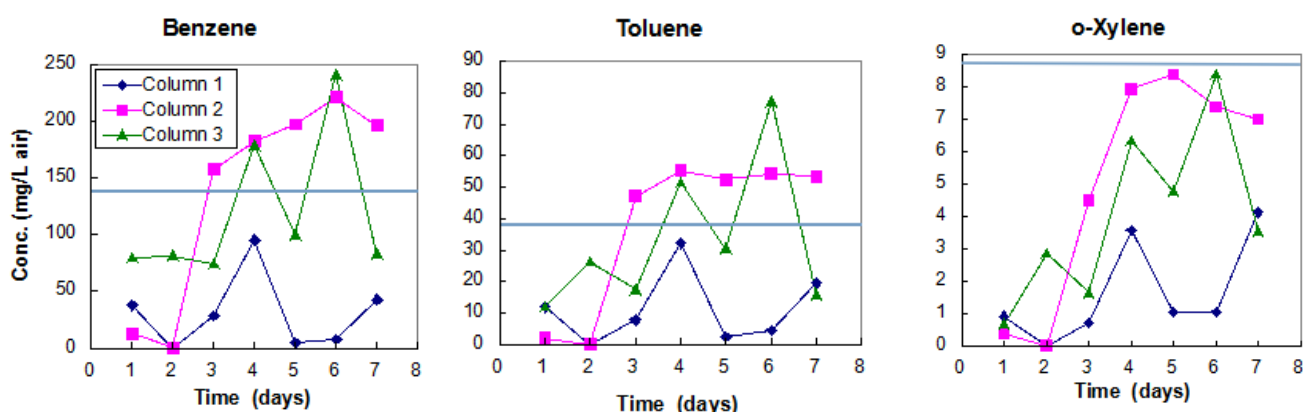


Figure 6 : BTX concentrations at the outlet of air sparging columns (lines show the equilibrium concentration in air considering Raoult's law)

To compare the results of this study with literature, the vapor pressure of the contaminant was used firstly, as main differentiating parameter. Figure 7 shows that the overall yield increased from 50 % for very low vapor pressure of 8 Pa (Menthol) to 100 % for the classical

volatile products (benzene, TCE) that have vapor pressure higher than 1 kPa. However, even for volatile products the removal yield can vary from 60 to 100 %.

As shown by Braida (2000) through an analytical model representing the media by tubes affected or not by air flow, or by other authors in 2D pilot scale experiments, the major limitation of the air sparging technique, beside the vapor pressure of the pollutant mixture, is the inter-distance of the air channels in the medium. This is why some authors (Reddy?) suggest that coarse sand may reach higher yields. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** shows that for volatile products the yield seems to be higher in coarse sand. However, the present results gave a high removal yield in medium sand. This may be due to a significant difference: the air was injected at very low flow rate (2 PV/day) and in a pulsed way. This approach allowed reaching equilibrium concentrations in air, while generally in other experiments concentrations are 10s to 100 times lower than equilibrium. Although an approach with a lower air flow rate seems quite convincing in column it is difficult to apply in the field where the radius of influence of an air sparging well is largely dependent on the air flow rate.

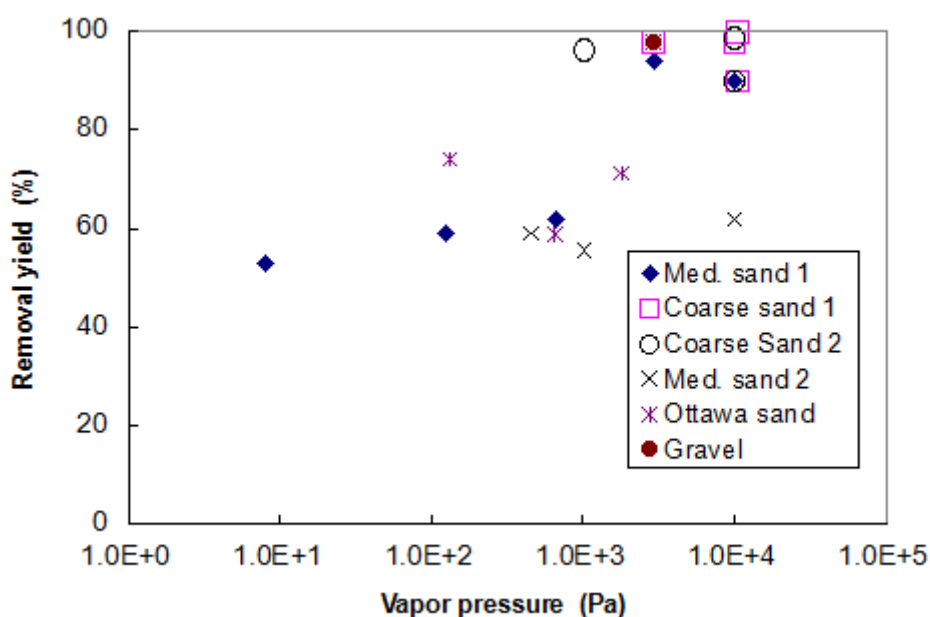


Figure 7: Removal yields during sparging related to the vapor pressure of the compound of interest (results from this study as filled diamonds, other data and references in SI)

Ozone sparging

In the columns contaminated with the decane/menthol mixture (OO1), the ozone sparging removed 50 % of decane and 70 % of menthol. The same experiment realized in columns contaminated with a BTX mixture (OO2) removed 99 % of benzene, 94 % of toluene and 65 % of o-xylene (Table 3).

Measured realized on the gas sampled in Tedlar bags connected to the outlet of the columns contaminated with the decane/menthol mixture, did not show volatilized pollutants. Same measurements realized on the columns contaminated with the BTX mixture showed high concentrations of benzene and toluene, and low concentrations of o-xylene in Tedlar bags (Figure 8). The concentrations cannot be directly compared to sparging ones as the ozone flow rate was much higher than the sparging one. However measured concentrations of benzene and toluene were lower than the equilibrium one suggesting some degradation of these substances by ozone. Concerning o-xylene the concentrations are highly variable and although looking higher than in sparging test, are not statistically different from the equilibrium ones. This suggests an absence of oxidation of o-xylene with the use of ozone.

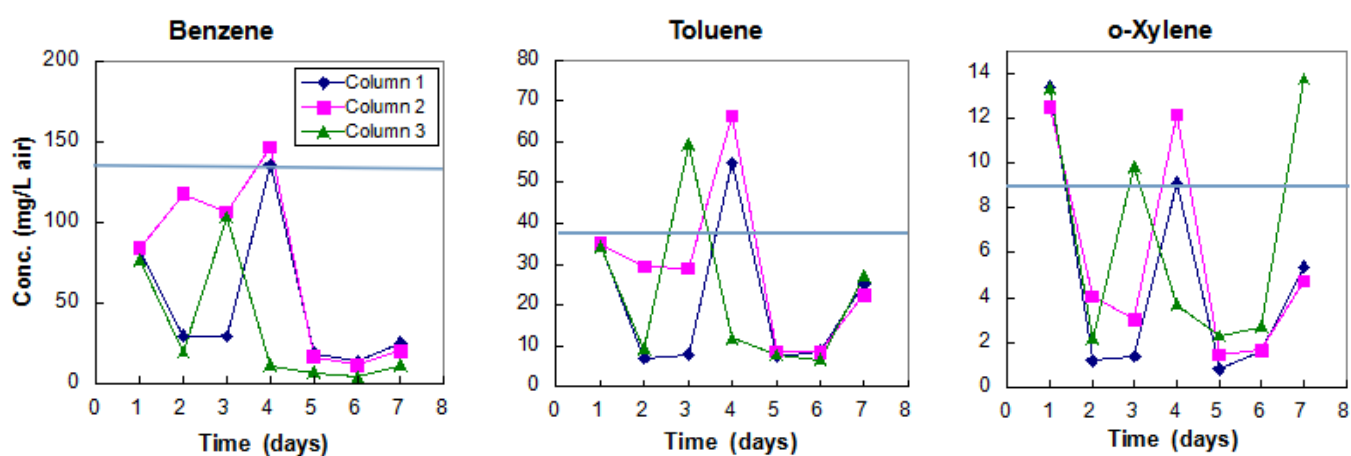


Figure 8 : BTX concentrations at the outlet of ozone columns (lines have same value as in previous figure)

Few papers show results of ozone sparging in saturated soil columns. Removal yields reached values higher than 80 % for some PAH experiments (Maloney), which was not the case for persulfate, Fenton being intermediate (Figure 3). In the present experiments, benzene and toluene reached also high removal yields, although they may arise from a mixture of sparging and oxidation. Among the few papers studying it, the water content showed contradictory effects, increasing the efficiency for some experiments and decreasing it in others.

Low temperature thermal treatment

Thermal treatment at 80°C applied during 7 days on columns filled with sand and contaminated with the decane/menthol mixture (Th1) removed only 35 % of decane and 15 % of menthol (Table 3). The same treatment applied on columns contaminated with BTX (Th2) mixture removed all pollutants (100%).

Thermal treatment at 80°C applied on a mixture of sand and clay (90/10) polluted by BTX, removed 95 % of benzene, 86.5 % of toluene and 70.5 % of o-xylene. The same experiment

realized in a porous media with a mixture of sand and clay (80/20), removed 90 % of benzene, 80 % of toluene and 71.5 % of o-xylene.

Very few studies of thermal treatment in columns exist in the literature. In absence of water flow, the theory of pollutant removal in porous medium is now well established (Zhao 2014) through the co-boiling process. In presence of water and a mixture of pollutants in a NAPL phase the vapor pressure of all gases together reach a total pressure higher than the atmospheric pressure leading to the emergence of micro-bubbles, that then flow vertically into the porous medium.

Therefore the main factor for the success of thermal treatment is the presence of volatile product in the NAPL phase. For the few studies existing in literature, it is shown that when the co-boiling temperature of the mixture is reached then the removal yield is often very close to 100 %. It can be seen on Figure 9 that the only situation where much lower removal yields were observed was for sparingly volatile substances like decane or menthol that do not have a co-boiling temperature lower than 80 °C.

It is interesting to notice that in the case of co-boiling the high removal rate also concerns the compounds with lower vapor pressure. The used mixture contained benzene, toluene and xylene at 1:1:1 ratio. At 80 °C the sum of the vapor pressure of these compounds and water reaches a value slightly higher than 1 atm (value) that creates micro-bubbles in the medium. If benzene is entirely removed from the medium, the total of the partial vapor pressures become smaller than 1 atm and bubbles should not form anymore. This suggests that xylene is entirely removed during the period when there is still some benzene present in the medium.

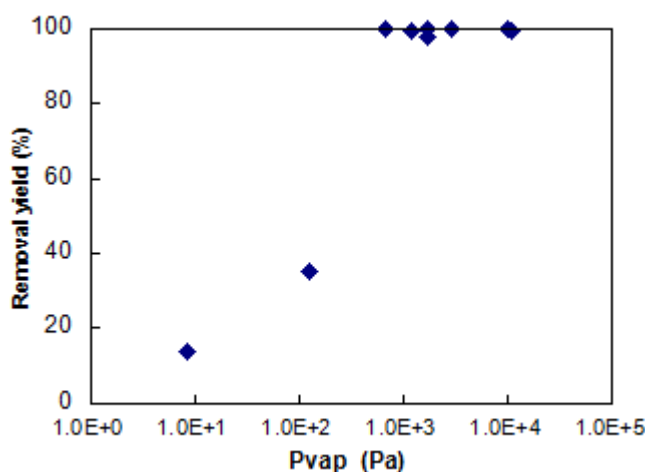


Figure 9: Removal yields of thermal treatment with temperature (data and references given in SI)

Clays influence the hydraulic conductivity of the medium that decrease from 10^{-4} m/s to 10^{-5} and 10^{-6} in presence of 10 % and 20 % clay content, respectively. This led to a decreasing removal rate, mainly for xylene that is only removed to 70 % in the two clay experiments, while benzene and toluene decrease less (95 and 90 % for benzene, 86 and 80 % for

toluene). it was assumed that this effect is related to the difficulties of the air bubbles to migrate in the medium.

Comparison of techniques

The previous results showed that the conducted experiments were in agreement with the literature results for all techniques, and also showed that for most of them the present study reached among the highest removal yields. However, for a potential efficiency in the field a very high efficiency in column experiments is required. Looking in details into the 95 - 100 % range, the only technique that led to 100 % yields for several compounds is the low temperature thermal treatment. Surfactant can reach yields higher than 99 % in presence of mobilization of the organic phase, under some specific conditions. In coarse sand and for volatile compounds sparging can provide yields between 98 and 99 %. For ISCO, one study on benzene reached 99 % yield.

The major mechanisms that can be observed at the column scale are the pore scale mechanisms. Understanding these mechanisms may help to upscale them in the field, even if the effect of the heterogeneity of the medium is not considered. They were divided into four categories:

- Access: the facility of the agent to reach the pollutant in the pores. Heat has access to everywhere, while for ISCO and surfactants incomplete dispersion and contact with NAPL blobs may limit the efficiency, as shown by an efficiency linked to the solubility of the product. For sparging the air often catches only a portion of medium.
- Permeability: in high permeability media all techniques seem to work but heating can be more costly due to the entering of cool water in the treated area. For lower permeability medium, ISCO and surfactant may lead to high entry pressure to generate flow. Even if not investigated in the cited literature, sparging may not be adapted to low permeability due to very low relative air permeability.
- Density: heating and sparging produce low density area, which may limit the radius of action, an effect that is more pronounced for sparging. Due to the low concentrations, particularly with Tween80 or sulfosuccinates, surfactants are not affected by density. ISCO treatment with persulfate can prove to be density dependent due to the high concentrations used.
- Reaction rates: it seems that surfactants and heat have instantaneous effects, or at least time scales faster than transport time scale in columns. For sparging the transfer from water to air is kinetically limited. In ISCO there is a rapid loss of H_2O_2 that prevents its use without stabilizer in the field, while for persulfate the reaction is slow and adapted to classical field conditions.

Conclusion

This study was designed to determine the limitations of four treatment techniques for contaminant mixtures including BTEX. For each of the four techniques it was possible to reach removal yields higher than 90%. In presence of a NAPL phase, it is observed that ISCO action is mainly limited by the solubility of the product when the stoichiometry are carefully selected. For surfactant there is both an effect of the solubility and the surfactant type. As previously shown air sparging is limited by vapor pressure which may limit its effect on xylenes, or may lead to long treatment duration. Surprisingly ozone sparging was not much more efficient than sparging alone as BTEX concentrations remained at the column outlet. Thermal treatment is mainly limited by the medium permeability as it limits the vertical velocity of micro-bubbles.

Bibliography

- [1] Yen, Chia-Hsien, Ku-Fan Chen, Chih-Ming Kao, Shu-Hao Liang, and Ting-Yu Chen. "Application of Persulfate to Remediate Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil: Feasibility and Comparison with Common Oxidants." *Journal of Hazardous Materials* 186, no. 2–3 (February 2011): 2097–2102. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.129.
- [2] Crimi, Michelle, and Jesse Taylor. "Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants." *Soil and Sediment Contamination* 16, no. 1 (January 2007): 29–45. doi:10.1080/15320380601077792.
- [3] Long, Anhua, Yang Lei, and Hui Zhang. "Degradation of Toluene by a Selective Ferrous Ion Activated Persulfate Oxidation Process." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, no. 3 (January 22, 2014): 1033–39. doi:10.1021/ie402633n.
- [4] Sra, Kanwatej S., and Neil R. Thomson. "In Situ Chemical Oxidation of Gasoline Compounds Using Persulfate." Fairmont, 2008.
- [5] Lemaire, Julien, Fabien Laurent, Corinne Leyval, Christophe Schwartz, Michel Buès, and Marie-Odile Simonnot. "PAH Oxidation in Aged and Spiked Soils Investigated by Column Experiments." *Chemosphere* 91, no. 3 (April 2013): 406–14.
- [6] Peters, Stuart M., Tai T. Wong, and John G. Agar. "A Laboratory Study on the Degradation of Gasoline Contamination Using Fenton's Reagent," 1170–77. Calgary, 2001.
- [7] Millioli, V. "Petroleum Oxidation Using Fenton's Reagent over Beach Sand Following a Spill." *Journal of Hazardous Materials* 103, no. 1–2 (October 1, 2003): 79–91. doi:10.1016/S0304-3894(03)00223-1.
- [8] Palmroth, M. R. T., J. H. Langwaldt, T. A. Aunola, A. Goi, U. Münster, J. A. Puhakka, and T. A. Tuhkanen. "Effect of Modified Fenton's Reaction on Microbial Activity and Removal of PAHs in Creosote Oil Contaminated Soil." *Biodegradation* 17, no. 2 (March 24, 2006): 29–39. doi:10.1007/s10532-005-6060-3.

- [9] Lai, Chin-Chi, Yi-Chien Huang, Yu-Hong Wei, and Jo-Shu Chang. "Biosurfactant-Enhanced Removal of Total Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soil." *Journal of Hazardous Materials* 167, no. 1–3 (August 15, 2009): 609–14. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.017.
- [10] Long, Anhua, Hui Zhang, and Yang Lei. "Surfactant Flushing Remediation of Toluene Contaminated Soil: Optimization with Response Surface Methodology and Surfactant Recovery by Selective Oxidation with Sulfate Radicals." *Separation and Purification Technology* 118 (October 2013): 612–19. doi:10.1016/j.seppur.2013.08.001.
- [11] Khalladi, Razika, Ouassila Benhabiles, Fatiha Bentahar, and Naji Moulai-Mostefa. "Surfactant Remediation of Diesel Fuel Polluted Soil." *Journal of Hazardous Materials* 164, no. 2–3 (May 30, 2009): 1179–84. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.024.
- [12] Couto, Hudson J.B., Guilio Massarani, Evaristo C. Biscaia Jr., and Geraldo L. Sant'Anna Jr. "Remediation of Sandy Soils Using Surfactant Solutions and Foams." *Journal of Hazardous Materials* 164, no. 2–3 (May 30, 2009): 1325–34. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.129.
- [13] Urum, Kingsley, Steve Grigson, Turgay Pekdemir, and Sean McMenamy. "A Comparison of the Efficiency of Different Surfactants for Removal of Crude Oil from Contaminated Soils." *Chemosphere* 62, no. 9 (March 2006): 1403–10. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.016.
- [14] Reddy, Krishna R., Sinduja Kosgi, and Jinnan Zhou. "A Review of In-Situ Air Sparging for the Remediation of VOC-Contaminated Saturated Soils and Groundwater." *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 12, no. 2 (1995): 97–118.
- [15] Semer, Robin, and Krishna R. Reddy. "Mechanisms Controlling Toluene Removal from Saturated Soils during in Situ Air Sparging." *Journal of Hazardous Materials* 57 (1998): 209–30.
- [16] Abdel-Moghny, Th., Ramadan S. A. Mohamed, E. El-Sayed, Shoukry Mohammed Aly, and Moustafa Gamal Snousy. "Removing of Hydrocarbon Contaminated Soil via Air Flushing Enhanced by Surfactant." *Applied Petrochemical Research* 2, no. 1–2 (September 2012): 51–59. doi:10.1007/s13203-012-0008-4.
- [17] Garoma, Temesgen, Mirat D. Gurol, Olufisayo Osibodu, and Lalitha Thotakura. "Treatment of Groundwater Contaminated with Gasoline Components by an ozone/UV Process." *Chemosphere* 73, no. 5 (October 2008): 825–31. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.061.
- [18] Yu, Do-Yun, Namgoo Kang, Wookeun Bae, and M. Katherine Banks. "Characteristics in Oxidative Degradation by Ozone for Saturated Hydrocarbons in Soil Contaminated with Diesel Fuel." *Chemosphere* 66, no. 5 (January 2007): 799–807. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.053.
- [19] Goi, A., M. Trapido, N. Kulik, M. R. T. Palmroth, and T. Tuhkanen. "Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil." *Ozone: Science & Engineering* 28, no. 1 (February 2006): 37–46. doi:10.1080/01919510500479130.

- [20] O'Mahony, Mark M., Alan D.W. Dobson, Jeremy D. Barnes, and Ian Singleton. "The Use of Ozone in the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil." *Chemosphere* 63, no. 2 (April 2006): 307–14. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.018.
- [21] Choi, Heechul, Hyung-Nam Lim, Jeongkon Kim, Tae-Moon Hwang, and Joon-Wun Kang. "Transport Characteristics of Gas Phase Ozone in Unsaturated Porous Media for in-Situ Chemical Oxidation." *Journal of Contaminant Hydrology* 57, no. 1–2 (July 2002): 81–98. doi:10.1016/S0169-7722(01)00219-4.
- [22] Falciglia, P.P., M.G. Giustra, and F.G.A. Vagliasindi. "Low-Temperature Thermal Desorption of Diesel Polluted Soil: Influence of Temperature and Soil Texture on Contaminant Removal Kinetics." *Journal of Hazardous Materials* 185, no. 1 (January 2011): 392–400. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.046.
- [23] Lemaire, Julien, Véronique Croze, Joachim Maier, and Marie-Odile Simonnot. "Is It Possible to Remediate a BTEX Contaminated Chalky Aquifer by in Situ Chemical Oxidation?" *Chemosphere* 84, no. 9 (2011): 1181–87. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.003.
- [24] De Souza e Silva, Paula Tereza, Valdinete Lins da Silva, Benício de Barros Neto, and Marie-Odile Simonnot. "Potassium Permanganate Oxidation of Phenanthrene and Pyrene in Contaminated Soils." *Journal of Hazardous Materials* 168, no. 2–3 (September 2009): 1269–73. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.007.
- [25] Sra, Kanwartej S., Neil R. Thomson, and Jim F. Barker. "Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials." *Environmental Science & Technology* 44, no. 8 (2010): 3098–3104.
- [26] Bisson, M., R. Diderich, B. Doornaert, G. Heuze, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Joachim, and M.P Strub. "o-, m-, p-xylenes et leurs mélanges." INERIS, June 28, 2006.
- [27] Cheng, Ai-Ling, and Wu-Liang Huang. "Selective Adsorption of Hydrocarbon Gases on Clays and Organic Matter." *Organic Geochemistry* 35, no. 4 (April 2004): 413–23. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.01.007.
- [28] Carmody, O, R. Frost, Y. Xi, and S. Kokot. "Adsorption of Hydrocarbons on Organo-Clays - Implications for Oil Spill Remediation." *Journal of Colloid and Interface Science* 305, no. 1 (2007): 17–24.
- [29] Ahmed, Ashour A., Sören Thiele-Bruhn, Saadullah G. Aziz, Rifaat H. Hilal, Shaaban A. Elroby, Abdulrahman O. Al-Youbi, Peter Leinweber, and Oliver Kühn. "Interaction of Polar and Nonpolar Organic Pollutants with Soil Organic Matter: Sorption Experiments and Molecular Dynamics Simulation." *Science of The Total Environment* 508 (March 2015): 276–87. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.11.087.

Supporting information

Table S1: surfactant data

author	contaminant	surfactant	total % additive	PV	Mass surfact/mass pollutant	solub batch (g/L)	Yield (%)	Initial saturation
This study	Toluene	Tween 80 (10 CMC)	0.056	40	0.86	1.25	95	0.03
Pennell et al. 1994	PCE	POE sorb monoleate (Tween 80) 4%	4	15.5	2.50	38.5	90	0.154
	PCE	POE sorb monoleat	4	18.6	3.42	38.5	97	0.135
	PCE	Sulfosuccinate 4%	4	2	0.20	38.5	99	0.25
	PCE	Sulfosuccinate	4	7	0.98	38.5	99	0.177
Dwarakanath et al. 1999	PCE	2%C5 + 2%C8	4	14.7	1.84	1000	98	0.199
	PCE	4%C6	4	12.5	1.75	58	99	0.177
	TCE	8%C6	8	8.7	2.69	52	99	0.177
	TCE	4%C6	4	4.8	0.63	163	95	0.21
	TCE	4%C6+8%IPA	12	13.9	6.53	39	97	0.175
Childs et al. 2004	PCE	5% MA, 2.5 IPA 0.6 CaCl ₂	7.5	15	3.11	48	80	0.225
	PCE	5% MA, 2.5 IPA grad CaCl ₂	7.5	15	3.04	48	82	0.23
	PCE	5% dowfax 3% Aerosol MA +grad	8	15	3.17	50	97	0.235
	PCE	5% dowfax 3% Aerosol MA +grad	8	15	3.60	50	91	0.207
Boving et al. 2000	TCE	DowFax 5%	5	83	14.43	7.314	93	0.197
	TCE	DOM 5%	5	85	16.83	8.692	94	0.173
	TCE	HPCD 5%	5	144	27.25	3.604	92	0.181
	TCE	MCD 5%	5	77	17.46	4.876	93	0.151
	TCE	SDS 5%	5	60	10.65	27.56	94	0.193
Lee et al. 2001	toluene	TDCA 2% NaOH	2	6.6	3.45	8	60	0.044
	toluene	POE 1%+TDCA 1% + NaOH	2	6.6	3.45	8	80	0.044
Khalladi et al. 2008	Diesel	SDS 4mM	0.24	341	2.95		35	0.32
	Diesel	SDS 8mM	0.48	341	5.89		73	0.32
	Diesel	SDS 8mM	0.48	341	5.89		97	0.32

Table S2 : Sparging data

Reference	Contaminant	Medium	air velocity (cm/s)	Pvap (Pa)	C_init (mg/L)	Yield
This study	Benzene	Med. sand 1	1.40E-04	10000	17200	90
	Toluene	med. sand	1.45E-04	2920	17160	94
	Xylene	med. sand	1.45E-04	663	17020	62
	Decane	med. sand	1.45E-04	126		59
	Menthol	med. sand	1.45E-04	8		53
Adams et al. 1999	TCE	Coarse sand 1	0.58	10520	300	90
	TCE	coarse sand 1	0.58	10500	300	100
	Benzene	coarse sand 1	0.58	10000	300	98
	Toluene	coarse sand 1	0.58	2920	300	98
Braida et al. 2000	Benzene	Coarse Sand 2	0.86	10000	118.7	99
	Benzene	coarse Sand 2	0.86	10000	118.7	90
	Ethylbenzene	coarse Sand 2	0.86	1020	96.98	96
	n-Propylbenzene	coarse Sand 2	0.86		450	100
	Benzene	Med. sand 2	1.21	10000	36.32	62
	Ethylbenzene	Med. sand 2	1.21	1020	25.4	56
	n-Propylbenzene	Med. sand 2	1.21	450	1.88	59
	Chlorobenzene	Ottawa sand	1.34	1800	239.9	71
	Styrene	Ottawa	1.34	650	61.18	59
	1,2-Dichloro- benzene	Ottawa	1.34	132	45.72	74
Semer et al. 1998	Toluene	Gravel	1.67	2920	250	98
	Toluene	Ottawa	1.67	2920	250	98

Table S3 : ISCO

Reference	Contaminant	concentration	oxidant	amount	ratio	Yield
Lemaire 2013 ^a	PAH	1.1	Fenton	70.4	64	5
	PAH	0.92	Fenton	70.4	77	3
	PAH	1	Fenton	70.4	70	20
	PAH	0.92	Persulf/H2O2	96	104	18
	PAH	1.1	Persulf/H2O2	96	87	12
	PAH	1	Persulf/H2O2	96	96	27
Cajal 2012	PAH	5.11	H2O2		25	64
	PAH		NaPercarbo		30	53
Piscitelli 2015 ^b	MTBE	0.006	H2O2	20	3333	39
	MTBE	0.03	H2O2	60	2000	40
Liang 2011	MTBE	2.00E-04	Persulfate/Fe	6	30000	85
	MTBE	2.00E-04	Persulfate/Fe	1	5000	20
	Benzene	3.00E-04	Persulfate/Fe	6	20000	99
	Benzene	3.00E-04	Persulfate/Fe	1	3333	60
Ravikumar 1994	PCP	0.13	H2O2	0.06	0.43	92
	PCP	0.13	H2O2	0.09	0.69	100
	PCP	0.13	Fenton	0.06	0.46	100
	TCE	0.15	H2O2	0.06	0.38	87
Yeh 2003	TCE NAPL	1.46E-03	H2O2	0.05	34.7	10
	TCE NAPL	1.46E-03	H2O2	0.05	34.7	42
	TCE NAPL	1.46E-03	H2O2	0.05	34.7	78
Liang 2014	TCE	4.50E-04	KMnO4	0.05	102.2	98
Yu 2007	Alcanes	0.99	Ozone	5.04	5.1	94
This study	Decane	1.08	Persulfate/Fe	115.6	107.0	55
	Decane	1.08	Fenton	43.6	40.4	44
	Decane	1.08	Ozone	10.5	9.7	49
	Menthol	1.32	Persulfate/Fe	115.6	87.6	93
	Menthol	1.32	Fenton	43.6	33.0	88
	Menthol	1.32	Ozone	10.5	8.0	69
	Benzene	0.87	Ozone	10.5	12.1	99
	Toluene	0.85	Ozone	10.5	12.4	92.5
	Xylene	0.85	Ozone	10.5	12.4	66
	Choi 2002	alcanes	0.34	Ozone	5	14
Goi 2006	Diesel fuel	0.063	Ozone	1.5	14.9	38
	Diesel fuel	0.16	Ozone	1.5	9.61	48
Maloney 2006	Phenanthrene	0.2 g/kg	Ozone		20	20
	Phenanthrene	0.2	Ozone		20	85
	Phenanthrene	0.2	Ozone		20	15
	Phenanthrene	0.2	Ozone		20	75

^a: concentration in g/kg of soil, ^b : Concentration in g/L, else concentrations in g/column

Table S4 : Thermal treatment data

Reference	Contaminant	time (h)	saturation	Temperature (°C)	Yield %
Zhao 2014	PCE	1.5	0.06	95	98
	CB	1.5	0.08	95	99.5
	1,2DCA	1.5	0.06	95	99.5
Burghardt 2008	PCE	7.1	0.137	100	100
This study	Benzene	168	0.02	80	100
	Toluene	168	0.02	80	100
	Xylene	168	0.02	80	100
	Decane	168	0.03	80	35
	Menthol	168	0.03	80	14

ANNEXE 3.8

Article

Comparison of treatment techniques on residual NAPL in intermediate scale 3D experiments

A soumettre à

J. Contaminant Hydrology

Comparison of treatment techniques on residual NAPL in intermediate scale 3D experiments

F. Jousse¹, O. Atteia^{1}, G. Cohen¹, H. Prommer²*

To be submitted to J. Contaminant Hydrology

Abstract

In this study four treatment techniques were tested in the same configuration, in 1 cubic m tanks, in order to assess the efficiency of the removal of sources containing a toluene /decane mixture as a NAPL phase. These treatment techniques are: oxidation with persulfate, surfactant washing with Tween80, sparging with air followed by ozone, and thermal treatment at 80°C. The sources were made with three lenses of 26 x 26 x 6.5 cm one having a permeability similar to the whole tank and the two others a value 10 times smaller. The first step consisted in washing with water that lasted approximately 80 days. During that step approximately one third of the total amount of initial toluene was removed, with temporal variations of concentrations that were not explained easily.

For persulfate treatment the effect of density was significant and several types of injection were done to analyse this effect. These tests showed that injecting high concentrations of persulfate on the top layer of the tank with salt on the bottom could lead to a spreading over the whole tank depth. Surfactant flushing did not show a highly significant increase of the flux of toluene but allowed to keep it at a stable value that could lead to a complete removal with longer treatment time. Sparging removed a significant amount of both contaminants but all data suggest that air was passing through stable channels and that the removal was stagnating after removing half of the contamination. Thermal treatment was the only technique to reach 100% removal if the target temperature of 80°C was kept during more than 10 days.

The experiments emphasized the generation of high heterogeneity during water washing that might have been increased by some treatment techniques. This effect might be the cause of decrease in the removal rate that led to very long treatment time and decreasing efficiency. This point was tested through modeling of the experiments. Concerning the respective behavior of toluene and decane, the experiments showed that Raoult's law cannot be applied on the long term scale. For all the treatments the overall removal was similar for decane as for toluene, corresponding to cleaned zone where toluene was

¹ ENSEGID, EA 4502, 1 Allée Daguin, 33607 Pessac Cedex, France

² CSIRO, Floreat, Perth Western-Australia

removed first and then decane.

Three dimensional modelling performed on surfactant experiment outlined the difficulty of prediction linked to the heterogeneity. The same approach was done on persulfate and evidenced the complex effect of density, that may help to treat the NAPL area if they are precisely located. Modelling of sparging was done at the scale of one air channel and allowed to simulate the long term removal rate. For thermal treatment modeling at the tank scale was not required as the only important factor is the temperature reached.

As a conclusion, the experiments and modeling done, showed that the most important differences between the tested treatment techniques are not the global removal rates reached but the potential for long term reaching of low flux rates, which are quite different for the different techniques.

Introduction

Remediation of NAPL sources in aquifers is known to be a difficult task. One of the critical step is the choice of the technique. Facing a given contamination and geology there is currently no theory that would allow to choose among different techniques. At sites, it is not possible to compare the techniques on exactly the same contamination. There has been some trials (Cape Canaveral) but it was difficult to draw general conclusions because the sources were finally different and the company that applied the remediation have different strategies. Large size tests were done at Hill AFB on large size isolated cells with controlled conditions, but curiously the results of different techniques were not compared in detail.

Several techniques were tested in 2D vertical tank experiments or cells in the field, mainly on oxidation and surfactant flushing. On emplaced source at Borden Hood (2000) showed on a 3D PCE/TCE source zone that permanganate was able to remove more than 90% of the flux by injection in front of the small source zone during 485 days. It was however not possible to assess the amount of DNAPL mass removed due to uncertainty in sampling. Thomson et al. (2008) showed on another emplaced source at Borden, that oxidation on PAH had almost no effect on long term release of these products, although the added amount of oxidant should have removed all PAH. In a vertical experiment MacKinnon et al. (2002) showed a significant removal (45%) of PCE NAPL by oxidation but the concentration at the pool outlet remained higher than 1 mg/L. Schnarr et al (1998) showed that permanganate was able to oxidize more than 90% of a PCE source at 8% residual saturation after adding approx.. 6 PV of a 10 g/L solution. However, using a naturally released source of 8L of PCE, only 62% of the source could be removed with a similar addition of oxidant.

Page et al. (2007) showed in experimental vertical tanks that a significant removal of PCE (70%) through water and surfactant flushing did not lead to a decrease of concentrations in water due to an enhance area of contact between NAPL and water. Londergan et al. (2001) compared several sites where surfactant were used and showed that the amount of surfactant pore volumes (PV) used vary from 1 to 14 but are not directly linked to the efficiency of the reduction in NAPL mass. The maximum reduction obtained was 98% at a controlled site. Oostrom et al. (1999) showed in a layered 2D vertical tank that the injection of approx. 65 PV of alternating water and surfactant

reached only a removal of 60% of the injected NAPL TCE, most of the remaining one being in low permeability layer.

Concerning sparging, some studies were done on 2D vertical laboratory tanks to explore the preferential pathways of the gas, which significantly reduces the treatment efficiency (Rogers et al. 2000). At the column scale this effect has also been clearly demonstrated through Xray scanning (Chen 1996) and has been modeled successfully through a semi-empirical approach including a frequency of air tubes (Braidia 2001). It is however still not possible to predict the sparging efficiency in porous media that are not coarse sand and for a given air flow rate.

In these experiments there is a high variation in the efficiency of the removal. This is mostly linked to the presence of heterogeneity in hydraulic conductivity that tends to deviate the flow of the treatment fluid towards the most permeable zones. If at the start of the contamination the contaminants are present over the bulk volume they are preferentially leached out from the most permeable zone and remain in the least permeable one. Taylor et al. (2001) showed that the removals by surfactant dissolution obtained from column experiments were much higher than in 2D tank experiments.

As it is presently not possible to predict the efficiency in presence of heterogeneity, it could be interesting to have comparisons of different techniques with the same medium. The only study that we found on this topic, was the one of Conrad et al. (2002), who showed, in a 2D vertical experiment with NAPL pools, that surfactant flushing was more efficient than oxidation with permanganate. It was not possible to find comparison on more than two techniques, and particularly not on conditions close to field ones, i.e. on 3D tanks.

The treatment techniques were chosen as the most common ones: oxidation, surfactant flushing, sparging and thermal treatment.

Therefore the objectives of this paper are as follows:

- Compare treatment techniques on the same geometry, including defined heterogeneity
- Analyze the role of the treatment techniques on the remaining heterogeneity of the source zones
- Model the results in order to better understand the processes and potentially extend them to real cases

Material and methods

Tank tests

Four identical tanks of 0.95 by 1.1 m size and 0.8m length (Figure 2) were built. Due to space limitation they were outside, protected by a roof. They were mostly filled with a sand having a permeability of $4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Three lenses of contaminated sand (26 x 26 x 6.5 cm) were included in the medium (Figure 1). The source located in the middle of the tank has the same hydraulic conductivity as the rest of the tank. The bottom and top

sources have an hydraulic conductivity of $3 \cdot 10^{-5}$ m/s. All sources contained the same contaminant mixture, a 1:1 in mixture by volume of decane and toluene at 10% saturation. The contaminated sand was prepared by adding the equivalent of 20% saturation of water to the dry sand in a rectangular box and then the required amount of contaminants to reach a 10% saturation and then complemented with water. All operation were done rapidly and with cold contaminant liquids to avoid volatilization, and the boxes were sealed and rapidly used in the tanks. A blank procedure was applied to verify that the mixture reached the target concentrations. The lenses in low hydraulic conductivity sand contained 11.6 and 9.75 g/kg of toluene and decane respectively, while these values were 10.8 and 9.1 g/kg for the lens in high hydraulic conductivity medium.

After placing the injection and pumping wells, the tank were progressively filled with sand with a water level a few cm below the sand one in order to tightly pack the sand. The previously prepared contaminated lenses where installed at their position, surrounded by non contaminated sand, the surrounding metal box was rapidly removed and sand was added on top of the lenses. Finally the tanks were sealed with 10 cm of clay to insure the absence of contaminant volatilization.

The tank pore volume was close to 247 L.

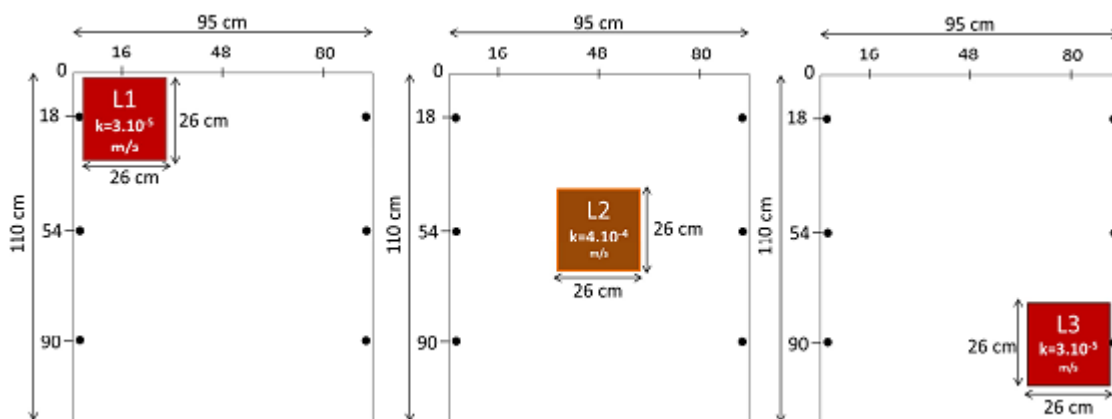


Figure 1: position and hydraulic conductivity of the sources zones included in each tank. Sources are from bottom to top from left to right. Dots represent the three injection (left) and three pumping (right) wells present in each tank.

The tanks were used as follows: (1) Persulfate, (2) surfactant (Tween 80), (3) sparging with air followed by ozone and (4) low temperature thermal treatment. As gases might be emitted in tank 3 and 4, the top of these tank was specifically equipped with a coarse sand layer between the tank sand and the top clay layer. In this coarse sand a screened Teflon tubing was inserted with ends outside the clay, in order to sample the gases in Tedlar bags. In tank 3, the same type of tube was placed at the bottom of the tank to inject air. In tank 4 a copper tube allowing hot water recirculation was inserted at the bottom.

Washing and treatments

Washing

During the first phase, all tanks where washed during approximately 80 days with water

by injecting in three wells on the left side and pumping on the right side. The total pumping rate equalled 45 L/d divided equally in the three wells (15 L/d/well) by using a peristaltic pump.

Persulfate oxidation

After water washing, persulfate was added in three phases, in order to test different procedures to face the density effects.

During phase 1 persulfate (50g/L) activated with Fe(II) at 2.5 g/L was added only in well I1, the one close to the bottom lens. 15 L of the solutions were added in one day and the tank rested with no flow during one week. Water was again flushed during 30 days.

During phase 2, the tank was entirely flushed with a solution of 5 g/L of persulfate with 0.25 g/L Fe(II) at high flow rate (200 L/d) to limit density effects. The tank rested during one week and washed with water during 15 days.

During phase 3 a solution of 50 g/L of NaCl was added to the tank at a high flow rate (200 L/d) to fill the tank with that solution. Then a 50 g/L persulfate solution with 2.5 g/L Fe(II) was injected at a 45 L/d rate during 2 days. The tank rested for one week and was washed with water for another week.

Surfactant

The injection was realized at a discharge of 70 L/d to a total volume of 2160L or approximately 8 pore volume (PV). The Tween80 concentration was equal to 150 mg/L.

Sparging with air and ozone

The air was sparged during two weeks at a rate of 600 L/d. After this period ozone was added to air keeping the same flow rate. The rate of ozone injection was equal to xx g/d.

Thermal treatment

The thermal treatment was simply done by circulating water kept approximately at 70°C in the bottom of the tank. The regulation is approximate due to the volume used, the long period and the fact that the tanks are located outside.

Chemical analysis

Toluene (C₇H₈, 99%, Fisher) and Decane (C₁₀H₂₂, 99%, Fisher) were added to the lenses. The oxidant was sodium persulfate (Na₂S₂O₈, 98%, Fisher) activated with Fe(II) (FeSO₄, 7H₂O, 98%, Fisher). Used surfactant was Tween 80 (98%, Sigma Aldrich) at a concentration de 10 CMC (Critical Micellar Concentration) equal to 150 mg/L. Added air was pumped in the environment and ozone was produced with an ozone generator BMT 802.

During the washing period simple water from the tap was injected. The pumped solution was analysed for contaminants with GC-FID in head-space mode.

In presence of surfactant the micelle were first destabilized by adding ethanol and then the solutions were analysed in GC in head-space mode. The extraction yield was

determined previously and equalled xx95%.

The gases sampled in the Tedlar bags were directly analysed in head-space mode by GC-FID.

At the end of the experiment, the sand was extracted for contaminants using hexane. The samples were shaken during 24 h, decanted and 2 mL of the supernatant were sampled. Two μL of n-octane were added to the sample as internal standard and the sample were stored at 4°C before analysis by GC-FID in liquid mode.

The sand was sampled in the layers including the lenses, or three layers. In each layer 9 samples were taken on a regular grid, each sample consisting of a mixture of 3 sub-samples taken a few cm apart from each other. In the low permeability lenses 9 samples were taken in a regular grid, again made of 3 sub-samples.

Modelling

The 3D tank experiments were modelled to better understand the effects of washing and treatments. Due to the complexity of modelling the movement of air bubbles in soils, the sparging and thermal treatment were not modelled. The used models were Modflow () for the flow and PHT3D () for the dissolution and chemical reactions.

Geometry

All models were done in 3 dimensions. In the vertical direction each model was divided in 23 layers; each lens of contaminated soil present in the model being divided in three layers. The thickness of the layers vary between 2 and 4 cm, except the bottom and top layers that are around 9 cm thick (Figure 2). In the horizontal direction several tests were done and revealed that grid cells of 2×2 cm were not able to capture correctly the behaviour at the boundaries of the cells. Therefore the grid cells were 1×1 cm leading to a 3D model of 220 000 cells, which takes several hours to run under PHT3D.

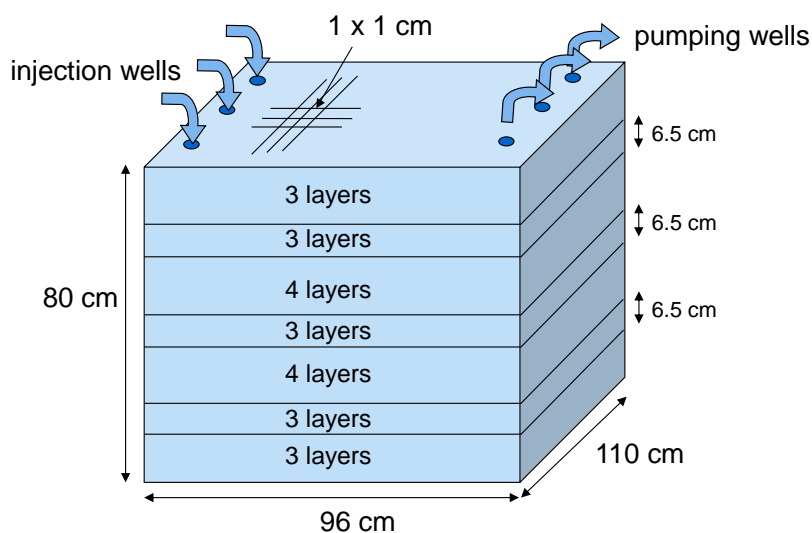


Figure 2: geometry of the 3D model

Flow

The starting hydraulic conductivity of the whole domain and the contaminated lenses were the one measured through Darcy experiments in columns (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Some simulations were done by inserting hydraulic conductivity heterogeneity inside the lenses, that will be presented with the results. The flow conditions were quite simple in the first phase as there are wells with controlled discharge at the inlet and the outlet of the 3D tank. For the surfactant addition, the density effect was neglected due to the low concentrations added. On contrary, for persulfate addition the concentrations of the added solutions were 5 and 50 g/L, therefore density has been considered. This was done by using Seawat () that couples MT3DMS and Modflow. No specific option were used in Seawat (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), however the convergence parameters and time steps required adjustment as base values led to model failure or inconsistent mass balances. Due to the size of the grid and the high differences of density the model took several days to run.

Transport

The longitudinal dispersivity was varied between 1 and 2 cm, while the ratio of transverse to longitudinal or vertical to longitudinal were both kept at a value of 0.1, leading to transverse dispersivity varying between 1 and 2 mm. In MT3DMS the TVD option was used as the lateral and vertical dispersivity were smaller than the cell size.

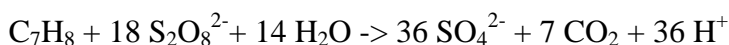
Chemistry

For NAPL phase dissolution we used a classical kinetic dissolution rate ():

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_{di} X_i (C_{eq} - C)$$

where k_{di} is the dissolution constant (T^{-1}), X_i the molar fraction of the considered substance in the NAPL phase, C_{eq} the solubility of the substance in equilibrium with a pure phase and C the concentration of the substance in the liquid phase, values are given in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. The initial saturation of the substances in the NAPL phase are set in PHT3D as immobile species.

For persulfate, the reaction was given assuming a complete reaction between toluene or decane and persulfate, as, for toluene :



Modelling steps

The first step concerned the tank washing with clean water. This period lasted 80 days. After this period the distribution of the NAPL and dissolved contaminants were saved and used as starting concentrations for the treatment steps. For surfactant addition the composition of the injected solution was changed to the surfactant one and the database was slightly changed. It was considered that enhanced toluene dissolution due to the presence of surfactant changed the solubility of toluene (C_{eq}) if the concentration of the surfactant was above a given threshold (several CMC), in order to be able to form micelles. The value of this threshold is tested during simulations.

For persulfate the reaction was simply added to the database as a kinetic reaction, and as

mentioned above as a total one.

Results

Washing phase

The washing phase lasted approximately 80 days in each tank, and the tanks were started in two time frames : tanks 1 and 2 and 20 days later tanks 3 and 4. The results are presented Figure 3. It is quite clear that the concentrations are highly variable. This shows the high variability of the concentrations during the cleaning phase of an emplaced NAPL source. There is a peak at a concentration close to 100 mg/L for the tank 1 at around march 10th and a similar evolution of concentration in tank 2 and 3 in the same period although the concentration are lower. Along the period, it appears that some peaks are correlated between the tanks and the general temporal trend is also the same. This effect did not seem to be due to temperature variations as the maximum, minimum or average temperature did not show such a variation.

Despite these variations it can be seen that the concentrations are decreasing in all tanks after approximately 70 days.

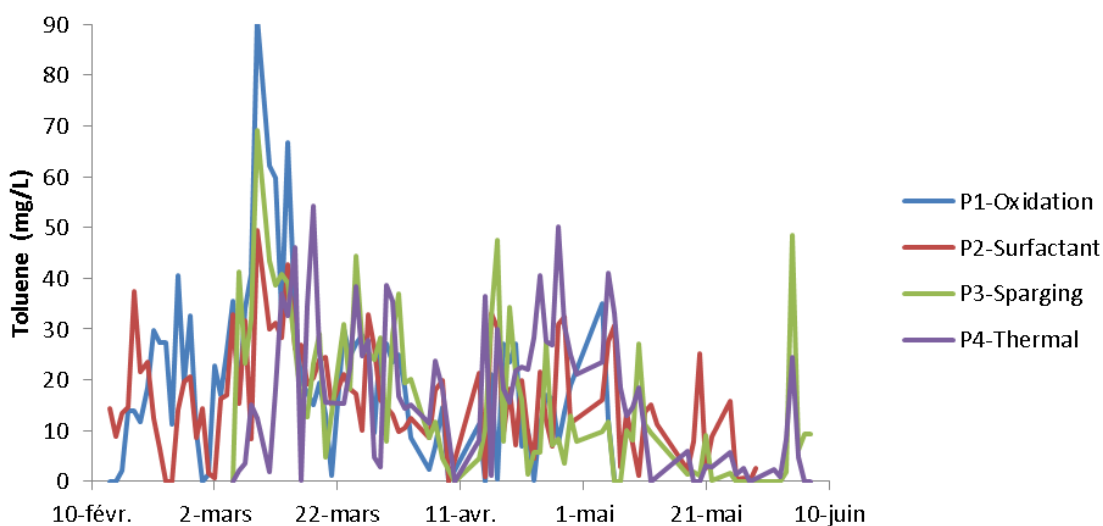


Figure 3 : temporal evolution of concentrations at the outlet of the four tanks.

The total amounts of toluene removed from the tanks during the washing phase are given in Table 1. It is quite interesting to notice that despite important variations the total amounts are quite similar, showing the same behaviour of all tanks. The total amounts are close to the amount present in one lens (56g of toluene), however this does not mean that only the most permeable lens has been washed off and the others not dissolved at all.

Table 1: total amounts of toluene removed from the tanks during the washing phase (in g).

Tank	P1	P2	P3	P4
Amount removed (%)	64.9	57.8	54.4	57.1

Treatment phase

Persulfate oxidation

The concentrations of persulfate and sulfate were followed at the outlet of the tank at specific depth in the pumping wells. During phase 1 (injection of 50 g/L persulfate in one well) the average persulfate concentrations at the outflowing well are close to 0.4 g/L while the injection was done at a concentration of 50 g/L. Sulfate concentrations are slightly higher than persulfate (0.5-0.6 g/L), but the total is much smaller than the injected concentration. In mass balance approximately 12% of the injected amount of persulfate is recovered as sulfate or persulfate. A high amount remained in the tank, due to density effects, as it was recovered at the end of the treatment at the bottom of the tank. During that period, there was still toluene at the outlet of the tank, at a concentration of 3 to 4 mg/L. It was difficult to estimate the decrease due to reaction because of temporal variation of concentrations, but in average the concentrations varied from 5 to 2.5 mg/L. Considering stoichiometry, this decrease in concentration is 5 to 10 times less than the sulfate produced by oxidation, showing that the major part of sulfate was produced by simple oxidation in water.

During phase 2 (injection of 5 g/L over the whole tank), the curves of persulfate and sulfate were simpler, showing a steady decrease, with similar concentrations for persulfate and sulfate (SI fig ...). The sum of the two species was close to the injected concentration showing no loss as a consequence of density effect. However the concentrations showed a steady decrease and not a pulse suggesting that there are significant heterogeneities. Again most of the sulfate produced cannot come from toluene.

During phase 3 (injection of 50 g/L on the top 20 cm), the concentrations of persulfate and sulfate at the outlet also showed a steady decreasing curve, at values lower than during phase 2 (SI fig ...). The concentrations are similar at different depth, although the persulfate was injected only in the top layer. It seems that despite all precautions taken the density effect has mixed all layers. Approximate mass balance showed that 75 % of the injected persulfate did not outflow.

Interestingly after the last persulfate injection the concentrations of toluene at the outflow were very small in the lower part of the tank where persulfate has accumulated while remained at a level of 1-2 mg/L in the medium and upper parts.

After dismantling the tank the less permeable lenses were analysed in detail for toluene and decane content (Figure 4). For toluene the average removal was similar for all lenses, which may result from higher water washing in the mid lens and significant oxidation in the less permeable lenses, which were specifically targeted. In the less permeable lenses, the removals are highly variable passing from 0 to 90% in 9 cm distance. In average

decane is similarly oxidized, with higher rates in the mid lens and lower ones in the less permeable lenses. This high decane removal tends to show that the dissolution process was not limiting. We also showed elsewhere (Jousse et al. 2015) that at low persulfate concentrations (some g/L) the removal rates of decane and toluene were similar during oxidation.

P1 Persulfate	Toluene						Decane							
	bottom			mid	top			bottom			mid	top		
	0	72	83		55	63	67	28	42	49		50	47	0
	0	0	82		56	43	16	51	32	55		32	0	0
	91	64	64		65	62	86	74	4	22		37	53	65
Average	51			55	57			40			70	32		
Stdev	39				19			21				25		

Figure 4: removal (%) of toluene and decane in the Tank P1 after water washing and persulfate treatment. For the top and bottom lenses, 9 samples were taken for each lens.

Surfactant

Tween80 was injected at flow rates varying between 60 and 180 L/d compared to the 45 L/d for the water. The concentrations followed at the outlet of the tank are given in Figure 5. As already outlined the outflowing rates are quite variable during the water washing phase, but more interestingly the rates do not increase during the surfactant phase. The removal rates did not seem to depend on flow rate as the same amount was flowing out of the tank with flow rates varying from 60 to 180 L/d. This suggests a limitation of the removal by dissolution rate.

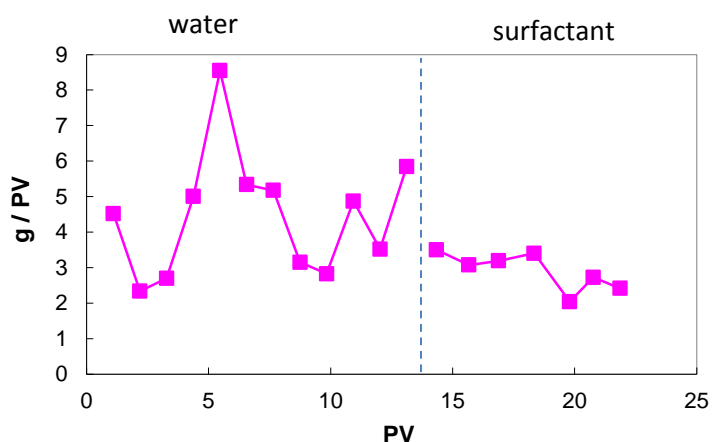


Figure 5: Evolution of the outflowing amount from tank 2 (surfactant) as a function of the number of pore volume during water and surfactant flushing

The removal rates differ significantly from persulfate treatment. In the permeable lens the removal was higher while in the less permeable lenses the toluene removal was quite low. For decane the difference was even higher: the removal rates were almost null everywhere in the top and bottom lenses. For that treatment it therefore seems that the flow differences and the dissolution rates play a major role.

P2 surfactant	Toluene						Decane							
	bottom			mid	top			bottom			mid	top		
	58	41	54		0	38	49	1	0	0		16	31	6
	44	0	67		13	45	9	0	0	0		0	37	0
	65	20	33		61	0	0	0	0	7		45	0	0
Average	42			78	24			1	34			15		
Stdev	22				24			2				18		

Figure 6: removal (%) of toluene and decane in the Tank P2 after washing with water and surfactant. For the top and bottom lenses, 9 samples were taken for each lens.

Mass balance calculation was possible in this treatment as there was no destruction of the pollutant and all was removed in the water phase. The analysis of the mass balance showed only a 1 % error between the removed amounts as measured at the tank outlet or calculated from the remaining amounts in the tank. This point validates the analysis done in the water and solid phase.

Sparging with air and ozone

During sparging with air and ozone, the toluene concentrations in air sampled on top of the tank with a Tedlar bag are given in Figure 7. The values are highly variable, particularly during the first 10 days of injection. Due to these variations, it was not possible to assess correctly a mass balance for this tank. However, it is possible to separate three periods: (i) during the first 15 days the concentrations are highly variable and can reach very high values (ii) then during the next 15 days the concentrations are quite low, staying between 0.5 and 3 mg/L, and finally after the 18th of July the concentrations are null. The ozone addition did not change significantly the concentrations at the outlet of the tank, sampled by the Tedlar bags.

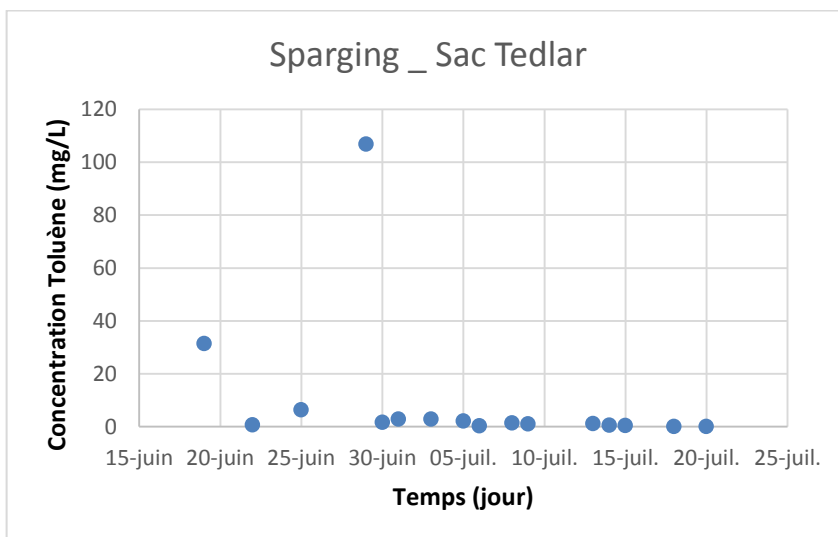


Figure 7: Temporal evolution of toluene concentrations in air sampled in tedlar bags on top of the sparging tank (P3).

The final content in sand, given in Figure 8, shows a behavior intermediate between oxidation and surfactant. The toluene removal is higher in the middle lens but is not

negligible in the low permeability lenses. Decane results are quite close to toluene one, which is surprising, because the vapor pressure of decane is more than 20 times lower than toluene one. However the high variations given in Figure 7 showed that the process was not at equilibrium at the beginning of sparging. In the literature (e.g. Rogers et al. 2000), several experiments done in 2D tanks showed that high rates sparging was generating air channels which stayed at the same place. It is possible that the same process happened in tank 3. Fast flow air channels could at the beginning remove the most volatile pollutant and remove the less volatile one on a longer time scale. This is consistent with the spatial pattern of the removal: at some places the removal is null, which means that there was no air channels at these locations, while at others, due to the presence of one or several air channels, the removal is high.

P3 sparging	Toluene						Decane							
	bottom			mid	top			bottom			mid	top		
	98	53	15		51	32	36	87	38	27		56	68	16
	81	0	0		62	0	21	50	0	0		26	40	59
	39	0	47		37	65	2	55	0	71		0	5	30
Average	37			61	34			36			75	33		
Stdev	37				24			32				24		

Figure 8: removal (%) of toluene and decane in the Tank P3 after washing with water and sparging with air and ozone. For the top and bottom lenses, 9 samples were taken for each lens.

Thermal treatment

Thermal treatment was applied by heating the bottom of the 1m³ tank. This led to a higher temperature at the bottom of the tank, which reached xx °C, while it was approximately xx°C at the height of the upper contaminated lens. The concentrations of toluene, sampled in Tedlar bag at the outlet of the tank, were increasing during temperature raising, reached values close to vapor pressure (SI fig ...) and decreased rapidly after 20 days of heating.,

Figure 9 shows that the removal is almost complete for the bottom and mid lens while it is around 63% for the top lens. All these data represent the highest removal rates of all tanks. And the yield of the top lens would have been the same as the bottom one in real situation where there is no loss of temperature on the sides.

It can be also seen than even with thermal treatment, if the removal is not complete a significant standard deviation remains. This could be attributed to the variable permeability in the lens, as we showed elsewhere (Ref) that a lower permeability yield a lower removal rate. Decane showed lower removal than toluene. However the difference was much smaller than what could be predicted from the vapor pressure of the two substances.

P4 Thermal	Toluene						Decane							
	<i>bottom</i>			<i>mid</i>	<i>top</i>			<i>bottom</i>			<i>mid</i>	<i>top</i>		
	99	99	98		67	9	68	90	91	82		0	87	56
	98	98	98		62	47	74	82	80	81		4	58	26
	99	100	99		81	75	80	99	89	85		44	64	14
Average	99			100	63			86			100	39		
Stdev	1				23			6				30		

Figure 9: removal (%) of toluene and decane in the Tank P4 after washing with water and thermal treatment. For the top and bottom lenses, 9 samples were taken for each lens.

Comparison of the four techniques

From a global point of view, it is clear that low temperature thermal treatment is the most efficient technique, reaching efficiency higher than 99% if the target temperature is reached, and approximately 80% in total for the tested conditions. The other technique gave, considering the high standard deviations, similar removal rates of approximately 50% of the total contamination. Some differences could be drawn with persulfate oxidation leading to the highest removal in the low permeability lenses, while surfactant and sparging reached much lower efficiencies for these lenses. This could potentially be due to the effect of density that allowed the persulfate solution arriving on top of the lenses to slowly penetrate these ones during the 7 days of tank resting (Cavanagh et al. 2014).

The variability inside the low permeability lenses remains high. It is nearly 30% for sparging and oxidation while it is close to 23% for surfactant. This variability seems to arise from permeability and NAPL content heterogeneity that increased during the water washing period (Jawitz). The differences between the tanks may be due to density effect and air flow that lead to higher instabilities rather than water flow ().

The differences between decane and toluene are not simple: only for surfactant the decane removal was significantly lower than toluene. Due to the decane properties relative to toluene, one could think that the decane removal should have been much lower. For sparging, the law may be valid: toluene is removed at the beginning and then decane is slowly removed but at the end the overall rate is dictated by the air channels density. For thermal treatment, while toluene is present, it co-boils with water and decane seems to be present at high concentrations in the bubbles. For oxidation, it seems that the ratio of removal decane/toluene is varying according to the concentration of persulfate. It appears that several processes explain that a simple Raoult's law approach is not applicable.

These experiments could not be continued until a complete removal was obtained with each technique, therefore it is important to state whether a continuation could have led to a higher removal. For surfactant and persulfate tanks the removal rate at the end of the experiment seem to be steady and modeling could help to make predictions. For sparging, the air flowing out of the system is nearly clean, it therefore seems that the system has reached a boundary and cannot remove more contaminants. It is the same for thermal treatment but reaching the target temperature at the upper lens would solve the problem.

Modelling

Washing phase

The first modelling step was done using a homogeneous model, the domain consisted in homogeneous sand and each contaminated lens was composed of a different sand but with homogeneous properties in each lens (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). In this homogeneous model, two cases were tested : 1 cm, and 1 mm for longitudinal and transverse dispersivities respectively and twice these values.

At the outlet of the tank the modelled concentrations are compared to the measured ones in Figure 10. The measured concentrations showed a very high temporal variability; with an average concentration of 20 mg/L for the first 40 days. Then the concentrations decrease to reach a concentration lower than 10 mg/L at 80 days. The homogeneous model, without any fit gave concentrations similar to the average measured one for the first 40 days. However after 40 days the values in the model decreased only very slowly and thus did not match the decrease observed in the measured average of the four tanks outlet.

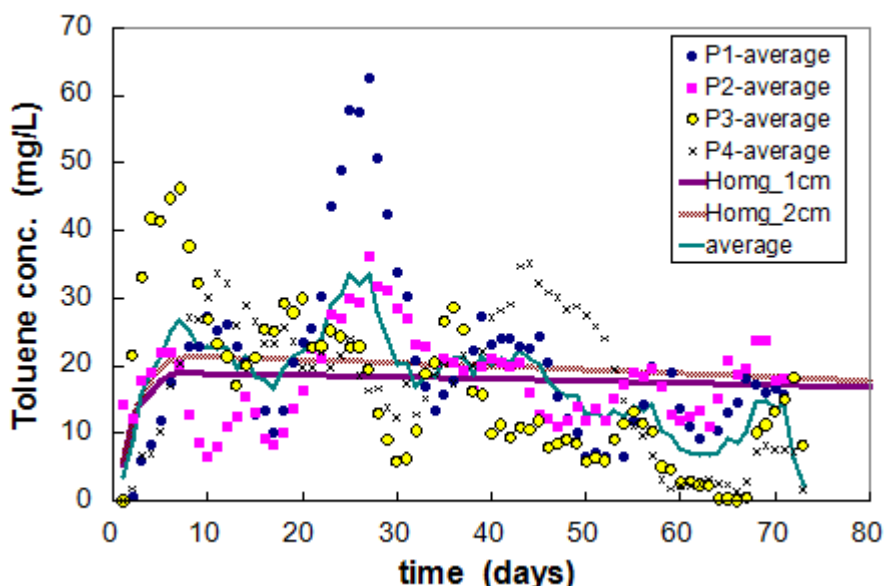


Figure 10: Comparison of measured and simulated concentrations of toluene in mg/L at the outlet of the tank. The dots represent measured values averaged over 5 days to decrease variability. Average is the average of these measurements over the four tanks and Homg stands for the homogeneous models with a longitudinal dispersivity of 1 or 2 cm.

The decrease in concentrations may come from small zones of NAPL that are not penetrated by the flow, as was shown by several authors (e.g. Saenton 2002, Zhang 2008). For this purpose the model was run with various heterogeneity patterns in the contaminated lenses. In each lens a number of blocks of lower permeability were set in simple geometrical shapes (Figure 11). These schemes are simplified but there was no means to know precisely the heterogeneity when the lenses were set up. The results of the

different simulations are shown in Figure 12, with different results for each heterogeneous pattern.

The concentrations decreased in a different way from the homogeneous scheme. Indeed in heterogeneous media, the high permeability medium is generally washed first and then the low permeability zones are washed but more slowly. This gave a significant decrease in the concentration at the outlet, while for the homogeneous case the decrease was very small. It is also interesting to notice that the two heterogeneous schemes with “sides” gave much higher values than the first one. In fact the high concentrations encountered during the first period come from a high dispersivity but also from the fact that the sides of the lenses are not in sharp contact with the neighbouring medium. We therefore assume that in this area there has been some NAPL that is laying in areas with high permeability. The effect of the “sides”, appeared to be quite important at the beginning. The lines scheme is the only one that shows a ratio of 2 between the starting and ending concentrations. However this case showed a too low dissolution as the cumulative amount is too small compared to the measured data. Although no case was entirely satisfying we use the case “3 blocks +S” as a starting point for the treatment simulations.

Although the models are not able to reproduce the variations observed in the measured concentrations, it is quite important to notice that the cumulative amounts (Figure 12b) are correctly reproduced and give the same amount of toluene that has been washed from the tank as the measured one at 80 days.

Table 2: distribution of the permeability and concentrations of pollutant in napl phase for the modelled cases during the water flushing period.

Case	property	Lens middle	Blocks middle	Lens top & bottom	Blocks top & bottom
Homog	Permeability	34.56		2.5	
	Decane_napl	0.253		0.253	
	Toluene_napl	0.466		0.466	
Heterog 4 blocks	Permeability	70	14	5	1
	Decane_napl	0.126	0.506	0.126	0.506
	Toluene_napl	0.23	0.932	0.23	0.932
Heterog 3 blocks + S	Permeability	34.56	7	5	0.5
	Decane_napl	0.19	0.586	0.19	0.586
	Toluene_napl	0.35	1.08	0.35	1.08
Heterog 8 blocks	Permeability	34.56	14	5	0.5
	Decane_napl	0.19	0.49	0.19	0.49
	Toluene_napl	0.35	0.9	0.35	0.9
Lines	Permeability	34.56	34.56	5	5
	Decane_napl	0.062	0.106	0.062	0.106
	Toluene_napl	0.116	1.86	0.116	1.86

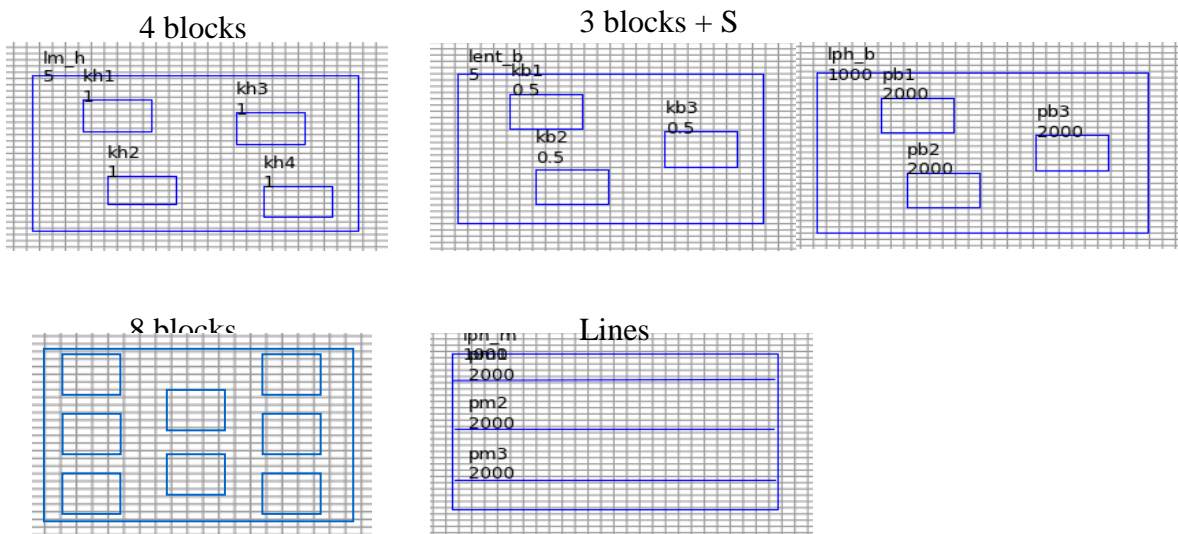


Figure 11: Different schemes of heterogeneity implemented. In the blocks scenarios zones permeability are the same but differ from the global lens. For lines scenario only the chemistry on the lines of cells are different.

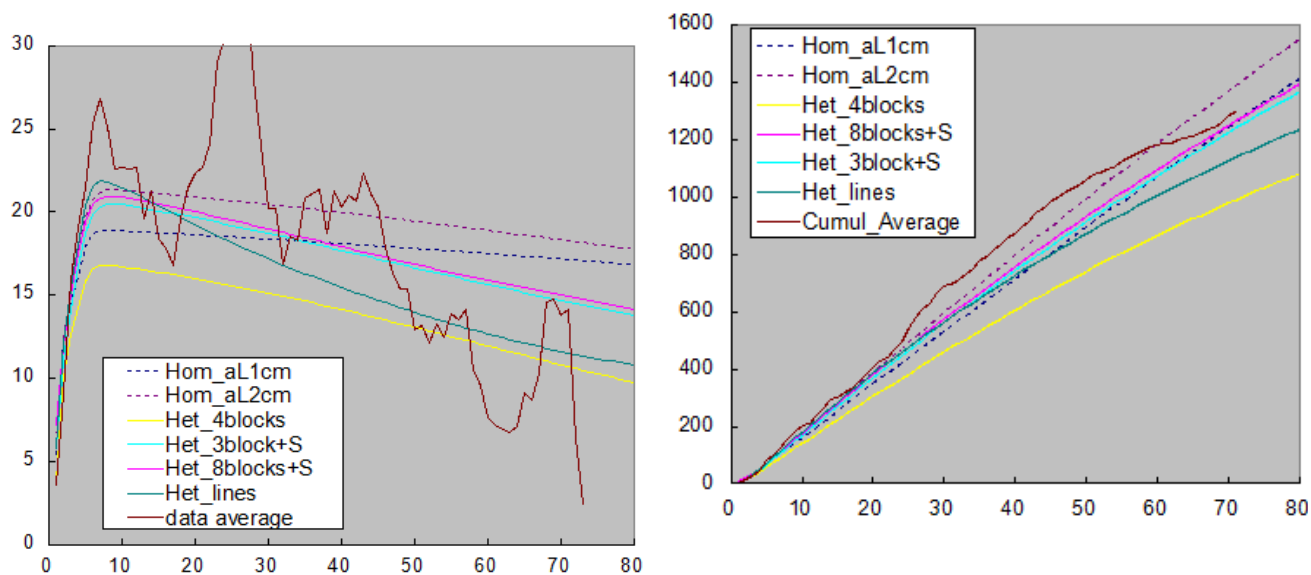
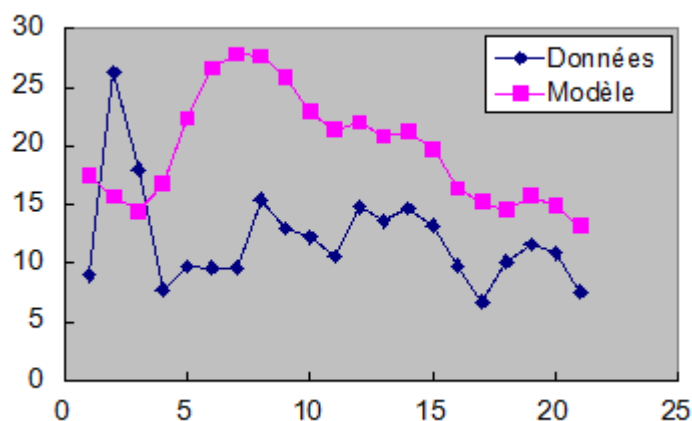


Figure 12: results from the different schemes of heterogeneity: a) concentrations b) cumulative values of concentrations

Surfactant

The surfactant flushing lasted 21 days and was started after the water flushing. The discharge was higher than during the water period, with discharge varying from 60 to 180



L/d instead of 45 L/d.

Figure 13 shows the temporal evolution of the average toluene concentrations at the outlet of the tank. It appears that the simulated concentrations are in the same range as the measured ones, but, in average they are around 25 % higher than the measured ones. This might be explained by the fact that the starting NAPL distribution was given by the final results of the washing phase and it appeared that these concentrations were already higher than the measured ones. It seems therefore that the effect of the surfactant is correctly simulated but the NAPL and permeability spatial distributions at the start did not provide enough isolated regions.

After day 5, the variations given by the model show a similar trend as the measured ones. They do correspond to variations of the flow rate. These variations are much less pronounced than the variations of discharge, therefore there is not a strict dilution effect : the concentrations are diluted during high flow but dissolution increases too, leading to smoother variations.

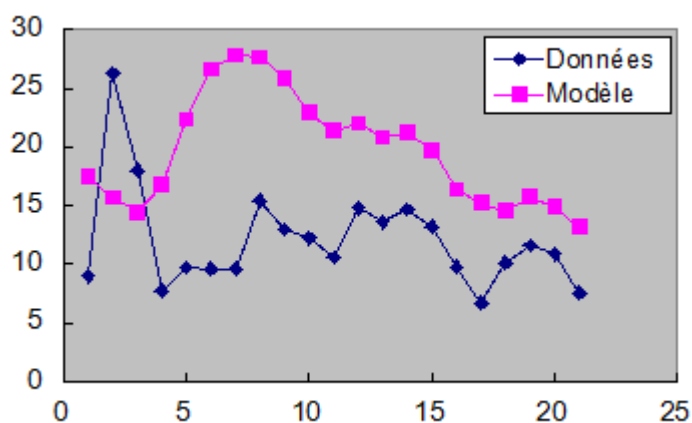


Figure 13: temporal evolution of concentration during the surfactant flushing, measured and modelled values. (ajouter valeurs du débit d'injection)

The NAPL content of the lenses clearly show the effect of surfactant addition, the slope of the NAPL depletion decreases steeply through the addition of surfactant.

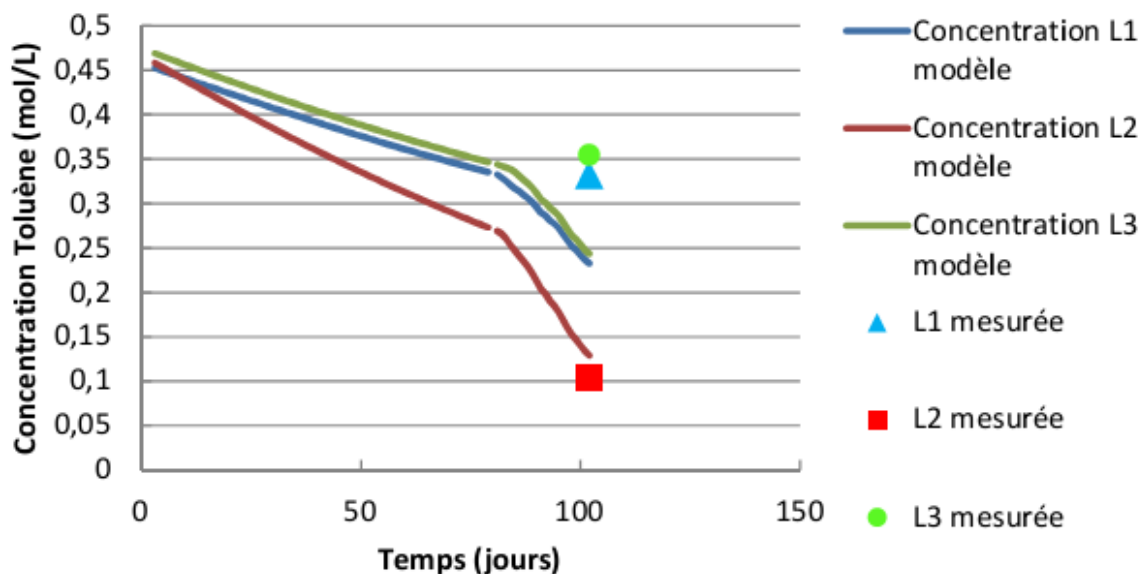


Figure 14: Temporal evolution of the toluene content of the three NAPL lenses, modelled and measured, for the water and then surfactant washing. (mettre en fonction de VP)

Persulfate oxidation

In order to take under consideration the density effects, the persulfate models were run using Seawat. The run was done in two steps: Seawat is run with a tracer that has the same mass concentration as the injected persulfate (or salt) and then PHT3D is run using the flow file previously generated by Seawat and thus takes under consideration the density effect and the reactions, assuming that the reactions do not significantly change the solution density. This assumption can be used because the reaction did not produce or consume solids.

Density effects

During the first phase of the injection the 52.5 g/L solution containing Persulfate and Fe was injected in only one well, located in front of the lowest lens. As supposed, this high density water clearly flowed down in the model (Figure 15). However, it appears that the lens located at the bottom of the tank received the persulfate solution, that stayed at that place during 7 to 10 days according to the place in the lens.

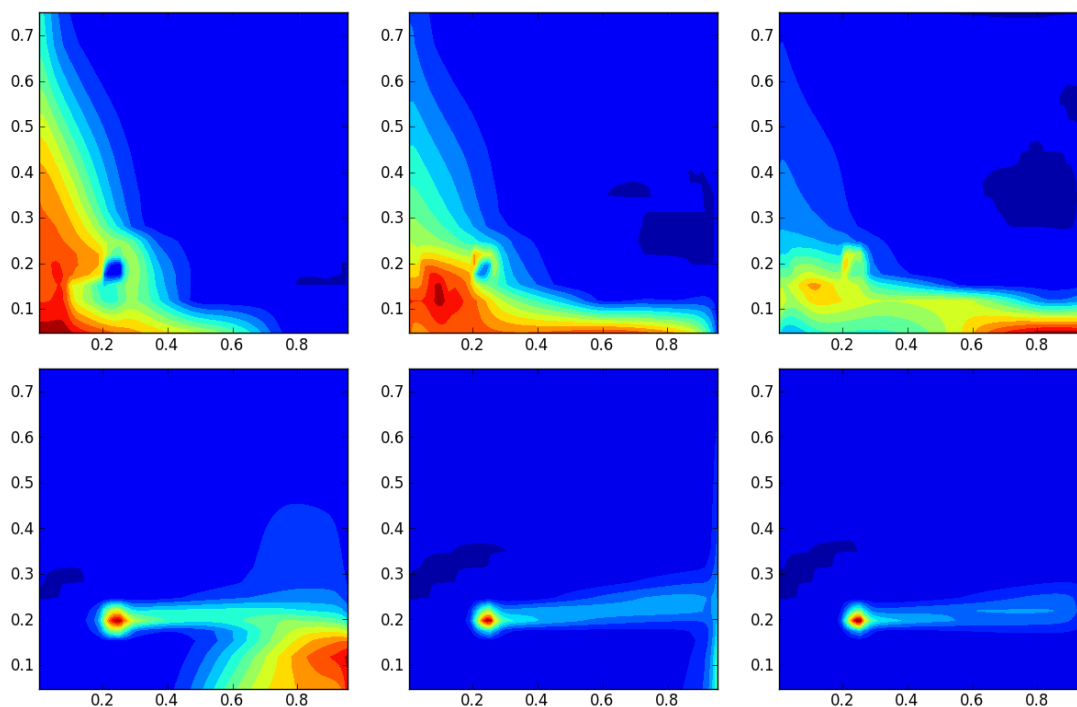


Figure 15: Temporal evolution of the persulfate spatial distribution during the first phase, in the vertical cross section including the well l1 at 2,4,8,12,16 and 20 days.

During the next phase, the tank was entirely flushed with persulfate at a concentration of 5.25 g/L which remained in the tank during 7 days, followed by water flushing. For that phase, it was not necessary to calculate the density effect as the whole tank was filled rapidly with the same solution.

The next phase included a flushing of the tank with a salt solution at 50 g/L and then injection of persulfate at 52.5 g/L on top of the tank. This phase was modelled with a starting concentration of 50g/L.

Chemical reaction

The used reaction rates were the one measured during batch experiments.

During the first phase, as shown above, the injected persulfate flowed down due to density effects and reacted with toluene present in the bottom lens, the product being sulfate and CO₂. Figure 9, 10, 11 show the respective profiles of persulfate, sulfate and toluene on a vertical plane passing through the injection well. During the days 1 to 9, a no flow period, persulfate that reached the lens completely disappeared, and was transformed to sulfate. The concentrations of sulfate reached concentrations as high as 30 mmol/L higher than the injected concentrations of persulfate. This is mainly due to the stoichiometry of the reaction where one mole of persulfate is transformed to two moles of sulfate. Despite this significant reaction, the toluene plume did not seem to be largely influenced by the reaction. There was a secondary effect of the flowing down plume of

persulfate that created vertical flow of the toluene at the right boundary of the toluene lens. This effect disappeared when the flow was started after 8 days.

The mass balance during the phase 1 is presented on

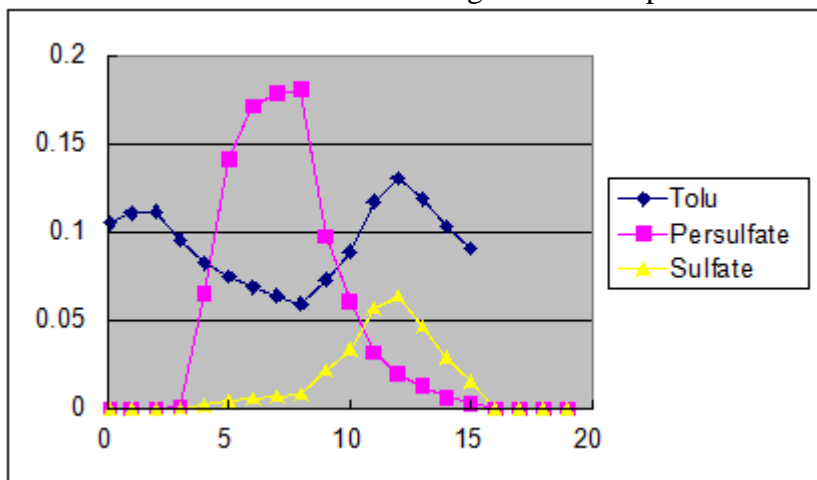


Figure 19, where the nb of moles of persulfate and sulfate were converted to toluene equivalent using the stoichiometry of the reaction, to be able to compare the different substances. As can be seen with the given reaction rate (0.07 day^{-1} or a half life of 10 days) almost all persulfate was transformed to sulfate (indeed there was no flow during 7 days), and the amount transformed is higher than the amount of toluene present in the plume. However, as can be seen on the same figure the toluene present as Naphl is much higher than the dissolved one and thus decrease only very slowly during that phase.

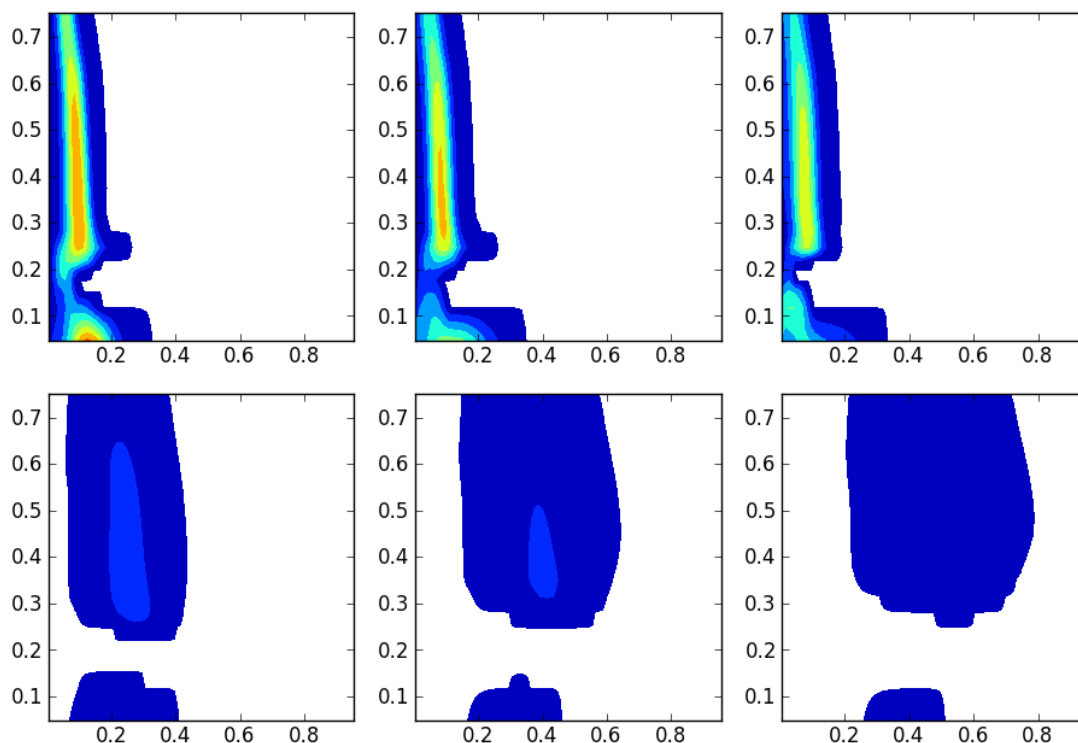


Figure 16: Concentration profiles of persulfate during injection 1 at times 2,4,8,12,16 and 20 days, contours for 3 to 30 mmol/L

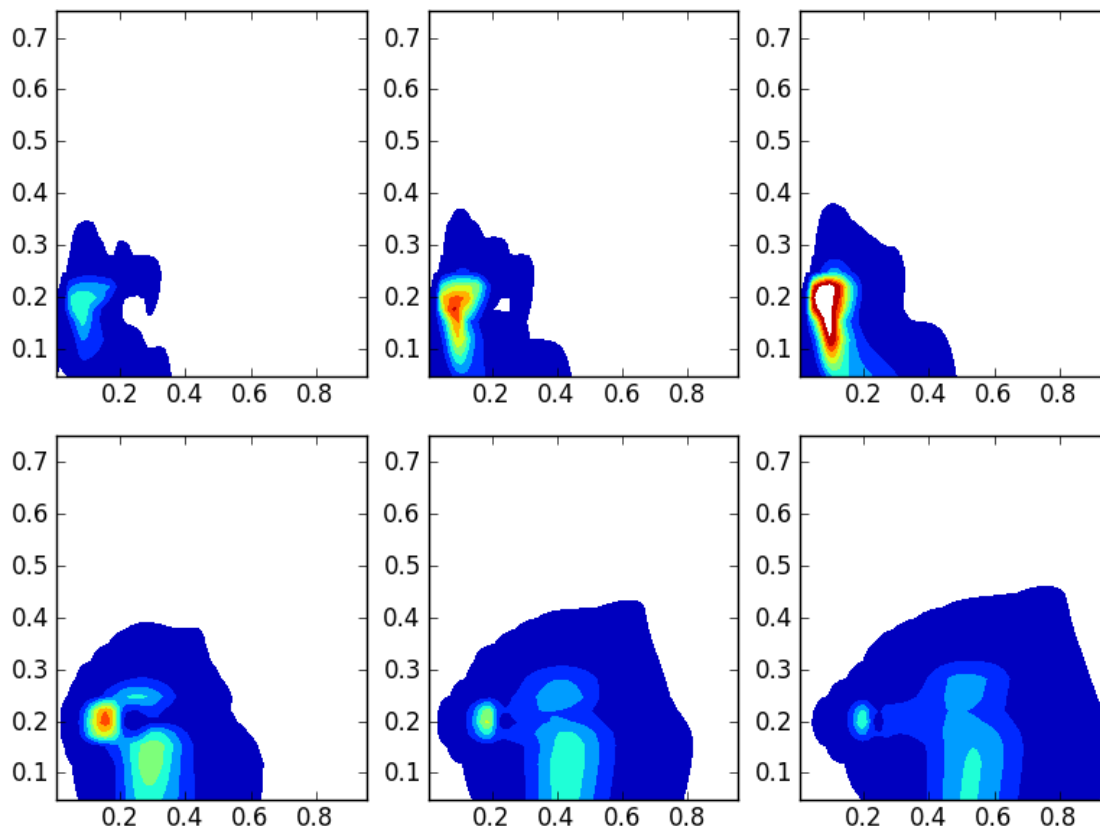


Figure 17: Concentration profiles of sulfate during injection 1 at times 2,4,8,12,16 and 20 days, contours for 3 to 30 mmol/L

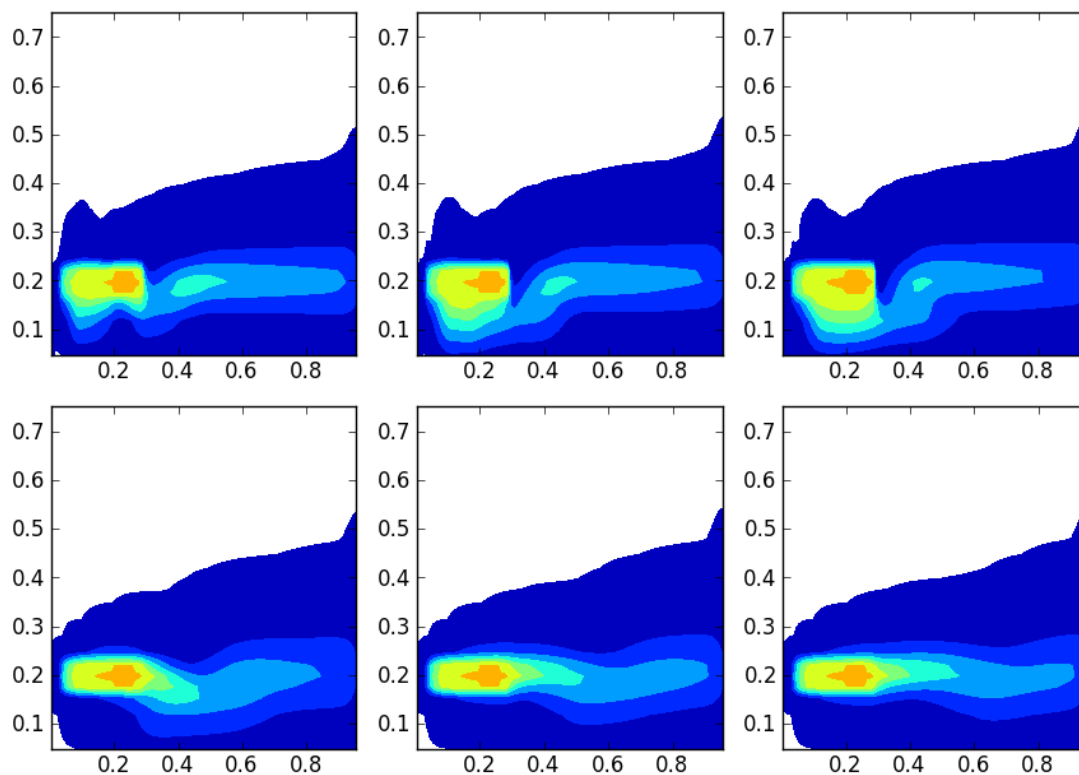


Figure 18: Concentration profiles of toluene during injection 1 at times 2,4,8,12,16 and 20 days, contours for 0.6 to 6 mmol/L

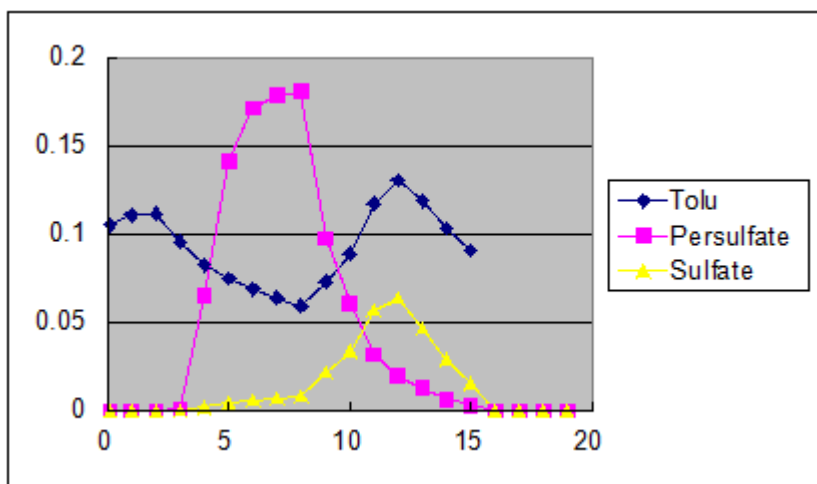


Figure 19: Concentrations at the outlet in front of the injection well, all expressed in mmol/L of toluene to consider stoichiometry

Phase 2

During phase 2 a homogeneous concentration (5 g/L or 26 mmol/L) was delivered in the tank at very high discharge rate during one day, and then rested for 7 days and the flow

was restarted at a rate of 15 L/d in each well. There is therefore no concern of density as the total concentrations are homogeneous over the tank. Figure 20 presents the average modelled concentrations at the outlet of the tank during the washing period (7 to 19 Days). The persulfate concentrations remain significant because the oxidation occurs only close to the lenses, elsewhere persulfate did not react, leading also to low average sulfate concentrations. It is quite clear that during that phase the concentrations of persulfate were quite low compared to toluene, considering the stoichiometry.

Toluene concentrations are close to 0.11 mmol or 10 mg/L, similar to the one at the end of the water flushing phase.

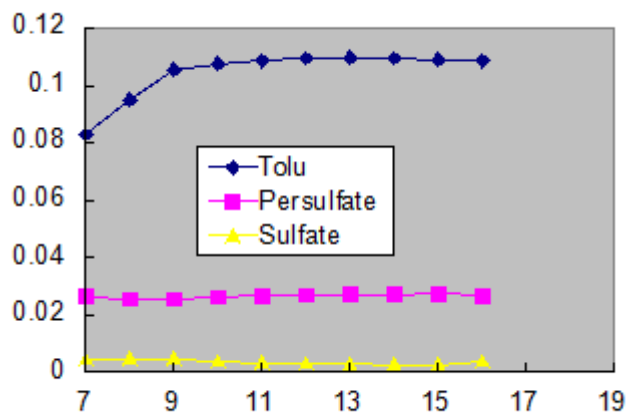


Figure 20: evolution of the concentrations (expressed in mmol/L equivalent toluene) at the tank outlet during the washing period in Phase2.

Concerning the remaining NAPL phase, composed of toluene and decane, the simulated toluene content of each lens are given in Figure 21. Contrary to surfactant where a clear decrease in slopes of Napl content were observed, it is quite clear, for phase 1 and 2 that the results are not much different than simple ashing with water. This is due to the fact that during phase 1 the concentrations of persulfate were high but most of the product was lost at the bottom of the tank. For phase 2 the concentrations of persulfate were quite low compared to the amount required to remove toluene.

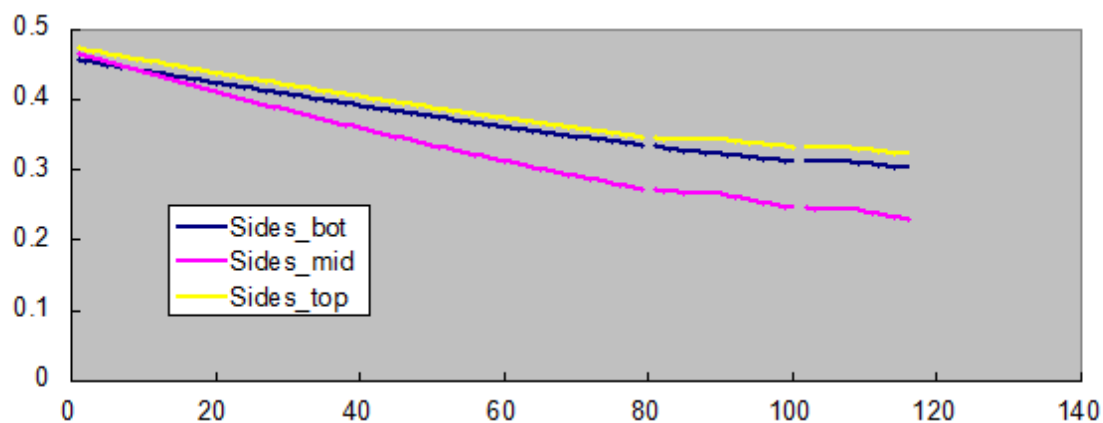


Figure 21: temporal evolution of toluene content of the napl phase, including flushing with water and the two first phases of persulfate addition.

Phase 3

(je ne suis pas sur que les résultats dessous soit vraiment exacts, je n'ai pas encore fait la simul en repartant des valeurs de ph2 précises, mais le principe ne sera pas changé)

It can be seen on Figure 22 that during phases 3 the decreasing slopes of toluene content in the napl phase did not really change. If the reaction is present, the amount of persulfate reaching the top lens is finally too small during that period.

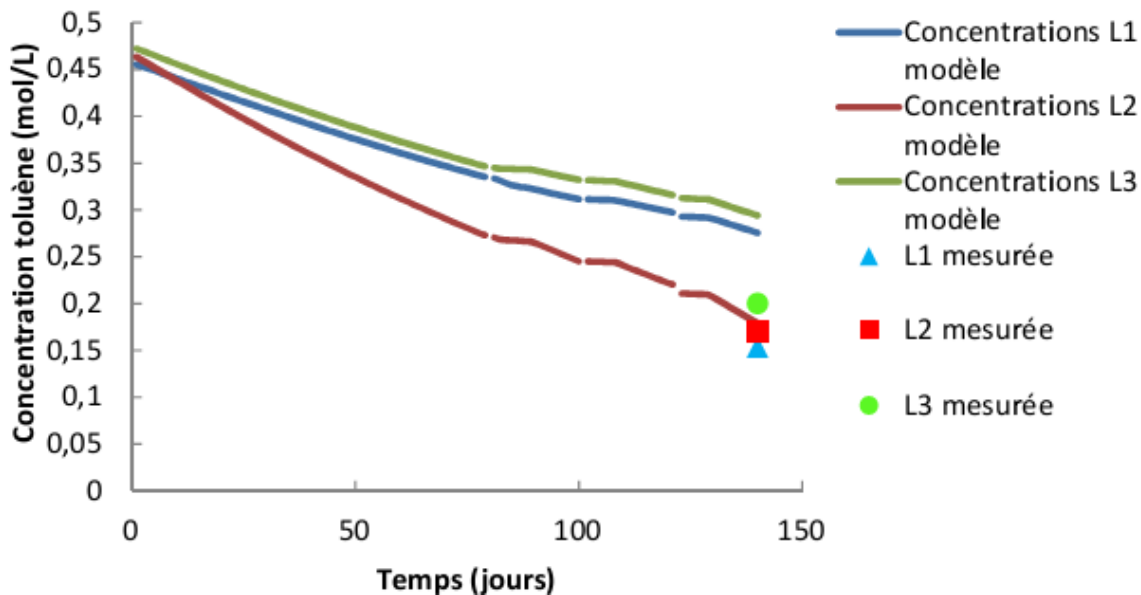


Figure 22: temporal evolution of toluene content of the napl phase, including flushing with water and the two first phases of persulfate addition, including phase 3

Conclusion

The comparison of four 3D experiments on mildly heterogeneous media containing

NAPL lenses based on different remediation techniques revealed important features. At first, the thermal treatment is the only one that can easily reach 100% removal. Due to the effect of co-boiling, it is not necessary to reach 100°C to reach this efficiency; the temperature has to be calculated for each NAPL mixture but is often around 80°C. As a second technique, it seems that surfactant flushing would be able to reach a high removal as shown by the modeling results. In the used configuration for air injection, sparging seem to have reach a plateau as all the air is passing through fixed position channels and diffusion of dissolved contaminants to these air channels is slow. Oxidation seems to be intermediate between surfactant and sparging as the remaining dissolved flux after several oxidation steps is still significant, but small enough to leave the source zone.

Modelling showed that the density effects can be very important on oxidant behavior, mainly because persulfate is dense with a low content of electron acceptor. The density effect can however be used to enhance the efficiency of the method by dropping a dense solution on the top of the contaminated layer. Although requiring a high skill in injection this could increase the efficiency of the oxidation technology.

As already mentioned by several authors the water flushing period have led to an enhanced heterogeneity of the source zones. During the first stage of water flushing this heterogeneity is not visible in dissolved concentrations, but at the end, of this period, it leads to the presence of isolated zones of high NAPL content that are difficult to remove by any treatment technique.

On the several month of treatment, decane is removed as much as toluene in most of the sampled areas. This is explained by a faster toluene removal and a slower decane removal with these processes occurring on the same areas and with high flow rates.

Bibliography

- Cavanagh, B. A.; Johnson, P. C.; Daniels, E. J. Reduction of Diffusive Contaminant Emissions from a Dissolved Source in a Lower Permeability Layer by Sodium Persulfate Treatment. *Environ. Sci. Technol* **2014**.
- Chao, K.; Kee, S.; Huang, M. Mass Transfer of VOCs in Laboratory-Scale Air Sparging Tank. *J. Haz. Mater.* **2008**, *152*, 1098–1107.
- Conrad, S. H.; Glass, R. J.; Peplinski, W. J. Bench Scale Visualization of {DNAPL} Remediation Processes in Analog Heterogeneous Aquifers : Surfactant Floods and in Situ Oxidation Using Permanganate. *J. Contam. Hydrol.* **2002**, *13* 49.
- Hood, E. D. Permanganate Flushing of DNAPL Source Zone : Experimental and Numerical Investigation, 2000.
- Krol, M. M.; Sleep, B. E.; Johnson, R. L. Impact of Low-Temperature Electrical Resistance Heating on Subsurface. *Water Resour. Res.* **2011**, *47* (January), 1–12.
- Londergan, J. T. Londergan2001_GWMR_ComparSurfactSites1.pdf. *Ground Water Monit. Remediat.* **2001**.
- Mackinnon, L. K.; Thomson, N. R. Laboratory-Scale in Situ Chemical Oxidation of a Perchloroethylene Pool Using Permanganate. *J. Contam. Hydrol* **2002**, *56*, 49–74.

- Oostrom, M. Movement and Remediation of Trichloroethylene in a Saturated , Heterogeneous Porous Medium 2 . Pump-and-Treat and Surfactant Flushing. *J. Contam. Hydrol* **1999**, 179–197.
- Page, J. W. E.; Soga, K.; Illangasekare, T. The Significance of Heterogeneity on Mass Flux from {DNAPL} Source Zones: An Experimental Investigation. *J. Contam. Hydrol.* **2007**, *94* (3-4), 215–234.
- Rogers, S. W.; Ong, S. K. Influence of Porous Media, Airflow Rate, and Air Channel Spacing on Benzene NAPL Removal during Air Sparging. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (5), 764–770.
- Saenton, S. Effect of Source Zone Heterogeneity on Surfactant Enhanced NAPL Dissolution and Resulting Remediation End Points. *J. Contam. Hydrol* **2002**, No. October 2015.
- Schaerlaekens, J.; Feyen, J. Effect of Scale and Dimensionality on the Surfactant-Enhanced Solubilization of a Residual DNAPL Contamination. *J. Contam. Hydrol* **2004**, *71*, 283–306.
- Schnarr, M.; Truax, C.; Farquhar, G.; Hood, E.; Gonullu, T.; Stickney, B. Laboratory and Controlled Field Experiments Using Potassium Permanganate to Remediate Trichloroethylene and Perchloroethylene {DNAPLs} in Porous Media. *J. Contam. Hydrol.* **1998**, *29* (3), 205–224.
- Taylor, T. P.; Pennell, K. D.; Abriola, L. M.; Dane, J. H. Surfactant Enhanced Recovery of Tetrachloroethylene from a Porous Medium Containing Low Permeability Lenses. *J. Contam. Hydrol.* **2001**, *48* (3-4), 325–350.
- Zhang, C.; Werth, C. J.; Webb, A. G. Investigation of Surfactant-Enhanced Mass Removal and Flux Reduction in 3D Correlated Permeability Fields Using Magnetic Resonance Imaging. *J. Contam. Hydrol* **2008**, *100*, 116–126.

ANNEXE 3.9

Rapport scientifique

Incertitudes liés au calcul de l'efficacité des traitements thermique

1. Etude multicritères de la dépollution par méthodes thermiques

L'étude de rapports de travaux de dépollution des sols a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres et actions sur l'efficacité de la dépollution. Néanmoins, le niveau d'influence de ces paramètres est compliqué à estimer et il n'existe pas de corrélation simple entre un paramètre et l'efficacité. Le projet s'est donc orienté vers la recherche d'un paramètre multicritères. Pour cela, l'étude s'est tout d'abord portée sur les méthodes thermiques.

Pour la comparaison des techniques de traitements utilisant des procédés thermiques pour la réhabilitation d'un sol, 11 rapports de dépollution ont été utilisés.

Dans ces rapports, l'efficacité du traitement varie de 37% à 99% de réduction de la concentration du contaminant.

Dans ces rapports, différents paramètres sont indiqués comme étant importants ou intéressant à étudier, comme par exemple, la géologie, le calcul du rayon d'influence, la stérilisation du milieu, ou encore la limitation des flux d'eau. Pour chaque site, il a été recherché si oui ou non ces paramètres étaient étudiés.

Le site où la réduction a été la plus faible, et celui où elle a été la plus forte ont ensuite été comparés.

Tableau 1 : Détermination des paramètres essentiels pour le traitement thermique

Nom Site	Beale Air Force Base	Former Woodbriar, Richmond, Virginia
Nom publication	ER-0014-FR	Azalea C&P Report Final May 7 2010
Polluant	Solvants chlorés	Solvants chlorés
Technique	Thermique	Thermique
Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux
Surface panache (m ²)	4378,7	1212
Surface zone source (m ²)		
Masse polluant (kg)	453,6	
Nombre de puits	10	16
Géologie	Bien	Bien
Hydrogéologie	Bien	Bien
Géochimie	Bien	Bien
Détermination de la zone polluée	Bien	Bien
Création d'un modèle	Oui	Non
Technique évolutive selon mesures de terrain	Oui	Oui
Gestion du Rebond	Non	Non
Rayon d'influence	Non	Non
Spécificités de la technique	Spécificités de la technique	Spécificités de la technique
Limitation des flux d'eau	Non	Flux d'eau très faible naturellement
Etude de la stérilisation du milieu	Non	Non
Etude de la migration des contaminants	Non	Non
Etude des propriétés physiques des roches	Non	Non
Energie utilisée (kcal)	4,52E+07	3,61E+09
kcal/quantité polluant	99632,85935	Non disponible
Spécificités du polluant	Spécificités du polluant	Spécificités du polluant
Etude des métabolites	Oui	Oui
Efficacité	Efficacité	Efficacité
Pourcentage réduction polluant	37%	99%

Deux paramètres sont sensiblement différents sur ces deux sites, tout d'abord la limitation des flux d'eau entrants dans la zone chauffée, ainsi que la quantité d'énergie utilisée pour chauffer cette zone. Dans le rapport de dépollution de la Beale Air Force Base, il est décrit que cette faible réduction provient du fait qu'au niveau de certains puits, la température ciblée n'a pas pu être atteinte ; dans ces puits, il n'y a pas eu de diminution de la concentration en polluant.

L'obtention de la température ciblée semble donc être un critère primordial pour la bonne efficacité d'un traitement. Deux paramètres semblent être reliés à ce critère : la limitation des flux d'eau et l'énergie utilisée pour le chauffage de la zone cible.

Ce rapport a ensuite été recherché sur les autres sites étudiés :

Tableau 2 : Comparaison des différents rapports de traitements thermiques

Nom Site	Beale Air Force Base	Savannah River Site 321-M Aiken, South Carolina	Naval Air Warfare Center, New Jersey
Nom publication	ER-0014-FR	Dynamic Underground [...] at the Savannah River	ER-200715-FR
Polluant	Solvants chlorés	Solvants chlorés	Solvants chlorés
Technique	Thermique	Thermique	Thermique
Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux
Limitation des flux d'eau	Non	Non	Non
	Non	Non	Non
Energie utilisée (kcal)	4,52E+07	Non disponible	4,55E+08
kcal/quantité polluant	9,96E+04	Non disponible	2,53E+06
Efficacité	Efficacité	Efficacité	Efficacité
Pourcentage réduction polluant	37%	44%	55%
Remarques	La moitié des puits ne sont pas impactés par la montée en température	Température pour l'extraction du PCE difficilement atteinte, une circulation d'air limite le chauffage dans la zone source	94,5% de réduction dans les puits où la température d'ébullition a été atteinte

Nom Site	Visalia Poelyard, California	DOE Portsmouth Deployment, Ohio	Avery Dennison Site, Waukegan, Illinois
Nom publication	HPO-DUS; In Situ [...] Pyrolysis-Oxidation	HPO-DUS	542r04016/20030623_323
Polluant	Créosote, diesel, solvants chlorés	TCE	Solvants chlorés (Chlorure de Méthylène)
Technique	Thermique	Thermique	Thermique
Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux
Limitation des flux d'eau	Non	Non	Non
	Non	Non	Non
Energie utilisée (kcal)	Non disponible	Non disponible	4,20E+09
kcal/quantité polluant	Non disponible	Non disponible	5,26E+05
Efficacité	Efficacité	Efficacité	Efficacité
Pourcentage réduction polluant	79,50%	80%	82%
Remarques			

Nom Site	Manufacturing facility, Skokie, Illinois	Chemical Manufacturing facility, Portland, Indiana	Former Woodbriar, Richmond, Vg
Nom publication	542r04016/skokie	542r04016/20030623_324	Azalea C&P Report Final May 7 2010
Polluant	Solvants chlorés	Solvants chlorés	Solvants chlorés
Technique	Thermique	Thermique	Thermique
Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux	Paramètres généraux
Limitation des flux d'eau	Non	Oui à l'aide d'une tranchée de déshydratation	Flux d'eau très faible naturellement
	Non	Oui	Non
Energie utilisée (kcal)	1,53E+06	Non disponible	3,61E+09
kcal/quantité polluant	Non disponible	Non disponible	7,85E+07
Efficacité	Efficacité	Efficacité	Efficacité
Pourcentage réduction polluant	86,20%	99%	99%
Remarques			Perméabilité trop faible, ajout d'une circulation d'eau pour refroidir les électrodes

La limitation des flux d'eau semble donc être un paramètre important pour l'efficacité de la dépollution, car il permet une bonne mise en température de la zone ciblée dans les cas où la perméabilité du sol est élevée. Afin de vérifier cette hypothèse, le rapport entre l'énergie utilisée et l'énergie théoriquement nécessaire a été calculé sur 7 rapports où toutes les informations étaient disponibles.

$$Q_{th} = C_w \times n \times (V_t + V_e) \times \Delta t + C_s \times (1 - n) \times V_t \times \Delta t \text{ (kJ)}$$

Avec, C étant la capacité thermique volumique (kJ/m³/K), n étant la porosité, V_t étant le volume de sol traité (m³), V_e étant le volume d'eau ayant traversé le volume traité (m³), Δt étant la différence de température entre l'état initial et l'état final (K).

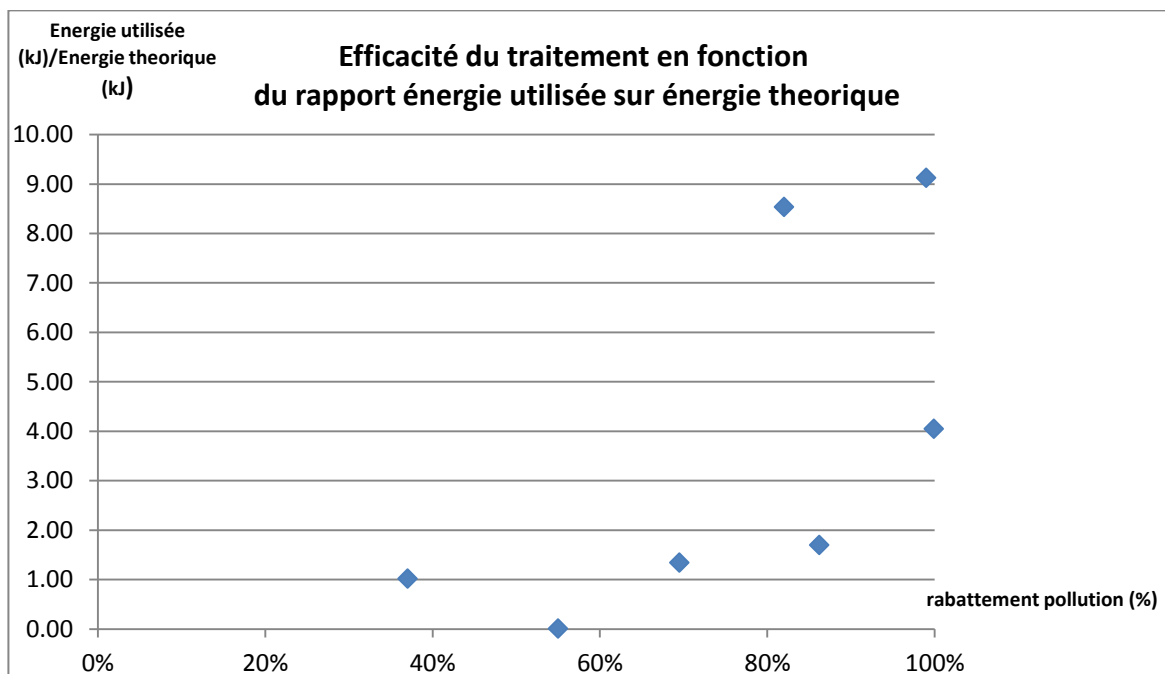


Figure 1 : Efficacité de la dépollution en fonction du rapport énergie utilisée/ énergie théorique

Ce graphique montre une relation entre le rabattement de la pollution et le rapport Energie utilisée/Energie théorique. Si ce rapport est inférieur ou égal à 1, alors la dépollution sera en grande partie inefficace, s'il est supérieur à 1 alors l'efficacité sera supérieure. Néanmoins, les pourcentages de rabattements de la pollution sont variables et dépendent d'autres facteurs, notamment la distance entre les puits.

Ce calcul prend en compte de nombreux paramètres, comme la porosité, la nature du substrat, la perméabilité, et le gradient hydraulique. Afin de mettre en évidence l'influence de la variation de ces paramètres, il a semblé nécessaire de modéliser des courbes de références pour chacun d'eux.

2. Modélisation thermique

Afin de simuler des courbes de références, le modèle iQpht3d, utilisant les codes de calculs de Modflow et de Mt3dms a été utilisé. Le premier modèle créé est un modèle radial, dans le but de simuler la propagation de la chaleur dans le sol à partir d'un puits.

2.1. Modèle Radial

Ce modèle avait pour but de mettre en évidence l'influence des caractéristiques du sol sur la propagation de la chaleur dans le sol. Pour cela, les caractéristiques physiques (porosité, perméabilité, coefficient de sorption) de différents substrats, rencontrés dans les rapports de dépollution, ont été recherchées dans la bibliographie.

Tableau 3 : Paramètres physiques des différents substrats

Substrat	Porosité	Perméabilité (m/j)	Coefficient de sorption (m ³ /kg)
Argiles	0.42	8.65E-05	2.30E-04
Limons	0.48	0.086	2.30E-04
Sables	0.36	8.64	1.91E-04
Graviers	0.42	85	1.99E-04
Mudstone fracturé	0.5	85	2.30E-04

Le modèle est composé d'un puits injectant un flux de 500°C à 1 m³/j dans un milieu saturé sans gradient hydraulique.

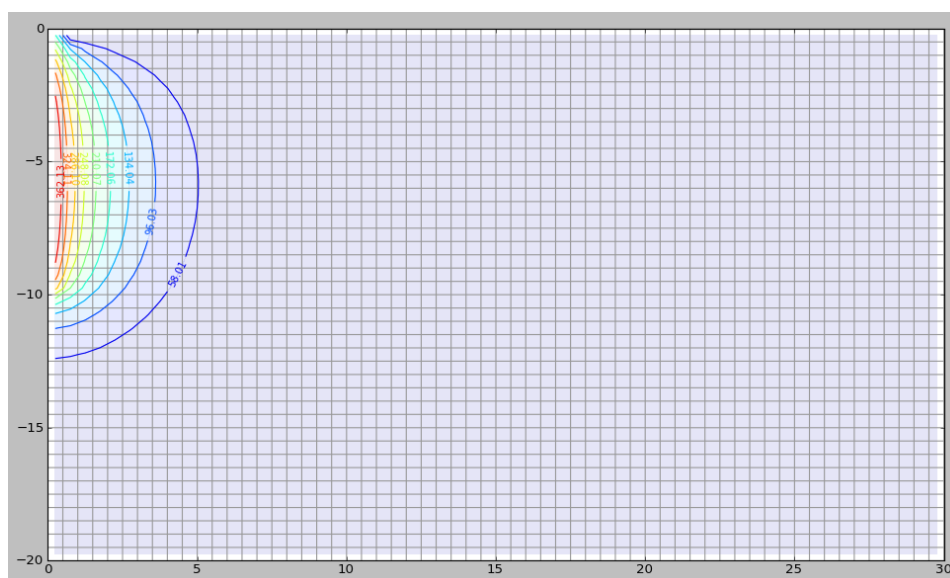


Figure 2 : Simulation d'injection de chaleur dans un sol composé de graviers

La création de ce modèle a permis de créer des courbes de références de la température à différentes distances en fonction de la nature du sol.

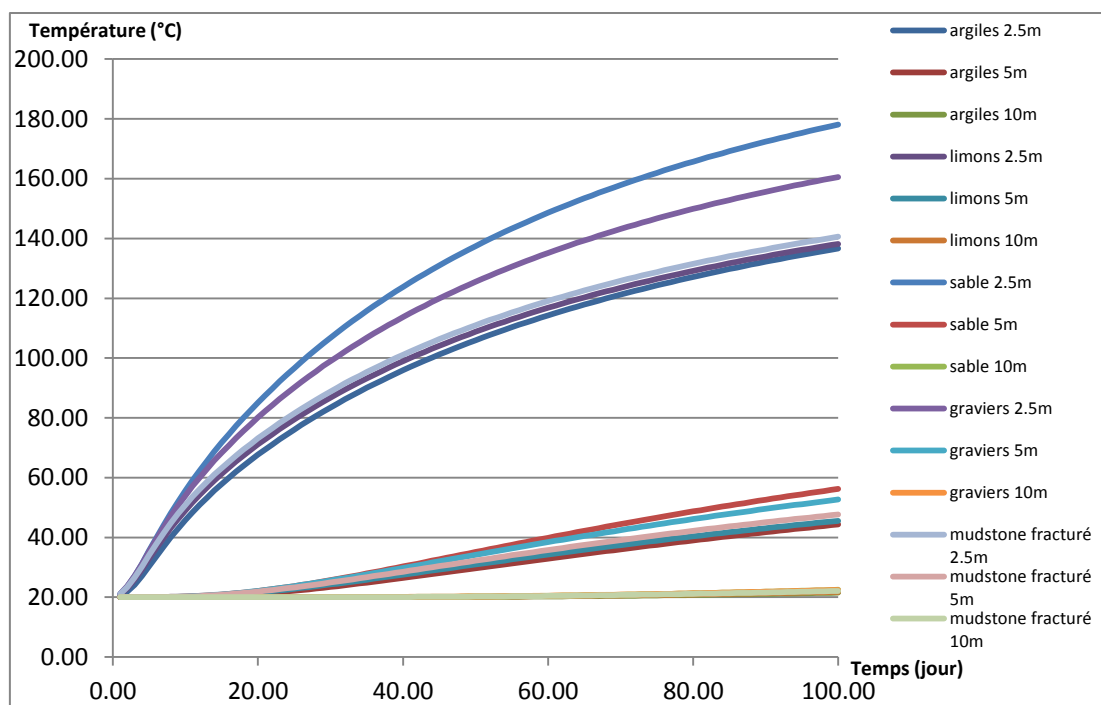


Figure 3 : Simulation de la montée en température au cours du temps de différents substrats

Ce modèle ne permettait pas de prendre en compte le passage de l'eau de la nappe dans le milieu pendant l'opération de chauffe, ce qui entraîne un refroidissement du milieu. Afin de pallier à ce problème, il a été décidé d'utiliser un modèle 3D, permettant de mieux caractériser l'influence du milieu.

2.2. Modèle 3D

Afin de simuler correctement les échanges thermiques dans le sol, il a été décidé d'utiliser un modèle déjà bien caractérisé et calibré. Le modèle utilisé provient de la publication *Thermal Energy Storage in an Unconfined Aquifer 2. Model Development, Validation, and Application*, par John W. MOLSON et Emil O. FRIND.

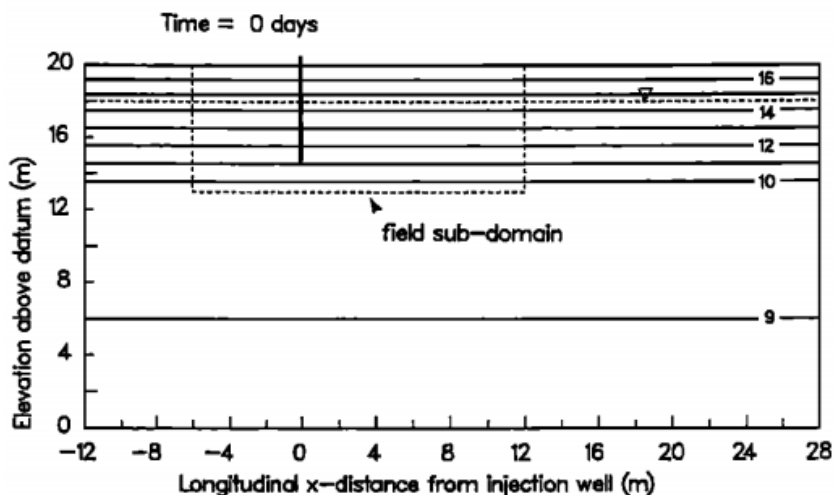


Figure 4 : Schéma explicatif des conditions initiales en température du modèle reproduit

Ce modèle a donc été recréé sur à l'aide de iQpht3d. Pour cela, les différentes couches aux différentes températures ont été recréées. Dans ce modèle, les échanges de température avec l'air sont pris en compte, ce qu'il n'est pas possible de faire avec iQpht3d. Pour résoudre ce problème, une couche de 0.2m d'épaisseur a été rajoutée, avec des caractéristiques équivalentes à celle de l'air, notamment une perméabilité très faible.

Il a donc été possible de simuler de manière convenable ce modèle.

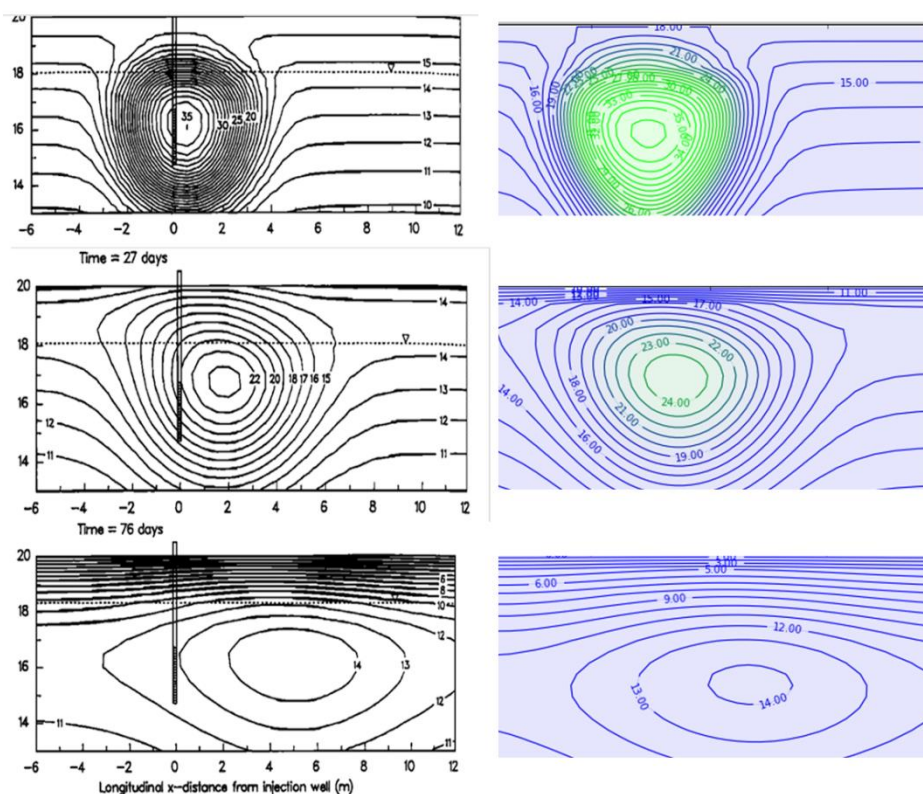


Figure 5 : Comparaison des simulations réalisées avec les données de la publication

2.3. Etude de l'influence du gradient et du substrat sur le traitement thermique

Une fois le modèle calibré, il a pu être utilisé pour répondre à notre problématique. Afin d'observer l'effet de l'écoulement de la nappe sur la propagation de la chaleur et sur la capacité à atteindre des températures de 100°C même aux points les plus éloignés des points de chauffe, il était nécessaire de placer 4 puits dans le modèle. Ces 4 puits, disposés en carré, vont permettre de voir la propagation de la chaleur entre deux puits dans le sens de l'écoulement, et de manière transversale à l'écoulement. En plaçant un point d'observation au milieu des quatre puits, soit le point le plus éloigné des points de chauffe, il est possible de tester la capacité à obtenir la température ciblée en fonction des types de sols et de l'écoulement de la nappe.

Pour cela, 3 types de sols ont été sélectionnés, un substrat sableux, un substrat limoneux et un substrat graviers. Un modèle pour ces trois substrats a été créé avec des paramètres spécifiques de diffusion thermique, de porosité, de perméabilité et de coefficient de partition. Les autres paramètres restent inchangés.

Tableau 4 : Paramètres physiques des différents substrats

Substrat	Limons	Sables	Graviers
Conductivité thermique (m2/jour)	0.074	0.11	0.09
Coefficient de partition (m3/kg)	2.30E-04	1.91E-04	2.30E-04
Porosité	0.3	0.36	0.42
Perméabilité (m/j)	73	259.2	850

Sur ces modèles, différents gradients ont été appliqués, afin de mettre en évidence leurs influences sur les procédés thermiques en fonction du type de sol. Pour chaque gradient, la température et l'énergie utilisée ont été prises en compte. De plus, l'énergie perdue par échappement vertical de vapeur a été estimé par la formule :

$$E = C_s \times t \times T \times S \times k_a \times i \text{ (kJ)}$$

C_s : Capacité thermique de la vapeur (kJ/m3/K)

T : température (K)

t : Temps de chauffe (j)

S : Surface traversée (m²)

k_a : Perméabilité à l'air du sol (m/j)

I : Gradient vertical

- Limons

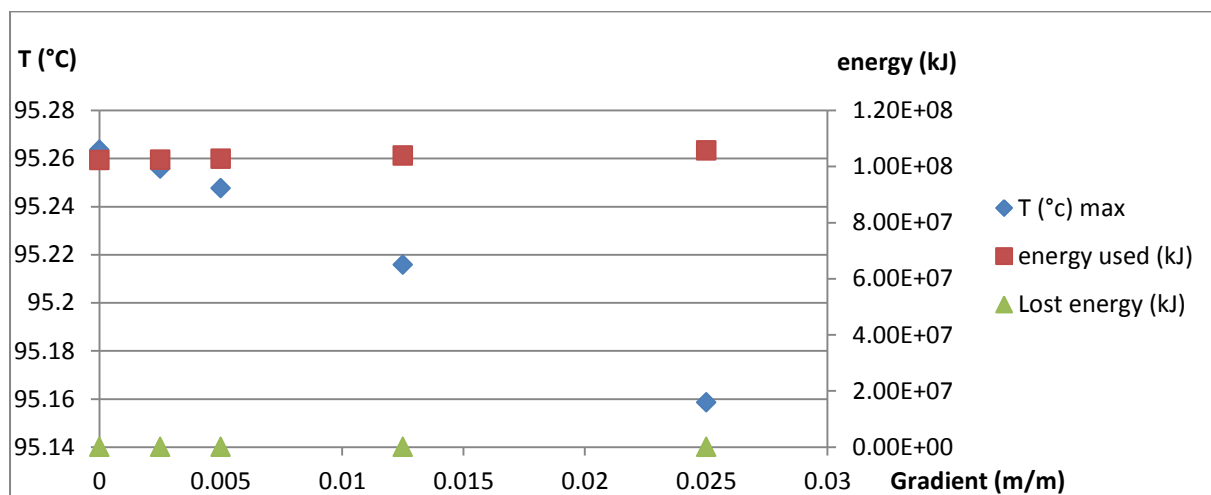


Figure 6 : Influence du gradient sur le traitement thermique des limons

Pour les limons, l'influence du gradient est faible sur tous les paramètres, quel que soit le gradient utilisé, l'énergie utilisée est la même et la température atteinte est pratiquement identique. Cela est dû aux faibles mouvements d'eau dans le sol, ce qui entraîne une diffusion de la chaleur plus lente. De même, peu d'énergie s'échappe par création de vapeur.

- Sables

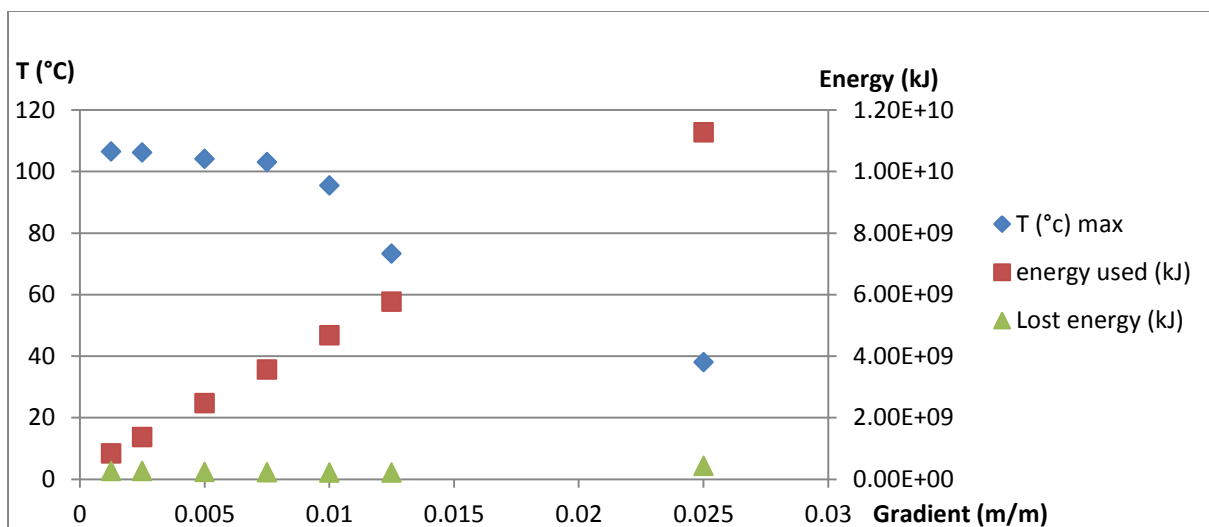


Figure 7 : Influence du gradient sur le traitement thermique des sables

Pour le substrat sable, l'influence du gradient est plus forte. Lorsqu'un gradient faible existe, la montée en température est maximale, les mouvements d'eau permettant une meilleure chauffe du sol. En revanche, lorsque le gradient devient trop fort, l'eau rentrant dans le système refroidit en permanence le sol, empêchant la température d'augmenter. Avec l'augmentation du gradient, l'énergie utilisée augmente proportionnellement ce qui correspond à l'énergie nécessaire pour chauffer l'eau entrant dans le système. L'énergie perdue par échappement de vapeur reste quant à elle constante, quel que soit le gradient. De fait, le pourcentage d'énergie perdu par échappement de vapeur est bien plus faible pour les forts gradients que pour les gradients les plus faibles.

- Graviers

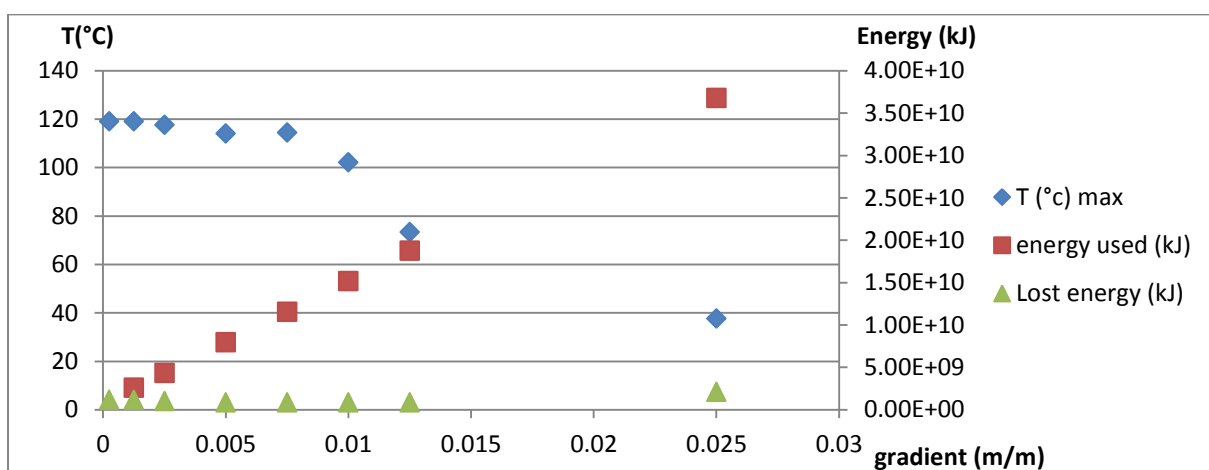


Figure 8 : Influence du gradient sur le traitement thermique des graviers

Comme pour les sables, la température maximale est atteinte lorsque le gradient est faible, l'énergie utilisée augmente avec le gradient, et l'énergie perdue est stable. Là encore, le pourcentage d'énergie perdue diminue avec l'augmentation du gradient.

Après ces essais, il a paru important de mettre en évidence les différences en fonction des substrats pour un même gradient :

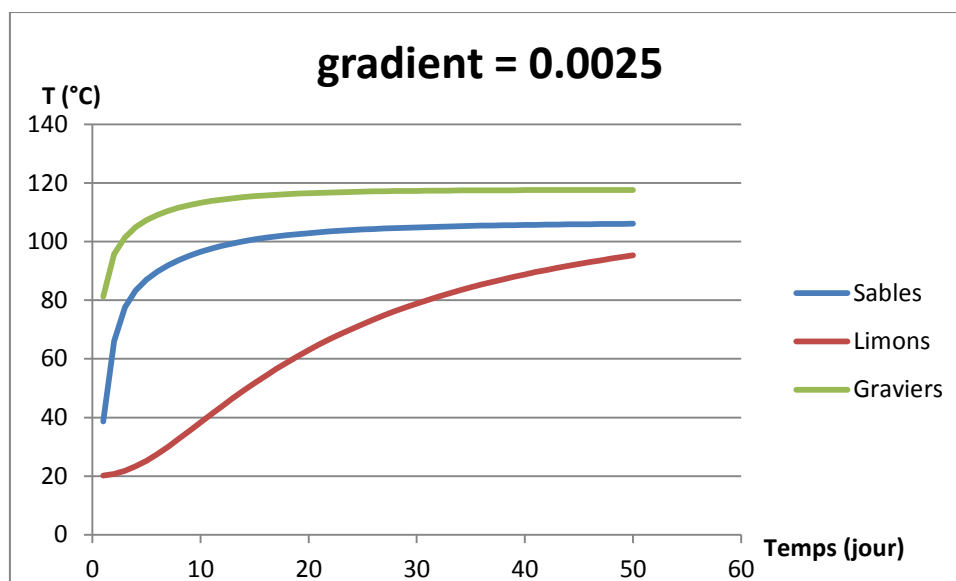


Figure 9 : Différence de température en fonction du substrat, gradient = 0.0025

Lorsque le gradient est faible, il est plus facile de chauffer les sables et les graviers que les limons, les graviers sont le substrat atteignant la température la plus élevée, de 120°C.

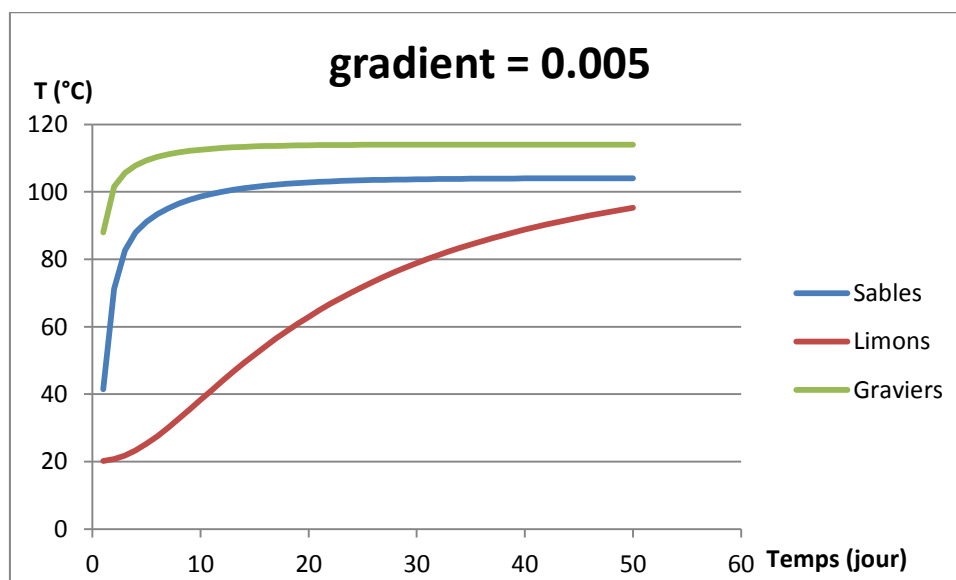


Figure 10 : Différence de température en fonction du substrat, gradient = 0.005

Lorsque le gradient augmente un peu, les températures pour les sables et les graviers baissent, du fait du passage de l'eau qui refroidit le sol.

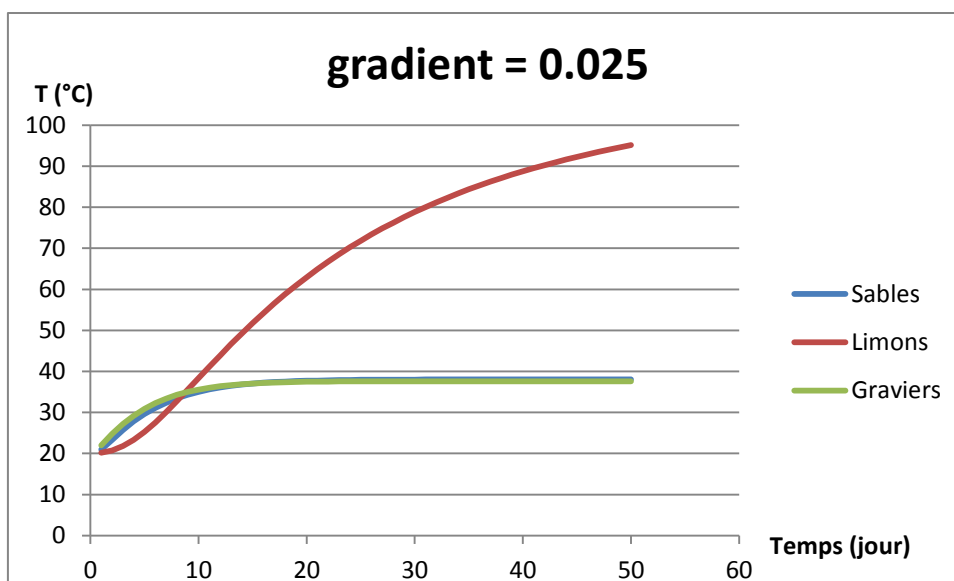


Figure 11 : Différence de température en fonction du substrat, gradient = 0.025

Lorsque le gradient est trop élevé, le traitement thermique dans les substrats sables et graviers n'arrive plus à chauffer le sol. L'entrée d'eau dans le système refroidit en permanence le sol. En revanche, la perméabilité du limon limite le passage de l'eau, et donc le refroidissement du sol. Il devient alors plus aisé de chauffer un substrat limoneux qu'un substrat plus perméable.

Dans de nombreux cas d'études, afin de limiter la perte de chaleur par échappement de vapeur, un « Vapor Cap » est mis en place à la surface de la zone chauffée. Ce Vapor cap isole thermiquement la surface et empêche le refroidissement du sol par l'air ambiant.

Afin de mettre en évidence l'utilité de ce dispositif, il a été décidé de simuler, pour les trois substrats, la mise en place d'un « Vapor Cap » à l'aide du modèle.

- Limons

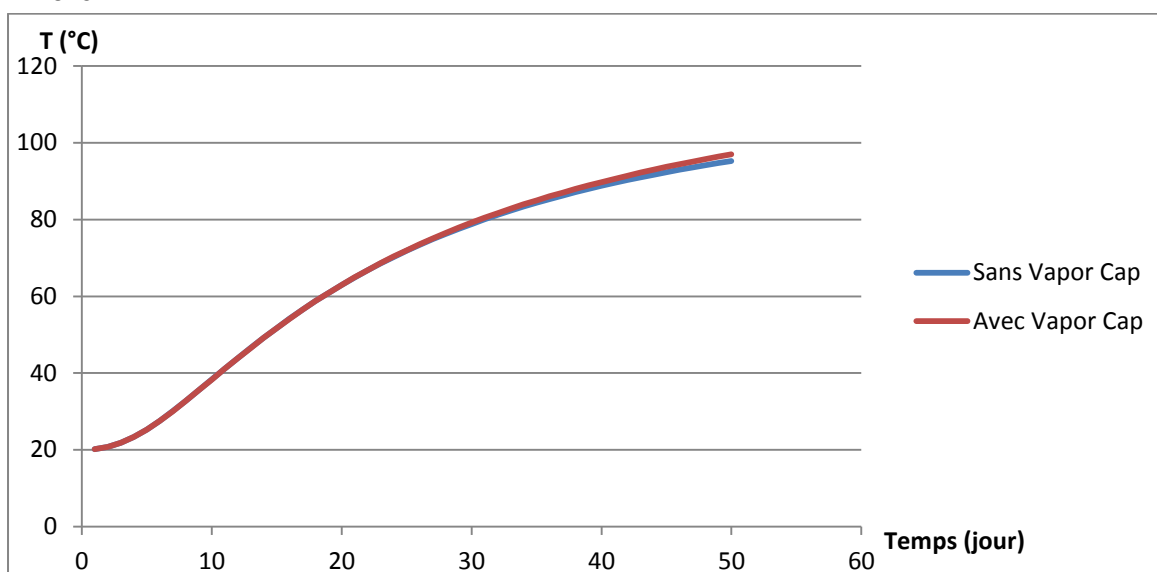


Figure 12 : Influence du Vapor Cap sur le traitement d'un substrat limoneux

gradient (m/m)	0.005	0.005
Vapor Cap	Non	Oui
T (°c) max	95.2475891	97.020752
Energie utilisée (°Cm3)	24459.09	14801.09
Energie utilisée (kJ)	1.03E+08	6.22E+07
Pourcentage énergie perdue	0%	0%

Dans le cas d'un substrat limoneux, la perte d'énergie par échappement de vapeur est faible, le Vapor Cap est donc peu utile. Il permet néanmoins de chauffer un peu plus efficacement le sol, en utilisant moins d'énergie.

- Sables

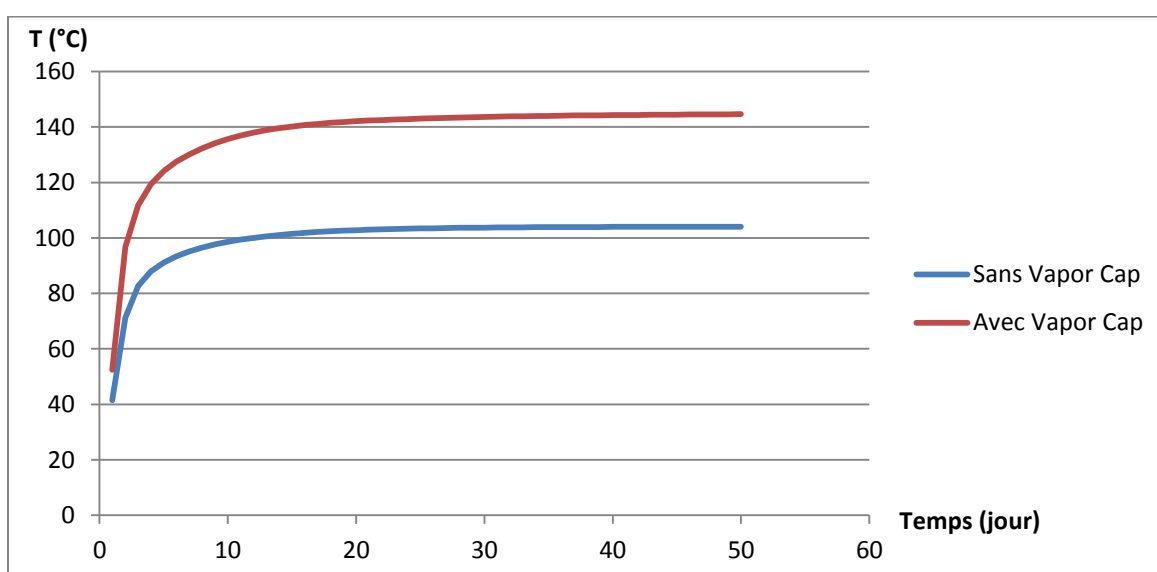


Figure 13 : Influence du Vapor Cap sur le traitement d'un substrat sableux

gradient (m/m)	0.005	0.005
Vapor Cap	Non	Oui
T (°c) max	104.050903	144.631821
Energie utilisée (°Cm3)	586477.6	609556.8
Energie utilisée (kJ)	2.46E+09	2.56E+09
pourcentage énergie perdue	5%	0%

Dans le cas d'un substrat sableux, la perte d'énergie par échappement de vapeur est plus ou moins forte en fonction du gradient en l'absence de Vapor Cap. En installant ce dispositif, cette énergie perdue diminue sensiblement, ce qui permet, pour une même énergie utilisée, d'augmenter sensiblement la température atteinte dans le milieu. Pour ce type de substrat, le Vapor Cap peut être un élément indispensable à la bonne réalisation d'un traitement thermique.

- Graviers

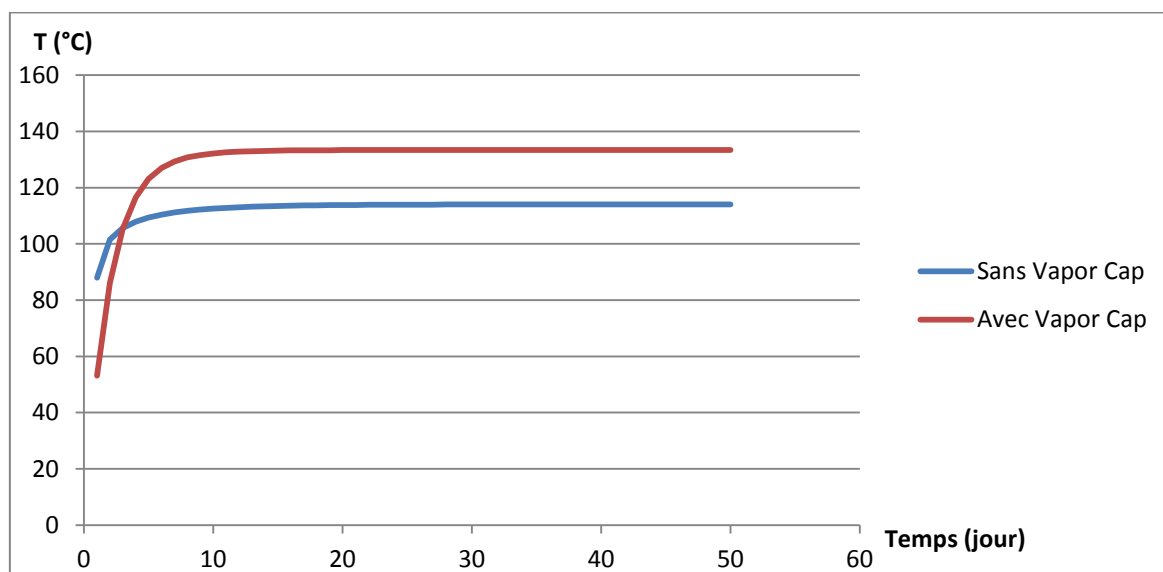


Figure 14 : Influence du Vapor Cap sur le traitement d'un substrat graviers

gradient (m/m)	0.005	0.005
Vapor Cap	Non	Oui
T (°c) max	104.050903	133.395218
Energie utilisée (°Cm3)	1887242	1974828
Energie utilisée (kJ)	7.93E+09	8.29E+09
Pourcentage énergie perdue	11%	7%

Dans le cas d'un traitement thermique dans un milieu composé de graviers, la perte d'énergie due à l'échappement de vapeur verticalement peut être importante. L'installation d'un Vapor Cap permet de diminuer en partie cette perte d'énergie, ce qui entraîne un meilleur rendement du traitement et une montée en température plus importante du sol.

2.4. Simulations de cas d'études

Suite à ces essais, il a été décidé de simuler des cas de dépollution thermiques réels, trouvés dans la littérature, afin de vérifier si le modèle permettait d'obtenir une représentation fiable d'un vrai projet de dépollution. Pour cela, quatre sites où des informations précises étaient disponibles ont été sélectionnés. Sur ces quatre sites le modèle a été comparé en fonction de deux critères, la température atteinte et l'énergie utilisée.

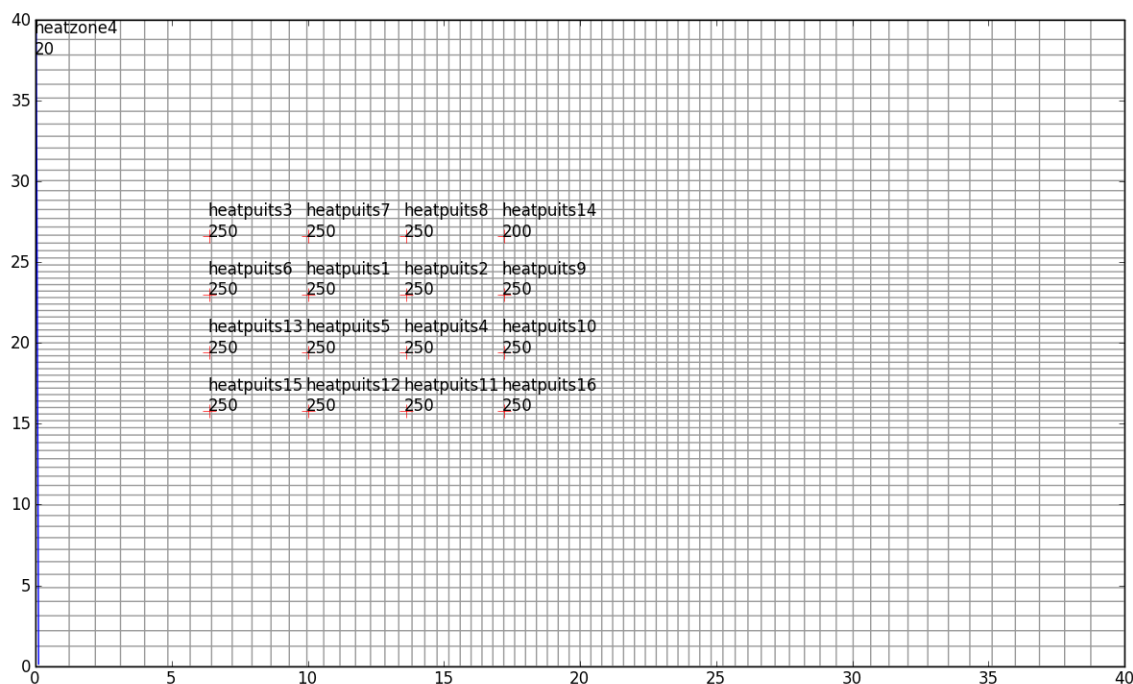


Figure 15 : Configuration des puits dans le modèle (exemple de Skokie)

- Manufacturing Facility, Skokie

Sur le site présent à Skokie, le traitement thermique a eu lieu au niveau d'un sol limoneux, pollué aux solvants chlorés, à 7.3m de profondeur, et a nécessité 185 puits. Sur ce site, la réduction des polluants a été estimée à 86% et la température du sol a dépassé les 100°C. Pour notre modèle, seuls 16 puits ont été utilisés. La température dans notre modèle est mesurée au centre du dispositif.

Paramètres du modèle :

- Perméabilité : 0.0864 m/j
- Porosité : 0.3
- Gradient hydraulique : 0.0025
- Profondeur de chauffe : 5-8 m
- Présence d'un Vapor Cap : Non
- Coefficient de partition : 2.30E-04 m³/kg
- Conductivité thermique : 0.074 m²/j
- Nombre de puits : 16
- Espacement entre les puits : 3.6 m
- Température de chauffe : 250 °C
- Temps de chauffe : 169 jours

Avec ces paramètres, la température maximale atteinte au centre du dispositif est de 133°C. L'énergie utilisée par le modèle, rapportée à 185 puits, est égale à celle utilisée sur le terrain (2% d'erreur).

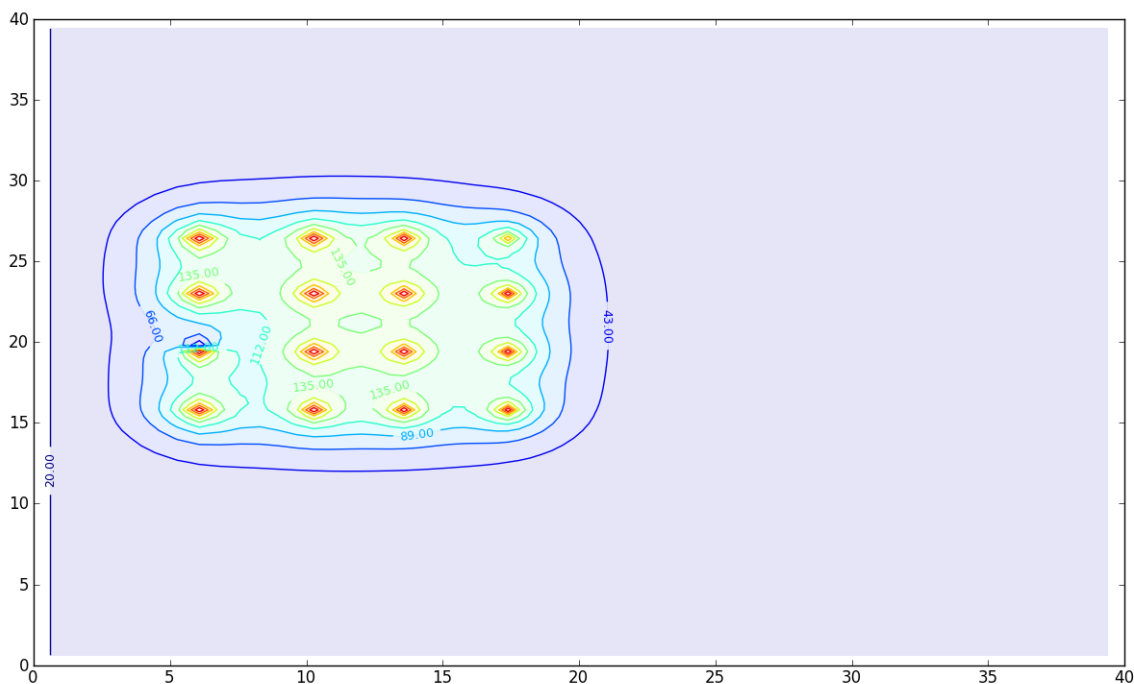


Figure 16 : Coupe en z du modèle Skokie au niveau de la couche la plus chaude

Ce modèle a donc permis de simuler de manière fidèle un site d'étude où la dépollution a été efficace. Sur le modèle, les températures diminuent rapidement en s'éloignant des puits, et la périphérie du dispositif n'atteint pas les 100°C, ce qui pourrait être une explication au fait que la diminution en concentration des polluants soit 86%.

- Former Woodbriar, Richmond

Sur le site de Richmond, un traitement thermique a eu lieu sur un volume de 8000m³ de sol pollués aux solvants chlorés. 62 puits ont été nécessaires, et ce pendant 424 jours. Le pourcentage de polluant éliminé ou récupéré atteint les 99%. Une fois encore, sur notre modèle, uniquement 16 puits ont été utilisés. Dans le rapport de travaux de ce site, il est décrit que le milieu est très peu perméable, de ce fait, les électrodes chauffaient beaucoup, afin d'éviter ce problème, une circulation d'eau a été mise en place autour des puits. Pour reproduire ce dispositif, une injection d'un mètre cube d'eau par jour a été ajoutée à chacune des électrodes.

Paramètres du modèle :

- Perméabilité : 0.0635m/j
- Porosité : 0.3
- Gradient hydraulique : 0.0025
- Profondeur de chauffe : 4-10 m
- Présence d'un Vapor Cap : Non
- Coefficient de partition : 2.30E-04 m³/kg
- Conductivité thermique : 0.074 m²/j
- Nombre de puits : 16
- Espacement entre les puits : 4.6 m

- Température de chauffe : 130 °C
- Temps de chauffe : 424 jours
- Injection d'eau : 1m³/jour

La température atteinte au centre du modèle est de 125°C, et l'énergie utilisée par le modèle, rapportée aux 62 électrodes, est similaire à celle utilisée réellement (3% d'erreur).

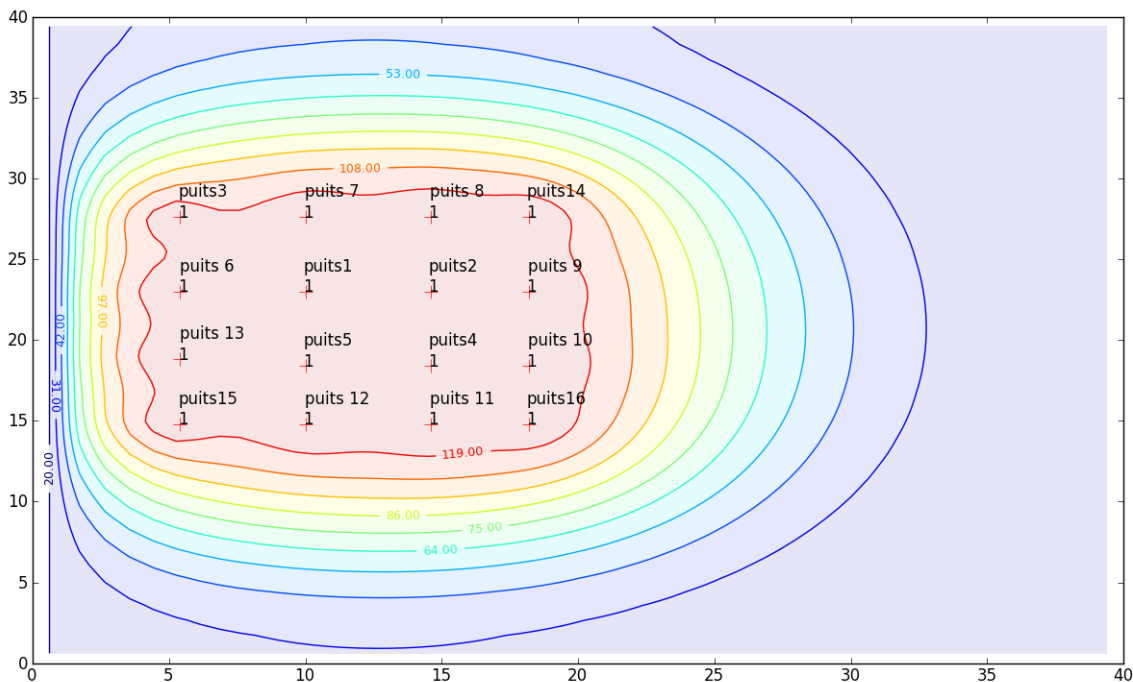


Figure 17 : Coupe en z du modèle Richmond au niveau de la couche la plus chaude

La zone chauffée à plus de 100°C est ici beaucoup plus large que celle du modèle Skokie, et la périphérie du dispositif est incluse dans cette zone. Une fois encore, le modèle donne des résultats cohérents avec la réalité.

- Ronan, Montana

Sur le site de Ronan, dans le Montana, 2700m³ de sol pollués au MTBE et au BTEX ont été traités. Le pourcentage de dépollution est de 100% selon le rapport de fin de travaux. Sur ce site, un Vapor Cap a été mis en place, et sera donc reproduit dans le modèle. Seuls 12 puits ont été utilisés sur ce site, avec un espacement de 7.3m.

Paramètres du modèle :

- Perméabilité : 73 m/j
- Porosité : 0.3
- Gradient hydraulique : 0.0025
- Profondeur de chauffe : 5-7 m
- Présence d'un Vapor Cap : Oui
- Coefficient de partition : 2.30E-04 m³/kg
- Conductivité thermique : 0.074 m²/j

- Nombre de puits : 12
- Espacement entre les puits : 7.3 m
- Température de chauffe : 200 °C
- Temps de chauffe : 142 jours

Le modèle donne une température atteinte au centre du dispositif de 112°C, l'énergie utilisée par le modèle est encore une fois comparable à celle utilisée réellement (2% d'erreur).

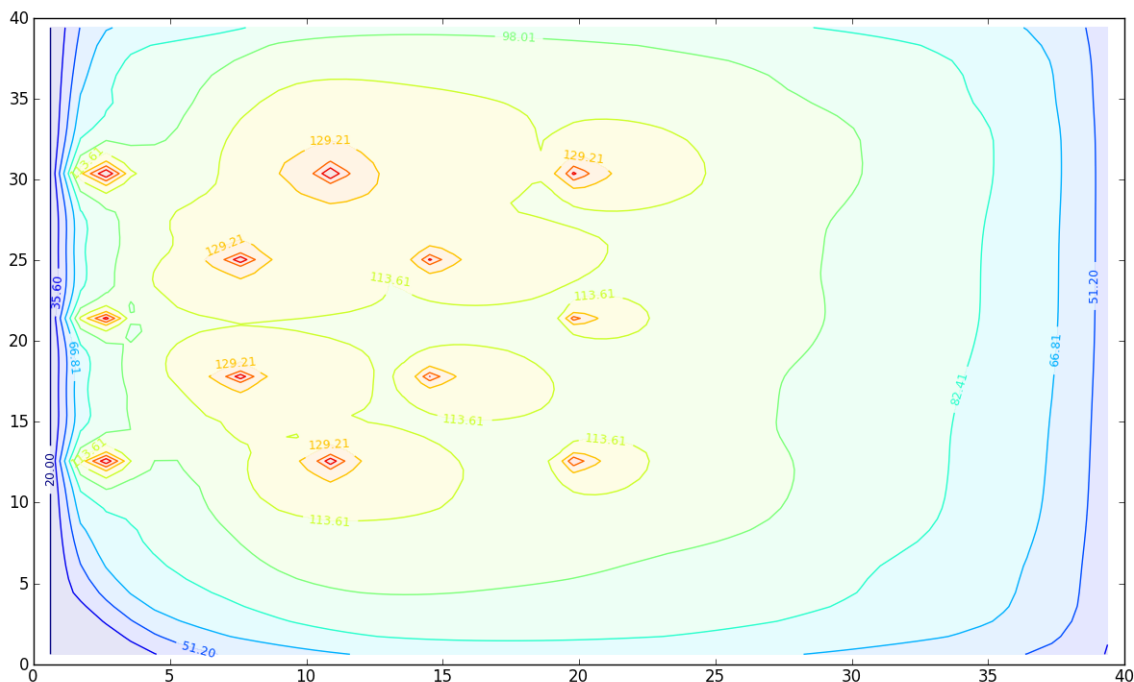


Figure 18 : Coupe en z du modèle Ronan au niveau de la couche la plus chaude

Sur le modèle, le fort espacement des puits entraîne une non-continuité des zones à plus de 100°C, ce qui pourrait poser des problèmes pour dépolluer les zones les plus éloignées des électrodes. Néanmoins, une zone continue à 98°C englobe l'ensemble de la zone à dépolluer.

- Naval Air Warfare Center (NAW), New Jersey

Le site du Naval Air Warfare Center au New Jersey, a été le terrain d'un essai de dépollution par traitement thermique d'un site pollué aux solvants chlorés. Le sol du site est composé d'un Mudstone très peu perméable et fortement fracturé. La géométrie des fractures n'étant pas connue, afin de modéliser ce site la perméabilité et la porosité moyenne ont été utilisées. Le pourcentage de dépollution atteint sur le site est de 55%, toutes les zones n'ayant pas atteint une température suffisante. Un Vapor Cap est présent sur le site. Seuls 15 puits ont été utilisés, dans la réalité comme sur le modèle.

Paramètres du modèle :

- Perméabilité : 69 m/j
- Porosité : 0.35
- Gradient hydraulique : 0.0045

- Profondeur de chauffe : 14-17 m
- Présence d'un Vapor Cap : Oui
- Coefficient de partition : $2.30E-04 \text{ m}^3/\text{kg}$
- Conductivité thermique : $0.07 \text{ m}^2/\text{j}$
- Nombre de puits : 15
- Espacement entre les puits : 3.6 m
- Température de chauffe : $150 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temps de chauffe : 97 jours

Avec ces paramètres, la température atteinte au centre du dispositif n'est que de 53°C , ce qui est insuffisant pour la dépollution des solvants chlorés. L'énergie utilisée par le modèle est identique à celle utilisée sur le site (0% d'erreur).

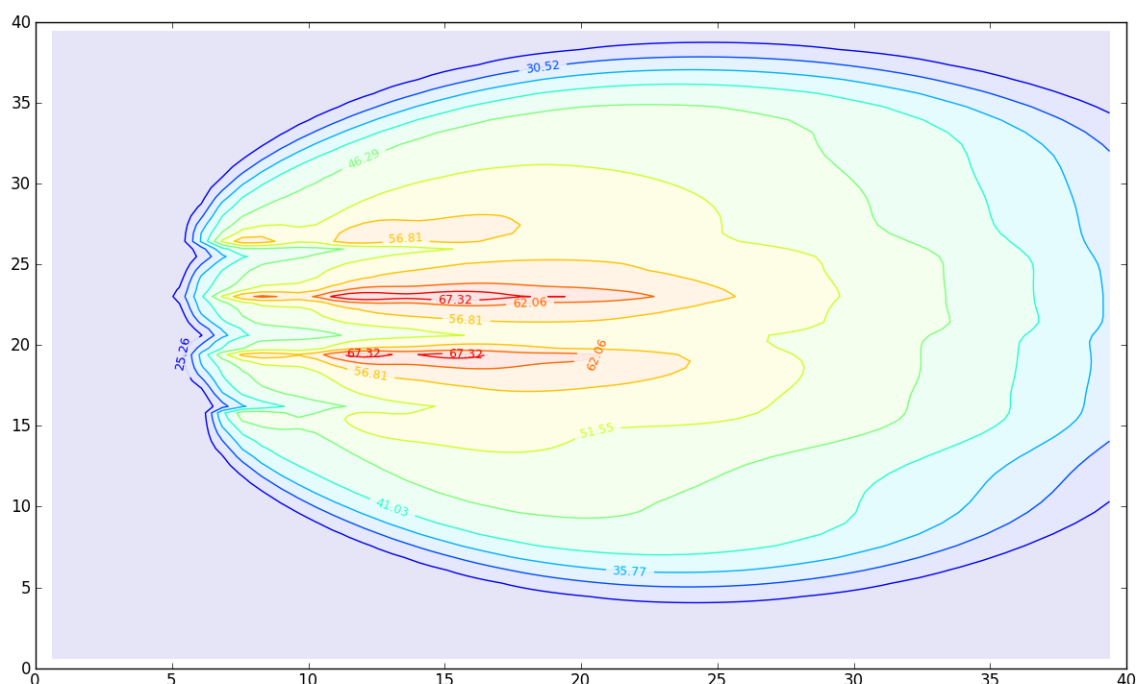


Figure 19 : Coupe en z du modèle NAW au niveau de la couche la plus chaude

Cette figure montre bien que la forte perméabilité du site est responsable de la difficulté à chauffer le sol. L'hétérogénéité du site n'ayant pas pu être reproduite sur le modèle, il nous est impossible de simuler les zones où la température de 100°C a pu être atteinte (qui correspondent aux zones les moins perméables).

Il est possible de synthétiser les résultats de ces 4 simulations sous la forme de ce tableau (tableau 5). Le modèle a donc permis de simuler des milieux homogènes de manière assez cohérente, mais n'a pas pu simuler correctement un milieu hétérogène.

Tableau 5 : Récapitulatif des simulations de cas d'études

	Energie du modèle ($^\circ\text{Cm}^3$)	Energie du modèle (kJ)	Energie utilisée (kJ)	% erreur	Température atteinte ($^\circ\text{C}$)
Ronan	$4.50E+05$	$1.89E+09$	$1.85E+09$	2%	112
NAW	$4.54E+05$	$1.91E+09$	$1.90E+09$	0%	53
Richmond	$9.57E+05$	$1.56E+10$	$1.51E+10$	3%	125
Skokie	$1.29E+05$	$6.24E+09$	$6.39E+09$	-2%	133

2.5. Conclusions

Le passage à la simulation 3D a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques du traitement thermique. Tout d'abord, l'influence du gradient est importante dans les substrats perméables. Un gradient faible permettra une bonne montée en température du sol, les mouvements d'eau diffuseront efficacement la température. En revanche, lorsque le gradient devient trop important, l'entrée d'eau dans le système refroidit en permanence le sol et empêche l'augmentation de la température. Les substrats peu perméables sont en revanche moins sensibles à l'influence du gradient, et s'ils sont plus difficiles à chauffer que les milieux perméables lorsque le gradient est faible, ils sont plus à même de monter en température lorsque le gradient est fort.

La présence d'un Vapor Cap permet d'augmenter sensiblement la température dans les milieux perméables, tout en diminuant la part d'énergie perdue par échappement vertical de la vapeur. Cette influence est plus faible pour les milieux peu perméables.

Enfin, il est possible d'utiliser ce modèle pour reproduire des cas réels de dépollution des sols, avec des résultats cohérents tant au niveau des températures atteintes que de la quantité d'énergie utilisée. En revanche, il est compliqué de simuler des milieux hétérogènes si ceux-ci ne sont pas bien décrits.

ANNEXE 3.10

Article Scientifique

**Experimental study of foam flow in
sand columns : surfactant choice and
resistance factor measurement**

**Publié dans Transport in Porous Media
2014**

Experimental study of foam flow in sand columns: surfactant choice and resistance factor measurement.

E. Del Campo Estrada^a, H. Bertin^a, O. Atteia^b

^a Université de Bordeaux, I2M, UMR CNRS 5295, Esplanade des Arts et Métiers 33405 Talence, France

e-mails : estefania.delcampo.estrada@gmail.com; h.bertin@i2m.u-bordeaux1.fr

^b ENSEGID, EA 4592, Pessac, France

1. Abstract

Soil and groundwater contamination with NAPL (Non Aqueous Phase Liquid) represent a major environmental concern because of the negative effect on human health. Traditional soil flushing techniques have been proved ineffective in heterogeneous aquifers, since liquids for remediation flow preferentially through the most permeable layers and residual oil remains trapped in the low permeability sediments. To improve the sweep efficiency, fluids with lower mobility than resident liquids can be injected, such as polymers or *in situ* generated foam. In addition, foam has the potential of selectively reducing mobility in higher permeability layers compared to lower permeability layers. The use of foams has not been popular because foam mobility is difficult to predict. In this paper, a series of 1-D column experiments were conducted to investigate the variation of the resistance factor RF as a function of the permeability. Five types of sand and calibrated glass beads were used to obtain porous media of permeabilities ranging from 250 millidarcy to 100 Darcy. Two commercial non ionic surfactants, Triton® X-100 (classical surfactant, toxic) and sucrose laurate (environment-friendly surfactant, biodegradable), were used at a concentration equal to 10 x CMC (Critical Micelle Concentration). Columns were first saturated with water and then flushed with 1.5 PV (Pore Volumes) of surfactant solution in order to achieve the adsorption of molecules into the soil matrix. Then, co-injection of air and surfactant solution was performed at a constant total rate to generate *in situ* foam. The quality of the foam varied from 85% to 99% to investigate the effect of this parameter on the resistance factor. The dependence of RF with permeability is presented. Results suggest that for the same total flow rate, the RF decreases as permeability increases, but for permeabilities smaller than 1 Darcy, the RF is weak, this is attributed to the difficulty to generate stable foam under high capillary pressures. Variations in foam quality and surfactant type have no important effect on pressure gradient.

Keywords: foam flow, porous media, resistance factor, experiments.

2. Introduction

Hazardous waste, improper disposal, accidental spills and leaks of organic hydrocarbons like organic solvents and polyaromatic hydrocarbons (HAPs) represent long term persistent sources of contamination of soil and groundwater and become a major environmental concern because of their negative effect on human health. This type of subsurface contamination is a complex process and is difficult to treat due to many reasons like the adsorption of contaminants into the soil matrix, their low water solubility and the heterogeneities of the porous media. Traditional soil flushing techniques (such as pump and treat) for groundwater remediation have been proved ineffective, especially when trapped oil phases exist and the aquifer is very heterogeneous. Increasing attention has been paid for developing innovative technology

involving surfactants for cleaning up this contamination. Although the use of surfactant solutions has been effective in removing pollutants in laboratory and field demonstrations, large quantities of these chemicals are required (Fountain et al., 1996; Ramsburg et al., 2005; Atteia et al., 2013). One way to reduce surfactant usage is to generate foams. Another advantage of using foam is that high volumes of air are injected into the soil (>80% in volume), which enhances aerobic biodegradation and volatilization of some contaminants (Rothmel et al. 1998).

Foam in porous media is a dispersion of gas in a liquid phase such that the liquid, containing surfactant, is continuous and at least some part of the gas phase is made discontinuous by thin liquid films called lamellae (Hirasaki, 1989). The presence of lamellae reduces gas mobility in the formation, as gas flow paths are made discontinuous and the pressure gradient has to be sufficient to mobilize the liquid films. The efficacy of the reduction of mobility strongly depends on foam texture (the number and size of bubbles per unit of volume). We distinguish three different situations of foam flow in porous media depending on this property, as can be seen in Figure 1. If the porous media imposes a high capillary pressure or the formation is strongly oil-wet, lamellae are destabilized and the flow is conventional gas-liquid flow with no foam. Very fine textured foams are called strong foams and reduce gas mobility by several orders of magnitude. Weak foams are characterized by not very stable lamellae (or present only in the flow direction) thus the reduction of gas mobility is weak (Sheng, 2013). Experimental studies (Ransohoff and Radke, 1988; Gauglitz et al., 2002; Tanzil et al., 2002) show that the transition from weak to strong foam is accompanied by a high increase in pressure gradient.

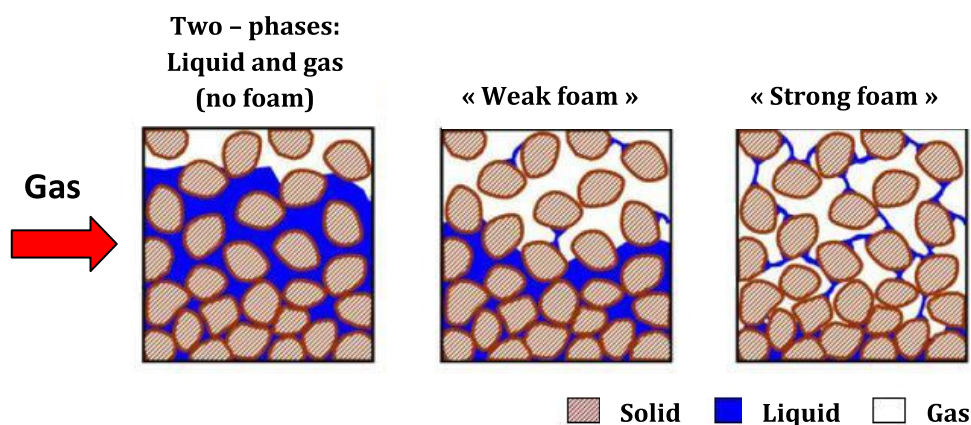


Figure 1: schematic comparison of gas-liquid two phase flow (no foam), weak foam and strong foam in porous media (adapted from Sheng, 2013)

This technique has its origins in the Enhanced Oil Recovery technology and can be applied to remove Non Aqueous Phase Liquids (NAPL) from aquifers. Among NAPL, those which are denser than water (DNAPL) tend to migrate to the lowest part of the aquifer and enter the lower permeability sediments. In the presence of high permeability layers, the remediation of DNAPL from low permeability sediments is very difficult. DNAPL removal by a surfactant can only occur where the formation is contacted or swept by the injected surfactant solution, and in heterogeneous formations, liquids will flow preferentially through the higher permeability regions, bypassing the lower permeability ones and leading to large amount of polluted soil untouched. To improve the sweep efficiency the mobility control concept is used, which consists on injecting fluids with less mobility than resident fluids. This can be done with polymers, surfactants (which form viscous microemulsions) or *in situ* foam generation by injection

of gas (Hirasaki et al., 1997; Szafranski et al., 1998). Foam has the potential of selectively reducing the mobility more in higher permeability layers in contact with lower permeability layers (Bertin et al., 1999; Kavscek and Bertin, 2003a and b).

The first field trial of the surfactant/foam technique for NAPL aquifer remediation was conducted by Hirasaki et al. in 1997 at Hill Air Force (Utah). The alluvial aquifer was constituted by sediments with permeabilities ranging from 10 to more than 100 Darcy. The contaminant, a mix of DNAPL (which contained more than 70% of TCE) was located at the lowest part of the saturated zone. The surfactant, sodium dihexyl sulfosuccinate was designed to solubilize and mobilize the pollutant. After an initial plug of surfactant solution (that entered mainly the high conductivity zones), air was injected to form in situ foam in these zones. Thus the resistance of liquid to flow is high where foam is present and surfactant solution was diverted to zones of lower permeability. At the end of the process, the average DNAPL saturation of the swept pore volume was reduced to 0.03% (Hirasaki et al., 1997).

3. Target of this study

The objective of our study is twofold. First of all we have to select a surfactant that has no environmental impact and physical properties like foam stability and foamability at least equivalent to the ones obtained with common commercial surfactants. Second objective is to perform porous media experiments to determine the ability of foams obtained with different surfactants to reduce gas mobility for different values of the permeability.

4. Surfactant Selection

The use of chemical surfactants can have negative consequences on the environment, some of them being toxic in high doses and poorly biodegradable. Thus, the surfactant industry is looking for new molecules with very specific functional properties responding to the stringent requirements in terms of environmental quality (Piccicuto et al., 2001).

In this context it is proposed to find other types of surfactant molecules that are environmentally friendly. Some investigators proposed the use of food grade surfactants, claiming that they are more likely to gain acceptance by the general public and the regulatory officials for groundwater remediation projects (Shiau et al., 2000). Organic surfactants (or "biosurfactants") and some emulsifiers from the food industry offer an interesting alternative, often with a low environmental impact and physicochemical properties comparable to those of classical surfactants.

Classical surfactants

As a reference for this study, Triton® X-100 (Sigma Aldrich, laboratory grade) was the classical surfactant chosen. It is an Alkyl Phenol Ethoxylate (APE), a nonionic surfactant with a hydrophilic polyethylene oxide chain and an aromatic hydrocarbon hydrophobic group. It is a viscous colorless liquid and the Critical Micelle Concentration (CMC) is equal to 150 mg/l (Mulligan and Eftekhari, 2003). There are several studies concerning the environmental safety of APEs, (the greatest among on nonylphenil ethoxylate for its extended usage). In primary biodegradation, it appears that the ethoxylate chain is shortened one ethylene oxide unit at a time. Thus, the parent molecules are transformed to mono and di-ethoxylates, which have greater aquatic toxicity than the original molecule. In addition, due to their highly branched alkyl chains, these molecules are recalcitrant to ultimate biodegradation and tend to accumulate (Talmage, 1994).

This surfactant has been tested for generating foam and removing PCP from soil columns (Mulligan and Eftekhari, 2003).

Sucroesters

Sucroesters are amphiphilic molecules, constituted by an osidic hydrophilic group and a hydrophobic fatty chain. The raw material (sugar) is inexpensive and renewable. Nevertheless, they do not exist in the nature and their synthesis is carried out chemically, resulting in the production of a significant amount of side products. New ways of synthesis are being studied in order to avoid this problem (Piccicuto et al., 2001).

To perform the experiments sucrose laurate was selected (a saccharide ester), provided by Mitsubishi-Kagaku Foods Corporation under the name Surfhope® SE C-1216 (cosmetic grade). It is composed of mono- and poly- esters of sucrose laurate. According to the literature (Datsyuk et al., 2009), the CMC is about 0.05 wt%. However, being an industrial product where proportions of mono and poly-esters are not fixed, the CMC was determined using a goniometer (Teclis) and it was found to be equal to 250 mg/L.

Sucrose fatty esters are known to be rapidly biodegradable. There is a relationship between biodegradability and chemical structure, which facilitates a targeted design of sucroester surfactants for a specific use. Baker et al. (2000) determined the ultimate aerobic biodegradabilities (International Standards Organization method 7827) for several sucroesters (different head group size and length and number of alkyl chains). For example, the biodegradation of sucrose laurate was complete within 12 hours, while that of sucrose α -sulfonil laurate occurred more slowly, reaching about 85% in 25 days.

A sorbitan ester, Tween® 80 (sodium polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate) was also tested in this experiment (Sigma Aldrich, laboratory grade). It is a nonionic surfactant derived from polyethoxysorbitan and oleic acid. It is commonly used in the food industry as an emulsifier (E-433). Tween® 80 is a viscous, water-soluble yellow liquid. The hydrophilic groups are polyethers, known as polyoxyethylene groups because the monomer is ethylene oxide. The CMC is equal to 16 mg/L (Alcántara et al., 2012).

Biosurfactants

The biosurfactants are molecules produced by some microorganisms, such as bacteria, yeast or fungi. Their characteristics depend on the type of microorganism used but also on the strain tested and available nutrient substrate for cell growth. Among the various biosurfactants identified, there are glycolipids, lipopeptides, phospholipids, neutral lipids, fatty acids and lipopolysaccharides. Just as their homologues from chemical synthesis, they can have emulsifying, foaming, wetting or dispersing, but also more specific properties (e.g., antibiotic properties). Some of these properties can, moreover, be kept in extreme operating conditions such as acidic pH, high temperatures, etc. (Mulligan, 2005).

Rhamnolipids are a type of biosurfactants where a rhamnose sugar unit is combined with beta-hydroxy-fatty acids. Rhamnolipids are composed of only three common elements: carbon, hydrogen and oxygen. There are two types of rhamnolipids depending on the number of rhamnose sugar units: mono-rhamnolipids and di-rhamnolipids. This kind of molecules have already been tested for soil remediation purposes (Bai et al., 1997), (Bordas and Lafrance 2001), (Mulligan and Eftekhari, 2003).

The rhamnolipids used for this study were supplied by Jeneil Biotech (Saukville, WI, USA) under the trade name JBR425. As the proportion of mono and di-rhamnolipids

changes from one specimen to another, the CMC was also measured using the goniometer and it was found to be equal to 40 mg/L.

4.1. *Experimental set-up*

Foams can be characterized by two properties: stability and quality. The quality of foam is defined as the ratio of the gas volume per total volume of foam (for fixed conditions of pressure and temperature). The stability of foam is the time that half of the volume needs to collapse. There are different methods to determine the stability of foams, such as the Ross-Miles test, the Bikerman test and the mixed method (for further information, see Salager and Choplin, 2008). In order to choose the surfactants for our experiments, foam stability is tested using the setup described below. A graduated glass column (4.4 cm internal diameter, 50 cm height), a borosilicate glass sintered disc (pore size 100-160 microns) and an air pump (nominal flow rate 80L/hour) are used. 100 ml of the desired surfactant solution are prepared and stirred during at least 10 minutes, then poured into the glass column using a pipette to avoid producing foam and touching the walls of the column with the liquid. Then the pump is connected and the air passes through the sintered disc producing foam. As the sintered disc occupies the entire cross sectional area, the shape of the foam column produced is more homogeneous. The pump is switched off once the foam column height is equal to 40 cm. Foam is then allowed to collapse, and the height of the column is measured as a function of time. The time needed for half of the foam volume to collapse is called half life time, and this is the parameter which will be determined for the different surfactants.

The influence of the surfactant concentration was also tested. We find in practice that the foamability is often maximal at a concentration slightly above the CMC and remains virtually constant over an order of magnitude of concentration. It is not necessary to increase the surfactant concentration far beyond the CMC to ensure good foamability. Therefore, a concentration of about 5 to 10 times the CMC is used. This excess of micelles virtually does not reduce the foamability and acts as a “reserve” of surfactant molecules in the vicinity of the interface, capable of releasing molecules that could be adsorbed rapidly and thus stabilize films in a very short time (Salager and Choplin, 2008).

4.2. *Results and interpretation*

The results of the bulk foam stability test for the four surfactants are shown in Table 1.

Surfactant	Concentration (x CMC)	Half life time (min)
Triton® X-100	10	25 ± 5
	20	25 ± 2
Tween® 80	10	12 ± 2
	20	12 ± 2
Sucrose Laurate C-1216	5	> 180
	10	> 220
Rhamnolipide JBR425	5	40 ± 5
	10	70 ± 5

Table 1. Bulk foam stability test results.

We observed that the tests are not very repeatable for Triton® X-100 and Tween® 80. This can be due to the fragility of the lamellae (liquid films). The rupture of one of them

produces a shock wave that can propagate in the foam structure and break other lamellae regardless of their thickness. This phenomenon is called an avalanche, and when it occurs, a large volume of foam instantly collapse and breaks down. This phenomenon is observed in both bulk foam columns, especially for Tween® 80, where avalanches are observed since the very first moments of the experiments. Doubling the surfactant concentration (to 20 x CMC) has little or no effect in foam stability for these two surfactants.

Compared to the previous surfactants, the stability of Sucrose Laurate bulk foam is higher (the half life time is multiplied almost by a factor of 10). Avalanches are not observed. Surfactant concentration has little effect on foam stability as well. Even at a surfactant concentration equal to 5 CMC, the stability of this bulk foam is very high.

The stability of the biosurfactant JBR425 is also very high, and the concentration has more impact than in the previous cases. Avalanches are not observed.

However, results obtained studying bulk foam may not apply directly to foam in porous media, because mechanisms of foam formation and collapse are different. For instance, foam stability in bulk depends directly on liquid viscosity, which controls the liquid drainage rate (liquid drains over a distance of cm, under gravity) that makes lamellae thinner and eventually break. Liquid from foam in porous media drains due to capillary forces over a distance of μm , this rate being independent of the liquid viscosity (*Rossen, personal communication*). Nevertheless, testing foam in bulk seems to be a fast way to compare characteristics of foam produced using different surfactants, but tests in porous media are necessary to determine if the surfactant is adapted for the real application. For the column experiments, we choose two surfactants: one classical, the Triton® X-100, and the Sucrose Laurate.

5. Foam flow in porous columns

5.1. Experimental setup

The set-up used to carry out the in-situ foam experiments is shown in Figure 2.

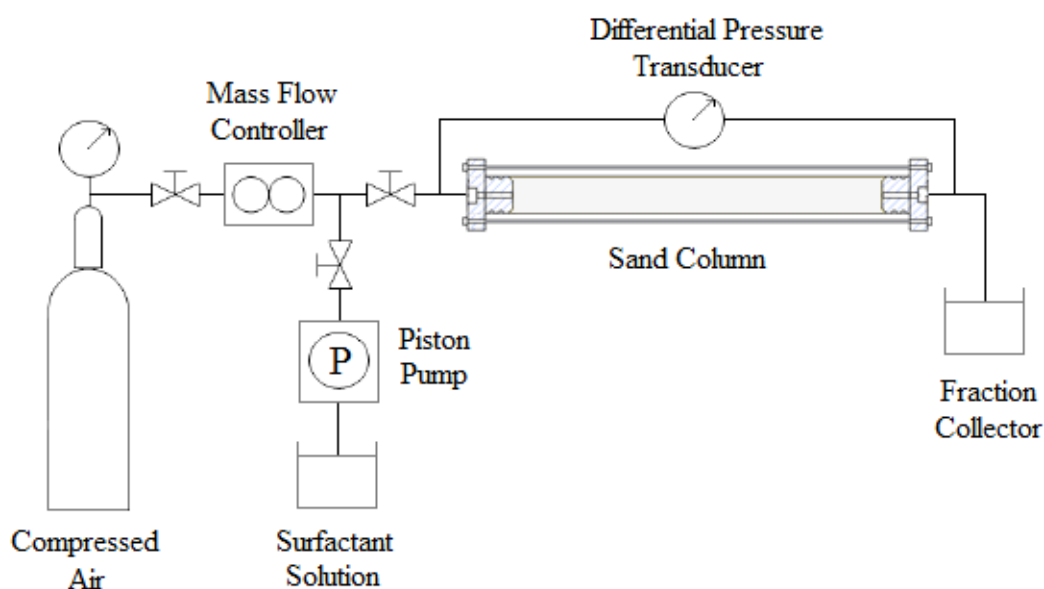


Figure 2: Scheme of the experimental setup for foam flow in sand columns.

A piston pump (Optos Pump, Eldex) is used for the liquid injection. Gas is injected into the porous medium using an El-Flow mass flow controller (Bronkhorst) Model F201CV 0-20 cm³/min in normal conditions. The pressure drop is measured with a differential pressure transducer Rosemount, model 2051.

5.2. *Materials and fluids*

5.2.1. *Surfactants*

Two commercial non ionic surfactants were used: Triton[®] X-100 (polyoxyethylene octyl phenyl ether, Sigma Aldrich) and C-1216 (sucrose laurate, Mitsubitshi-Kagaku Foods Coop.). Surfactants were used as received without further treatment. The surfactant solutions were prepared using demineralized water, and the concentration used is 10 times the CMC.

5.2.2. *Sand Columns*

The 1D system is a 40 cm long transparent column (PVC) with 4.4 cm inner diameter. Unconsolidated sand and calibrated glass beads were used to perform the experiments. Three types of sand were provided by Sibelco (BR37, NE34 and MI0.3/0.6) and glass beads were purchased at Potters Europe (Spheriglass 2000[®]). A new porous medium was prepared for each experiment.

	Commercial name	Mean diameter (μm)
Glass beads	Spheriglass 2000	30
Sand 1	BR37	141
Sand 2	NE34	209
Sand 3	MI 0.3/0.6	452

Table 2: Characteristics of porous media (sand and glass beads) used in the experiments

5.2.3. *Gas*

The gas used for this experiment is industrial air, provided by Air Liquide. It is close to conditions in real sites.

5.3. *Experimental procedure*

The sand column was first connected to a vacuum pump to extract trapped air in the pores for one hour. The column was then connected to a distilled degassed water recipient. The pore volume of the porous media equals the total volume of water in the sand pack. For the glass beads columns, saturation was performed differently. Air was removed from the column by flushing it with CO₂. Then the dry column was flushed with distilled degassed water (3 PV approximately) to dissolve any CO₂ present and thus ensuring a complete saturation.

The column is then flushed with 1.5 PV of surfactant solution in order to complete adsorption and to avoid foaming problems due to the lack of surfactant. Adsorption of surfactant molecules into soil matrix is an important parameter, because the effectiveness of the process decreases when a significant amount of surfactant is adsorbed by the soil. Thus, not only the amount of surfactant available for producing foam and solubilizing pollutant decreases, but also soil becomes more hydrophobic, which enhances pollutant adsorption and hinders the remediation process. In addition, surfactants retained in the soil matrix after the remediation process are themselves environmental contaminants (Paria, 2008). For nonionic surfactants, hydrogen bonding may be considered the major driving force for adsorption on surfaces, because ionic and chemisorbing groups are absent. Adsorption tests were performed using a sodium

chloride solution as a tracer and the surfactant solutions. The conservative transport equation for chemical species is used (no sources or sinks) for a simplified one-dimensional flow (Ogata and Banks, 1961) to model the tracer test and the adsorption curve for surfactant. Adsorption of Triton® X-100 was found to be 0.5 mg per g of sand, and for the sucroesters it was negligible. The surfactant solution and the air are co-injected directly into the saturated sand column at fixed rates. The total rate is fixed at 3 cm³/min in normal conditions, and the proportion liquid/gas is modified in order to obtain different foam qualities. An overview of fluid rates used is presented in Table 3. The pressure drop and the liquid effluent are measured continuously during the experiment.

Foam quality (%)	Liquid rate (cm ³ /min)	Gas rate (cm ³ _N /min)
85	0.45	2.55
95	0.15	2.85
99	0.03	2.97

Table 3. Fluid rates used in the column experiments.

5.4. Results and interpretations

In order to compare different experiments, it is convenient to use dimensionless parameters (Siddiqui et al., 2002). The mobility reduction factor MRF (Maini, 1985) and the resistance factor RF (Chou, 1991) are proposed in the literature.

$$\text{Resistance factor (RF)} \quad \frac{\Delta P_{\text{surfactant-gas}}}{\Delta P_{\text{water}}} \quad \text{at same rate} \quad (1)$$

$$\text{Mobility Reduction Factor (MRF)} \quad \frac{\Delta P_{\text{surfactant-gas}}}{\Delta P_{\text{water-gas}}} \quad \text{at same rate} \quad (2)$$

Determination of MRF needs to perform water-gas displacement while RF is determined simply through one phase single water flow pressure drop. Therefore we consider the RF to interpret our experiments. It is worth noting that a low value of RF indicates the presence of a *weak* foam while a high RF indicates that the flowing foam is *strong*.

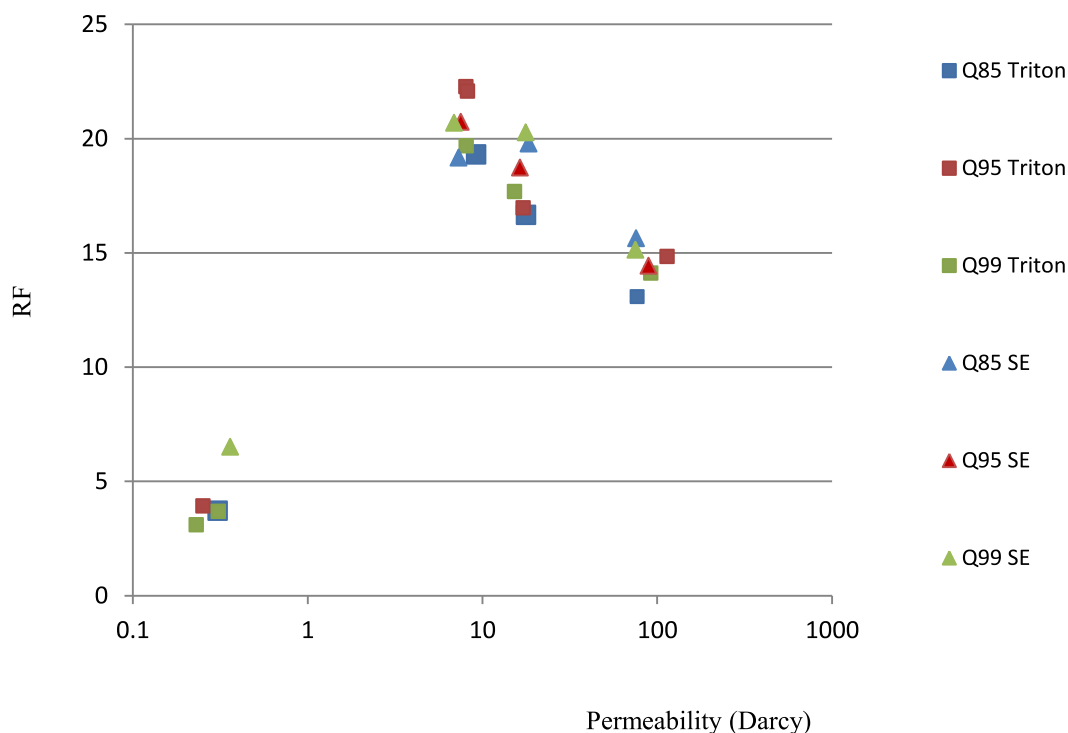
Table 4 shows the experimental conditions and the results for all the co-injection experiments of this study.

Figure 3 shows the resistance factor for all the experiments as a function of permeability. We can see that the foam quality and the surfactant type do not have an important effect regarding the RF, as results are clustered in four main groups, one for each type of porous media.

Figure 3 shows clearly two foam flow regimes. For the same value of total flow rate the RF is low for low value of permeability (250 millidarcy) that is characteristic of a *weak* foam. For high values of permeabilities (8, 15, 100 Darcy) the RF value is high, that is characteristic of a strong foam. We observe also that the RF value decreases weakly when permeability increases. Those observations are discussed here below.

Table 4: Experimental conditions and results for the co-injection in sand and glass bead columns

Exp.	Solid grains	L (m)	Φ	PV (ml)	k (Darcy)	Q_{foam} (%)	Surfactant	∇P (Pa/m)	RF
1	Beads	0.323	0.33	162.5	0.252	95	Triton® X-100	315790	3.92
2	Beads	0.388	0.33	195.8	0.36	99	Sucroester	365980	6.51
3	Beads	0.382	0.33	194.8	0.309	99	Triton® X-100	239660	3.69
4	Beads	0.378	0.34	194.8	0.231	99	Triton® X-100	294970	3.09
5	Beads	0.386	0.34	193.8	0.306	85	Triton® X-100	255160	3.72
6	Sand 1	0.422	0.40	259.8	8.04	95	Triton® X-100	80570	22.26
7	Sand 1	0.406	0.39	241.4	8.23	95	Triton® X-100	78820	22.07
8	Sand 1	0.419	0.39	246.8	7.52	95	Sucroester	81150	20.73
9	Sand 1	0.415	0.38	239.8	6.89	99	Sucroester	86750	20.69
10	Sand 1	0.421	0.40	258.8	8.09	99	Triton® X-100	68430	19.68
11	Sand 1	0.421	0.41	259.8	9.22	85	Triton® X-100	68150	19.31
12	Sand 1	0.420	0.38	260.4	7.31	85	Sucroester	76190	19.16
13	Sand 2	0.422	0.36	231.8	17.1	95	Triton® X-100	33250	16.97
14	Sand 2	0.420	0.36	230.8	16.4	95	Sucroester	36980	18.73
15	Sand 2	0.420	0.35	223.8	15.3	99	Triton® X-100	38330	17.68
16	Sand 2	0.422	0.36	231.8	17.7	99	Sucroester	37800	20.26
17	Sand 2	0.423	0.36	232.8	17.8	85	Triton® X-100	31910	16.65
18	Sand 2	0.420	0.36	231.8	18.4	85	Sucroester	35710	19.78
19	Sand 3	0.420	0.33	209.8	76.7	85	Triton® X-100	4760	13.09
20	Sand 3	0.414	0.32	201.8	75.6	85	Sucroester	6790	15.63
21	Sand 3	0.417	0.34	215.8	114	95	Triton® X-100	4560	14.84
22	Sand 3	0.408	0.32	198.8	89.4	95	Sucroester	5200	14.43
23	Sand 3	0.421	0.32	205.8	92	99	Triton® X-100	4750	14.10
24	Sand 3	0.412	0.33	205.8	75.24	99	Sucroester	7280	15.14

Table 4: Experimental conditions and results for the co-injection in sand and glass bead columns**Figure 3 : Resistance Factor (RF) vs. permeability for column experiments. Q designs the foam quality (85%, 95% or 99%) and SE stands for sucroesters (Sucrose Laurate).**

5.4.1. Low permeability experiments

The mobility of a gas flowing through a porous medium decreases dramatically when dispersed within a liquid as it is in the case of foam (Fried, 1961). This reduction of mobility depends on several parameters; among them is the foam texture (bubble size or number of lamellae per unit volume) which is governed by lamella generation and destruction mechanisms inside the porous medium. The stability of a lamella depends on capillary pressure. At equilibrium, the capillary suction in the Plateau borders is balanced by the disjoining pressure Π . In a liquid film disjoining pressure arises from a force resulting from interactions between surfactant molecules (van der Waals attractive forces (Π_A) and electrostatic and steric repulsive forces (Π_R), whose value depends on the lamella thickness (Figure 4, from Chambers and Radke, 1991) . Positive disjoining pressures ($\Pi_A < \Pi_R$) stabilize liquid films. The disjoining pressure cannot exceed a maximal value Π_{max} that depends on surfactant type, its concentration and electrolyte. When the capillary pressure P_c in the porous medium equalizes Π_{max} , lamellas are unstable and collapse. This is called limiting capillary pressure P_c^* , and its value depends on the surfactant concentration and formulation but also on the porous media characteristics and flow rate (Khatib et al.,1988). Lamellae flowing through a porous media undergo stretching and squeezing phenomena while moving from pore throats to pore bodies. During this process, liquid fills or empties the film to modify its thickness so that the disjoining pressure balances the capillary pressure imposed by the pore geometry. However this process is not instantaneous and the films thickness oscillates around the equilibrium value, where $P_c = \Pi$. As a result, the thickness can correspond instantaneously to a value above Π_{max} , making lamellae collapse. It is expected that larger thickness oscillations occur for higher gas velocities and larger aspect ratios. Hence, dynamic lamellae break at a limiting capillary pressure whose value is below the static limit Π_{max} .

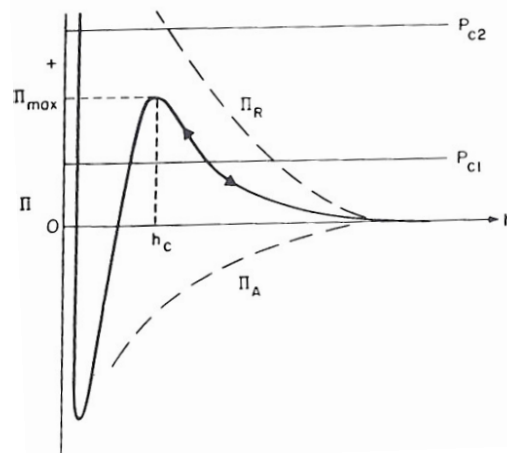


Figure 4: Schematic representation of a typical disjoining pressure Π isotherm (solid line), resultant of attractive Π_A and repulsive Π_R contributions (dashed lines) (Chambers and Radke 1991).

As a matter of fact there is an inverse relationship between permeability and capillary pressure. The higher the permeability, the lower the capillary pressure is. This feature means that the liquid lamellae that are generated inside the porous medium will be broken in an easier way in a low permeability medium than in a high permeability one. Hence, the coalescence rate exceeds the lamellae creation rate and the foam texture is typical of the “*weak foam*”, where gas mobility reduction is small (Sheng, 2013). This is

coherent with the data plotted in Figure 3 where we see clearly that RF factor measured for low permeability (<1 Darcy) is four or five times lower than RF factor measured for higher permeabilities. This suggests that for low permeability media, the capillary pressure is higher than the limiting capillary pressure, thus the foam formed is not very stable. Disjoining pressure is not easy to measure, especially in porous media. The data obtained by Exerowa et al. (1987) with an anionic surfactant (SDS, sodium dodecyl sulfate) for a static lamella show values, depending on an electrolyte, ranging from 10^4 Pa to 10^5 Pa. In our study we used nonionic surfactants, that should lead to lower values of Π (absence of electrostatic repulsive forces) compared to anionic surfactants. Considering a permeability of 250 millidarcy gives a pore radius close to $2 \mu\text{m}$ and a capillary pressure $P_c = 3 \cdot 10^4$ Pa (with $\sigma=0.03$ N/m) that is the same order of magnitude.

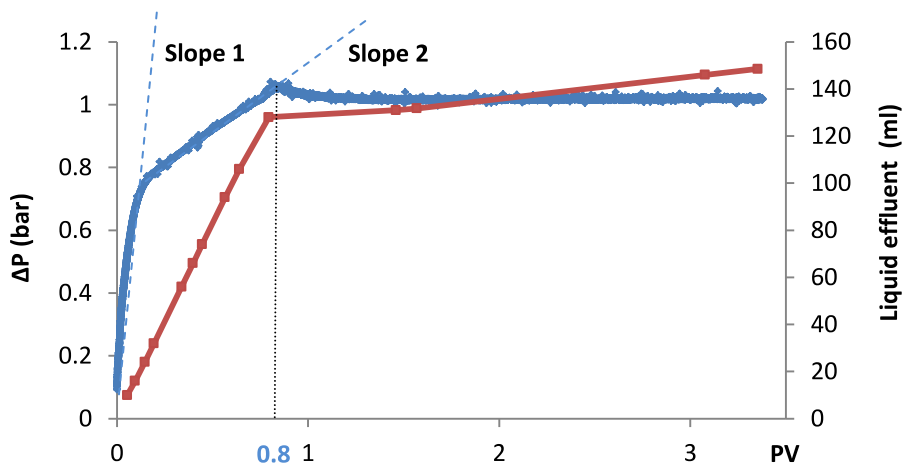


Figure 5: Pressure drop and liquid volume curves as a function of the dimensionless time (in pore volumes) for a column of permeability $k=0.250$ Darcy during a co-injection experiment

Figure 5 shows an example of pressure drop and liquid recovery measured during an experiment performed with a low permeability medium. Gas breakthrough ($t \approx 0.8$ PV) corresponds to a change of slope in water production and pressure drop. If water production is monotonous before breakthrough, pressure drop shows a change of slope at $t \approx 0.1$ PV. As the pressure gradient depends on foam texture, the change of slope means that texture changes too. The first part of the pressure curve shows a high value of the slope that is attributed to a strong foam generation, then when the total pressure at the inlet exceeds $\sim 7 \cdot 10^4$ Pa, most of the lamellae become unstable and collapse, and the flowing foam becomes weak.

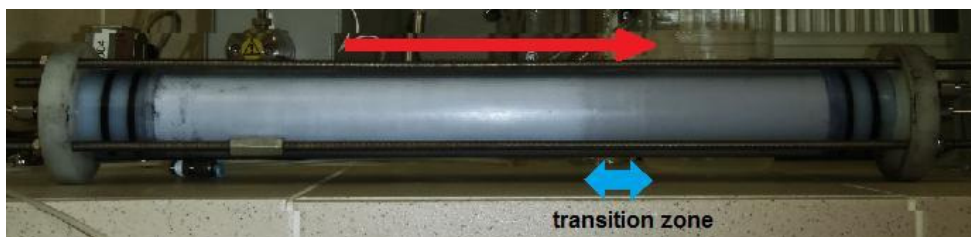


Figure 6: Foam front displacement during a co-injection experiment in a column of permeability $k=0.250$ Darcy (experiment 1). The presence of a transition zone is observed.

This texture change is also observed visually in Figure 6 where we show a photo of the porous column during the experiment ($t \approx 0.6$ PV). We see three different gray colours corresponding to three zones of flow. Dark colour at the right side corresponds to 100% water saturation and the light colour on the left side corresponds to the weak foam flow. In between those two zones there is a transition zone corresponding to strong foam.

The interpretation of the pressure drop and the liquid recovery curves lead us to the schematic pressure distribution in the column for different times presented in Figure 7.

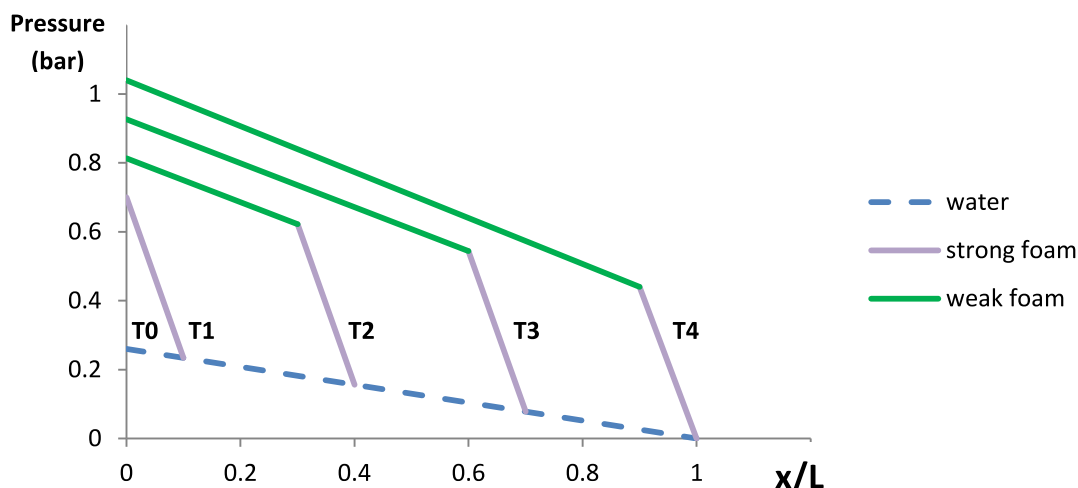


Figure 7: Schematic representation of pressure in a low permeability column during the co-injection for different times before gas breakthrough.

At $T=T_0$ no foam is present in the column, and pressure distribution is that of the water flow (blue discontinuous line). At $t=T_1$, 10% of the length of the column is occupied by *strong foam* (the solid purple line intercepts the discontinuous curve at $x/L=0.1$). The pressure distribution across the column is given by the corresponding solid line (labeled T1) that represents the pressure in the foam region plus the discontinuous blue line that represents the pressure in the part of the column that is still 100% saturated in surfactant laden solution. At $t=T_1$ the pressure at $x/L=0$ reaches the critical value (0.7 bar), thus *weak foam* generation starts and the slope of the solid line changes. The *strong foam* generated before $t=T_1$ moves through the exit of the column imposing a pressure gradient given by the slope of the purple solid line, and the *weak foam* imposes a smaller pressure gradient, given by the slope of the green solid curve. The rest of the curves can be interpreted the same way. $t=T_5$ represents the gas breakthrough. The solid curves, representing the pressure in each foam region, are linear. That means that for a given value of time, the pressure gradient is constant in the foam region. As solid curves for different times are parallel, pressure gradient is constant with time too. In other words, the pressure drop necessary to generate a unit of volume of each foam type (weak or strong) does not depend on time.

The difference of behavior between low and high permeability suggests the existence of a “transition zone” that is difficult to determine precisely.

5.4.2. High permeability experiments

Figure 3 shows also that for permeabilities ranging from 8 to 100 Darcy the resistance factor is high. In this region the capillary pressure is assumed to be smaller than the limiting capillary pressure, thus the formed foam is stable and strong. The RF decreases slowly as permeability increases. This trend can also be explained considering that foam

(lamellae) stability depends on capillary pressure. To illustrate this trend we considered a simple representation of capillary pressure using the Leverett J-function (Leverett 1941), that is a dimensionless function of water saturation describing the capillary pressure for different types of porous media:

$$J S_w = \frac{P_c(S_w)}{\sigma \cos \theta} \frac{\bar{k}}{\phi} \quad (3)$$

For all our column experiments the steady state water saturation value ranged between 0.2 and 0.25, corresponding to a value close to 0.5 for the J-function. According to that, we plotted in Figure 8 the capillary pressure (for $S_w=0.2$) as a function of permeability, in the same figure, the RF measured for high permeabilities are also plotted. We clearly see the same trend between RF values and capillary pressure. This figure shows clearly that, for a given flow rate, smaller values of pressure drop are needed to displace the lamellae when capillary pressure is getting lower. Once foam is generated in the porous medium, this behavior is independent of foam quality and surfactant type.

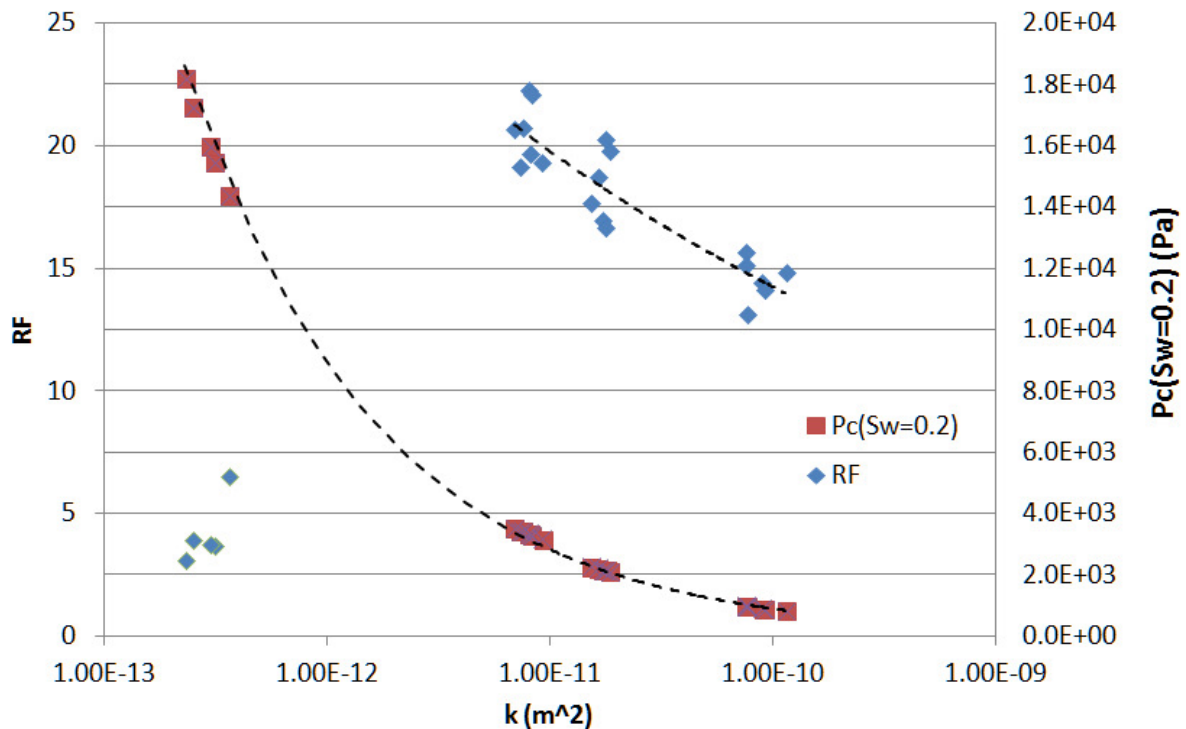


Figure 8: Capillary pressure for the column experiments according to the Leverett function for water saturation S_w equal to 0.2 and resistance factor RF as a function of permeability.

For permeabilities ranging from 8 to 100 Darcy, as the RF is high, we assume that strong foam is generated thus the gas mobility is reduced.

It is observed that the foam flow is piston-like and the front of displacement is sharp and moves with constant velocity. The cumulate liquid volume of effluent before gas breakthrough is linear with time (Figure 9). That means that before gas breakthrough, the volume of foam generated per unit of time is constant and displaces (like a piston) an equivalent volume of liquid, which is collected at the exit of the column. Regarding the first part of the curve of pressure drop vs. time (before gas breakthrough), we observe that it is quasi-linear. The interpretation of the two curves (liquid volume and pressure drop) shows that the pressure gradient through the column in the zone

occupied by foam is constant with time. In other words, the pressure drop necessary to generate a unit of foam volume does not depend on time. Figure 10 shows schematically this fact.

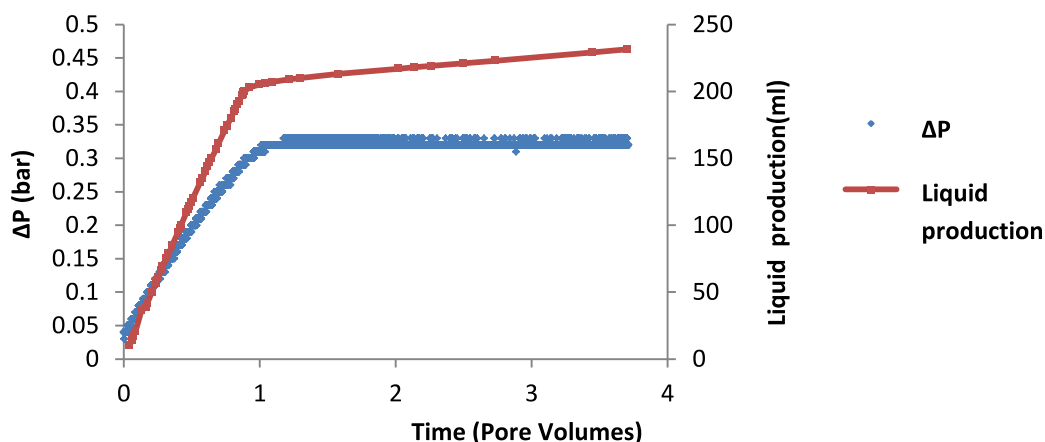


Figure 9: Pressure drop and liquid volume curves as a function of the dimensionless time (in pore volumes) for the experiment a column of permeability $k=8$ Darcy during a co-injection test (experiment 7).

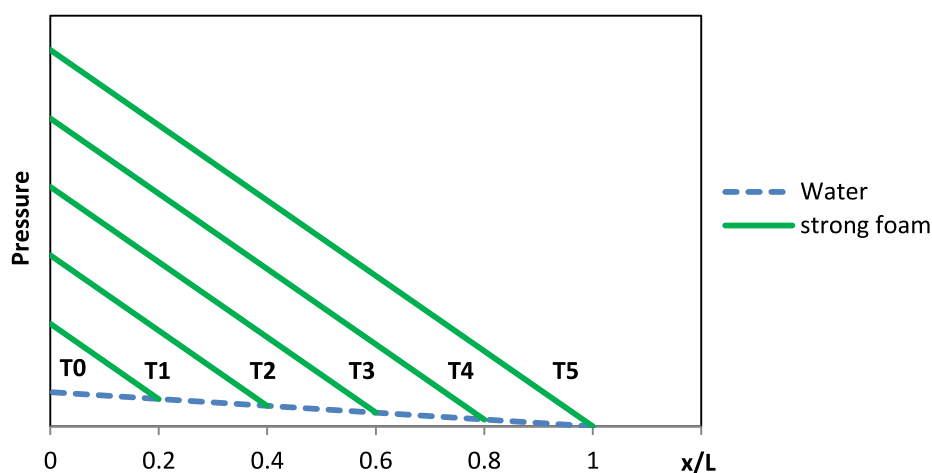


Figure 10: Schematic representation of pressure in a high permeability column during the co-injection for different times before gas breakthrough

At $t=T_0$, foam is not present in the column and the pressure is that of the water rate (discontinuous blue curve). At $t=T_1$, 20% of the length of the column is occupied by foam (the solid line intercepts the discontinuous line at $x/L=0.2$). The pressure across the column is given by the corresponding solid line (labeled T_1) for the region containing foam plus the discontinuous line for the part of the column that is still 100% saturated in water. The rest of the curves, representing the pressure values across the column for different positions of the foam front flow, can be interpreted the same way. In the steady state (after the gas breakthrough, which occurs at $t=T_5$), the pressure curves is that of T_5 . The solid curves (that represent the pressure in the foam region) are linear, that means that for a given time, the pressure gradient is constant in the foam region. As solid curves for different times are parallel, pressure gradient is constant in time. And this pressure gradient does not change later in the steady state.

The mobility reduction of the gas is mainly controlled by the foam texture. As the pressure gradient (an indicator of the gas mobility) is constant for the region occupied by foam, we can affirm that the texture of the generated foam (in other words, the lamellae generation rate) is constant with time.

5.4.3. Minimal pressure gradient for foam generation

Some experimental studies indicate that strong foam generation requires exceeding a minimum pressure gradient ∇P^{\min} or gas velocity (Ransohoff and Radke, 1988; Rossen and Gauglitz, 1990; Tanzil et al., 2002). This can be explained by the fact that phenomena that creates lamellae generating strong foam depend on injection rates, this means that it exists a critical velocity (lamella division requires that static lamella in pore throats be displaced by a sufficient pressure gradient; and snap off depends on local dynamic capillary pressure). Under this critical velocity, the dominant lamellae generation mechanism is “leave behind”, where films have the same orientation than the flow, thus the gas is not made discontinuous, the mobility reduction is not very high and foam is weaker.

Considering a high value of the RF an indicator of strong foam generation, the pressure gradient value for our columns ∇P has to be equal or higher than the ∇P^{\min} . Thus, the results of our experiments can be compared to previous studies regarding the minimal pressure gradient required to generate strong foam.

Figure 11 shows our experimental data and the ∇P^{\min} predicted by Ransohoff and Radke (1988) and Tanzil et al. (2002) models, that are discussed here below.

Ransohoff and Radke (1988) studied the minimum gas velocity for foam generation in homogeneous glass bead packs saturated with surfactant solutions, where only gas is injected at a constant flow rate and as the steady state no liquid is produced (thus the pressure is constant in the liquid phase and the pressure drop in the glass bead pack is due to the gas flow). They found that a minimum capillary number N_c^* of 8 (equation 4) has to be reached to activate germination sites for creating lamella by the snap-off mechanism.

$$N_c = \frac{\mu_{nw} v_t \phi L R_g}{\sigma k k_{rnw}} \quad (4)$$

where μ_{nw} is the gas viscosity, v_t is the total interstitial velocity, ϕ is the porosity, L is the sand pack length, R_g is the grain radius, σ is the gas-liquid interfacial tension, k is the intrinsic permeability and k_{rnw} is the relative permeability of the gas. If we combine Ransohoff and Radke’s critical capillary number condition for foam generation with Darcy’s law for the non wetting phase and the Blake-Kozeny correlation for permeability, we obtain an expression for the minimum pressure gradient ∇P^{\min} (equation 5):

$$\nabla P^{\min} = \frac{N_c^* \sigma}{L} \frac{4\phi^3}{150k(1-\phi)^2} \quad (5)$$

where ϕ is the porosity. In this model, ∇P^{\min} scales as $k^{-1/2}$. Equation 5 is valid for the case where only gas is injected and at the steady-state when no liquid is produced. Ransohoff and Radke (1988) argue that when water fractional flow is different from 0, the snap off phenomena requires higher velocities, which leads to a critical capillary number slightly greater than the one found for zero-fractional flow ($N_c^*=8$). They

confirmed this fact experimentally. Nevertheless, Rossen and Gauglitz (1990) experiments concerning steady-state liquid and gas co-injection in homogeneous porous media contrary this theory. They found that the minimum injection rate for foam generation decreased as water fractional flow increased.

Tanzil et al. (2002) carried out foam generation experiments in sand packs saturated with surfactant solution during initial drainage. They pointed out that foam generation occurred at capillary number close to 2 (equation 6):

$$N_c = \frac{\Delta P}{\sigma} \frac{\bar{k}}{\phi} \quad (6)$$

Thus the minimum pressure gradient for foam generation is given by equation 7, where L is the length of the column:

$$\nabla P^{min} = \frac{2\sigma}{L} \frac{\bar{\phi}}{k} \quad (7)$$

In both models ∇P^{min} scales with $k^{-1/2}$.

Rossen and Gauglitz (1990) argued that foam generation needs to mobilize initial lamellae present in the porous media (that depends on capillary pressure), thus a minimal pressure gradient has to be exceeded. They used a model based on the percolation theory to fit the dependence of ∇P^{min} with the fractional flow of water. The model establishes that (equation 8):

$$\nabla P^{min} \sim \frac{\sigma}{R_t F_p L_p} \quad (8)$$

where R_t is the radius of the pore throat, F_p a proportional factor that depends on liquid fractional flow and L_p the length of the pore. Thus variation of ∇P^{min} with permeability depends on how the pore throat dimension and the pore length vary with permeability, and in sand and glass bead packs it is expected that they both scale as $k^{-1/2}$, so ∇P^{min} scales as k^{-1} . Subsequent experimental studies (Gauglitz et al., 2002) confirmed this trend (steady state co-injection of gas and surfactant solution with fixed foam quality and fixed pressure drop across the column).

In Figure 11 we plotted our experimental data together with literature results (equations 5 and 7 where $\sigma = 0.03$ N/m, $\phi = 0.35$ and $L = 0.4$ m). For high values of permeability (>1 Darcy) we generated strong foams (high values of RF) and can assume that $\nabla P \geq \nabla P^{min}$. Our experimental data are just above the prediction of Ransohoff and Radke (1988). This is consistent with the fact that higher critical capillary numbers for snap-off are expected when fractional liquid flow is different from zero, which corresponds to our experimental procedure. Our experimental data are closer to Tanzil et al. (2000) prediction, however our data scales as $k^{-1.15}$ instead of $k^{-1/2}$. The origin of this difference in terms of slope is attributed to different experimental conditions. Tanzil explains that his experiments were carried out under initial drainage and not at steady state, but in our experiments the pressure gradient is constant with time. In other words, the pressure gradient in the region occupied by foam before breakthrough is the same we find for the entire column at steady state.

Concerning the low permeability experiments our data do not fit with the trend observed with high permeability experiments. This is due to the nature of the generated

foam which is weak (low value of RF) as explained previously. However, if we consider the pressure gradient at the first stage of the experiment (slope 1 in Figure 5) which corresponds to a strong foam generation, a linear adjustment of the pressure signal towards 0.8 PV injected (gas breakthrough) gives the data represented in Figure 11 by unfilled diamonds that are in good agreement with the trend and scales as k^{-1} .

Foam generation depends strongly on experimental conditions (column length...) and procedure (initial saturation, gas and liquid injection rates... etc.). As pointed out by Rossen and Gauglitz (1990), it would be easier to generate strong foam during initial drainage of a porous medium saturated with surfactant solution than in a porous medium partially saturated with water where surfactant solution and gas are then co-injected. This is a cause of the experimental data scatter that can be observed in the literature results.

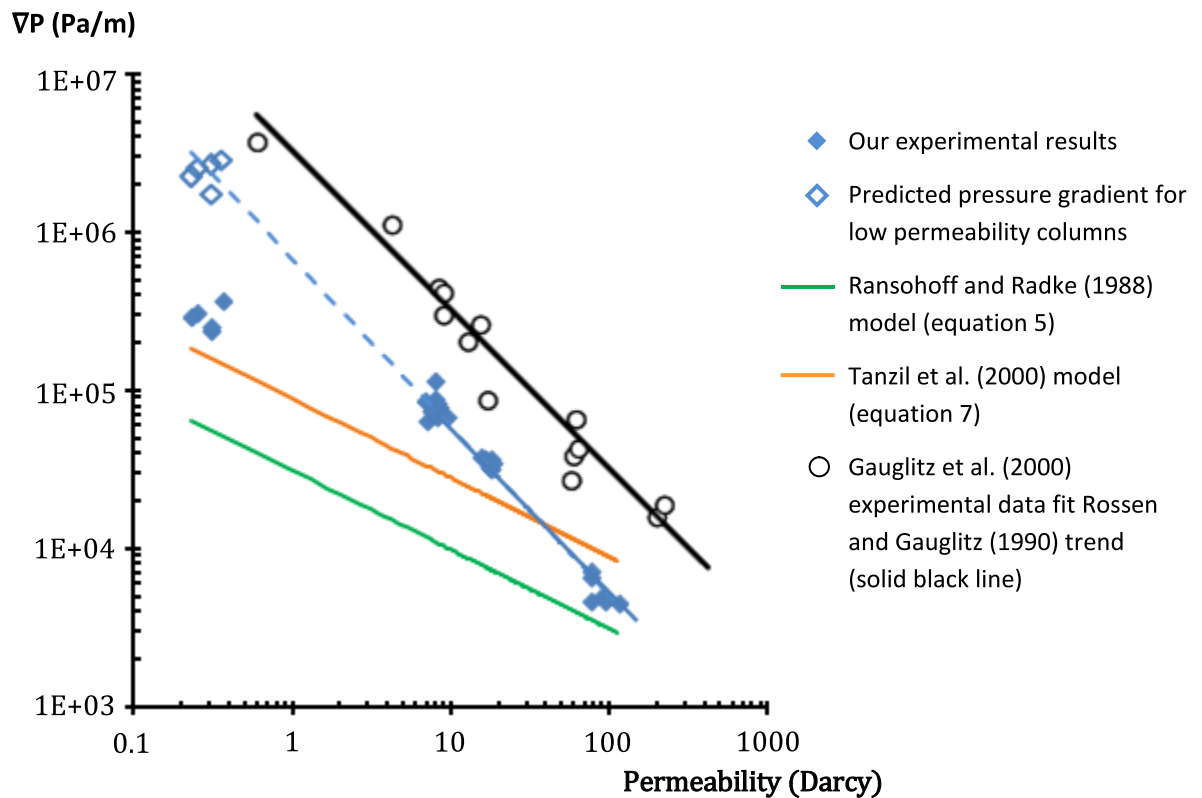


Figure 11: Comparison of minimum pressure gradient models for strong foam generation (Rossen and Gauglitz, 1990; Tanzil et al., 2002; Ransohoff and Radke, 1988) with our experimental data for foam flow in sand and glass bead columns. Pressure gradient for high permeability tests scales as $k^{-1.15}$ (solid blue line).

6. Conclusions and perspectives

Bulk foam stability of four commercial surfactants has been studied through a simple test. A classical surfactant (Triton® X-100) and an environment-friendly sucroester (Sucrose Laurate) have been chosen to perform foam flow experiments in porous columns, due to their foaming properties.

Co-injection experiments at fixed total flow rate and different foam qualities in sand and glass bead columns of different permeabilities have demonstrated that the resistance factor measurement is an indicator of the presence of *weak* or *strong foam*.

In all the high permeability experiments (k ranging from 8 to 100 Darcy) the foam flow front is sharp and moves at a constant velocity; the liquid recovery at the exit of the column and pressure drop are linear with time before the breakthrough. This means that pressure gradient is constant in the region occupied by foam and it does not change with time. Thus, the texture of the generated foam is constant. The resistance factor is high, thus *strong foam* is generated *in situ*. The RF decreases slightly as permeability increases, trend that is explained using the capillary pressure. The pressure gradient in these experiments is supposed to be greater or equal to the minimal pressure gradient required to generate strong foam. Comparing our experimental data with models from the literature reveals some differences in terms of pressure gradient values and trends. Differences in values can be a result of different procedures or initial conditions of the experiment.

For low permeability experiments (≈ 250 mD) the RF value is small that is typical of *weak foams*. The change of the pressure drop curve slope suggests that the critical capillary pressure is reached and that the foam texture is changing from strong to weak as water saturation decreases. This means that not only the permeability is an important factor concerning lamellae stability, but also the total value of the inlet pressure. When a total flow rate is imposed the inlet pressure increases leading to lamellae destabilization and foam weakness. This is an important factor to take into account in field applications: the total injection pressure has to be less than the critical value in order to generate strong foam. In aquifer remediation processes (low pressure environment) this should not be a problem because pressure at the inlet is normally fixed to avoid fracturing the soil.

As long as foam quality is high ($>85\%$) influence on RF is weak. This means that we do not need to use a big quantity of surfactant solution to generate foam and consequently reduces the quantity of surfactant required and the cost of the remediation process.

Concerning the type of surfactant, we do not observe important differences in porous media between the Triton® X-100 and the sucroester. That means that the sucrose laurate can substitute the Triton® X-100 for this type of applications, presenting the advantage of being environment friendly.

Figure 11 is an important and useful guideline to evaluate foam flow behavior in porous media of different permeabilities. A perspective of this study is to perform experiments in a more complex environment considering permeability heterogeneities (e. g. 2D pilot).

As mentioned by some authors (e.g. Hirasaki et al., 1997) foam is a promising technique in the field of polluted soil remediation. Our results confirm this statement and in supplement show that biodegradable non toxic surfactants are suitable at high foam quality. There are of course other areas of research, like foam stability in presence of NAPL, that are out of the scope of this paper but should be investigated. Our result shows that foam quality and surfactant type have minor influence on the permeability reduction. This should help in facilitating the implementation of the technique in the field.

Acknowledgments: This research has been funded by the InnovaSol foundation. The authors want to thank Marian Montbrun and Vivien Canac for assistance in conducting several of the experiments.

References

- Gauglitz, P., F. Friedmann, S. I Kam, and W. R Rossen. 2002. « Foam generation in homogeneous porous media ». *Chemical engineering science* 57 (19): 4037-52.
- Atteia, O., E. Del Campo Estrada, and H.J. Bertin. 2013. « Soil flushing: a review of the origin of efficiency variability ». *Reviews in Environmental Sciences and Biotechnology* 12 (4): 379-389. doi:10.1007/s11157-013-9316-0.
- Baker, I. J.A., B. Matthews, H. Soares, I. Krodkiewska, D. N. Furlong, F. Grieser and C. J. Drummond. 2000. « Sugar fatty acid ester surfactants: Structure and ultimate aerobic biodegradability ». *Journal of Surfactants and Detergents* 3 (1).
- Bertin, H., O. Apaydin, L. Castanier, and A. Kovscek. 1999. « Foam flow in heterogeneous porous media: Effect of cross flow ». *SPE Journal* 4 (2): 75-82.
- Chambers, K.T., and C.J. Radke. 1991. « Capillary Phenomena in Foam Flow Through Porous Media » in *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*. Vol. 36. Surfactant Science Series. New York: Morrow, N.R.
- Chou, S.I. 1991. «Conditions for generating foam in porous media». Annual Technical Conference of Society of Petroleum Engineers.
- Datsyuk, V., P. Landois, J. Fitremann, A. Peigney, A. M. Galibert, B. Soula and E. Flahaut. 2009. «Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution ». *Journal of Materials Chemistry* 19 (18): 2729. doi:10.1039/b814122n.
- Fountain, J.C., R.C. Starr, T Middleton, M. Beikirch, C. Taylor and D. Hodge. 1996. « A controlled field test of surfactant enhanced aquifer remediation ». *Groundwater* 34 (5): 910-916.
- Fried, A.N. 1961. « The Foam-Drive Process for Increasing the Recovery of Oil" ». RI 5866 USBM.
- Hirasaki, G. J. 1989. « The steam foam process ». *J. Petroleum Technology* 41: 449-456.
- Hirasaki, G. J., C. A. Miller, R. Szafranski, J.B. Lawson, et N. Akiya. 1997. « Surfactant/ foam process for aquifer remediation ». *SPE Journal* SPE 37257.
- Hirasaki, G. J., C. A. Miller, R. Szafranski, D. Tanzil and J.B. Lawson. 1997. « Field demonstration of the surfactant/foam process for aquifer remediation ». Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition Texas, 5-8 October.
- Khatib, Z.I., G. J. Hirasaki and A.H. Falls. 1988. « Effects of Capillary Pressure on Coalescence and phase mobilities in foams flowing through Porous Media ».
- Kovscek, A.R. and H.J. Bertin. 2003b. « Foam mobility in heterogeneous porous media (I. Scaling Concepts) ». *Transport in Porous Media*, no 52: 17-35.
- Kovscek, A.R. and H.J. Bertin. 2003a. « Foam mobility in heterogeneous porous media (II. Experimental Observations) ». *Transport in Porous Media*, no 52: 37-49.
- Leverett, M.C. 1941. « Capillary behavior in Porous Solids ». *Trans AIME* 142 (1): 152-169.
- Maini, B.B. 1985. « Laboratory evaluation of foaming agents for high temperature applications: II. Measurements of thermal stability and foam mobility in porous media. » Annual Technical Meeting, Jun 2 - 5, 1985 , Edmonton, Alberta, no 85-36-30.
- Mulligan, C. N. and F. Eftekhari. 2003. « Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil ». *Engineering Geology* 70 (3-4): 269-279. doi:10.1016/S0013-7952(03)00095-4.
- Ogata, A. and R.B. Banks. 1961. « A solution for the differential equation of longitudinal dispersion in porous media ».

- Paria, S. 2008. « Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water ». *Advances in colloid and interface science* 138 (1): 24-58.
- Piccicuto, S., C. Blecker, J.C. Brohée, A. Mbampara, G. Lognay, C. Deroanne, M. Paquot and M. Marlier. 2001. « Les esters de sucres: voies de synthèse et potentialités d'utilisation ». *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 5 (4): 209-20.
- Ramsburg, C. A., K. D. Pennell, Linda M. Abriola, G. Daniels, C.D. Drummond, M. Gamache, H.L. Hsu, et al. 2005. « Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the bachman road site. 2. System operation and evaluation. » *Environ. Sci. Technol.* 39: 1791-1801.
- Ransohoff, T.C. and C.J. Radke. 1988. « Mechanisms of foam generation in glass bead packs ». *Society of Petroleum Engineers and Research Engineers SPE Reservoir Engineering*: 573-585.
- Rossen, W.R. and P.A. Gauglitz. 1990. « Percolation Theory of Creation and Mobilization of Foams in Porous Media ». *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 36 (8): 1176-1188.
- Rothmel, R.K., R.W. Peters, Edward St. Martin and M.F. DeFlaun. 1998. « Surfactant Foam/Bioaugmentation Technology for In Situ Treatment of TCE-DNAPLs ». *Environ. Sci. Technol.* 32 (11): 1667-1675. doi:10.1021/es970980w.
- Salager, J.-L. and L. Choplin. 2008. « Mousses. Formation, formulation et propriétés ». *Techniques de l'Ingénieur Génie des Procédés (J2-200)*: 1-14.
- Sheng, J.J. 2013. « Enhanced Oil Recovery Field Case Studies », Gulf Professional Publishing.
- Shiau, B.-J., D.A. Sabatini and J. Harwell. 2000. « Chlorinated Solvent Removal Using Food Grade Surfactants: Column Studies:: (ASCE) ». *Journal of Environmental Engineering*, no 126: 611-621.
- Siddiqui, S., S. Talabani, S.T. Saleh and M.R. Islam. 2002. « Foam flow in low-permeability Berea Sandstone cores: a laboratory investigation ». *Journal of Petroleum Science and Engineering* 36: 133-148.
- Szafranski, R., J.B. Lawson, G. J. Hirasaki, C. A. Miller and N. Akiya. 1998. « Surfactant/foam process for improved efficiency of aquifer remediation ». *Progr Colloid Polym Sci* 111: 162-167.
- Talmage, S.S. 1994. *Environmental and Human Safety of Major Surfactants. Alcohol Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates.* Lewis Publishers.
- Tanzil, D., G. J. Hirasaki and C.A. Miller. 2002. « Conditions for foam generation in homogeneous porous media ». *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK*, no SPE 75176.

ANNEXE 3.11

Rapport

Test d'injection de mousse dans un pilote en deux dimensions

I. TESTS SUR PILOTE 2D

1. Résumé

Un test sur pilote hétérogène a été réalisé, avec deux couches de sable de perméabilité différente. Le pilote a été saturé en eau et puis en solution de tensioactif. Un test de traçage a été fait afin d'étudier le front de déplacement. Ensuite on a co-injecté de l'air et de la solution de tensioactif dans la couche la plus perméable pour générer de la mousse in-situ. Après la co-injection, on reprend l'injection de solution de tensioactif et, à l'aide d'un traceur coloré, on étudie de nouveau front de déplacement. On montre que même pour des faibles pressions la mousse progresse horizontalement en présence d'un milieu hétérogène. La présence de mousse réduit énormément la perméabilité locale (comme le test de traçage le montre) et améliore l'efficacité de balayage. Les résultats de cette expérience ont été modélisés et les valeurs obtenues pour le facteur de résistance à la mobilité RF sont proches de celles des expériences sur colonne.

2. Description du montage expérimental

Le montage est composé par le pilote, une pompe péristaltique et deux colonnes de liquide pour mesurer les pressions à l'entrée et à la sortie. Les dimensions internes du pilote sont 0.02 m d'épaisseur, 0.44 m de largeur et 0.472 m de hauteur, avec un volume total de 4.154 L. L'épaisseur des parois en verre est 0.8 cm.

Le bloc de sable hétérogène est constitué de deux couches de différente perméabilité, étant la plus perméable celle du bas. Il y a 7 piquages d'injection et 7 piquages d'aspiration, tous connectés à la pompe péristaltique (Figure 1).

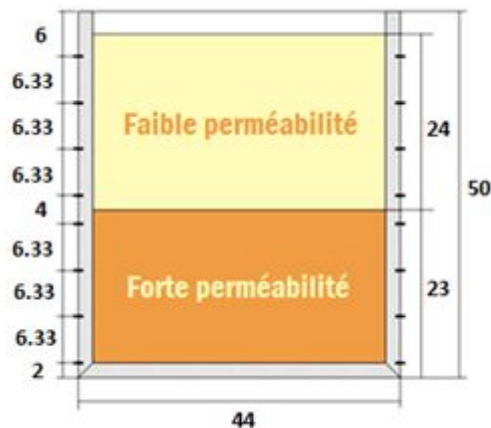


Figure 1: Schéma du pilote 2D.

A partir de la densité du sable utilisée connue (2.65 g/cm^3), la porosité de chaque couche peut être calculée facilement. Le Tableau 2 montre les caractéristiques de chaque couche :

Tableau 2 : Caractéristiques des couches du pilote 2D.

	Couche supérieure	Couche inférieure
Hauteur (cm)	24.2	23
Volume Total (L)	2.130	2.024
Volume de Pore (L)	1.295	1.459
Porosité (%)	39.18	27.9

3. Procédure expérimentale

3.1. Test de traçage

Un test de traçage avec un colorant bleu (Erioglaurine A) a été réalisé afin de visualiser le comportement du front de balayage et mesurer les perméabilités des deux couches. Le débit total est égal à 11 ml/min et pour éviter des variations de débit à l'entrée et à la sortie, on fait ce test en circuit fermé (on a constaté que la pompe péristaltique fonctionne différemment en aspiration qu'en injection, donnant des débits légèrement différents, ce qui provoque l'assèchement du pilote).

La Figure 2 montre le front d'avancement pour des différents moments durant ce test :

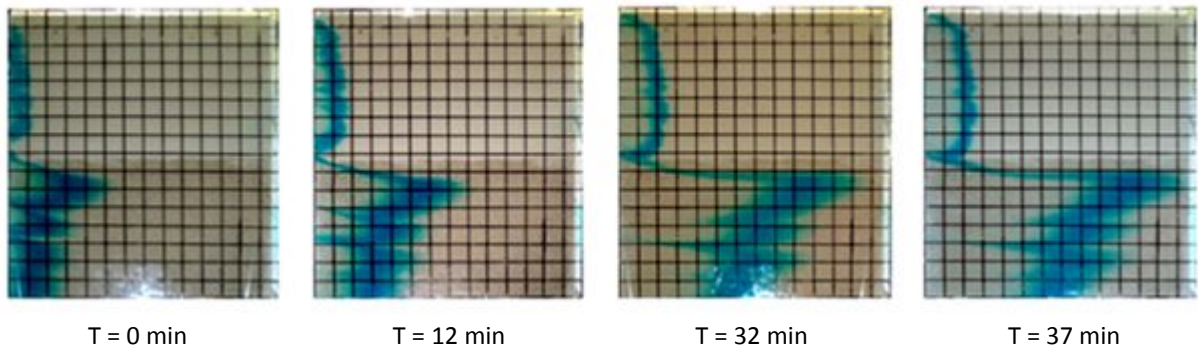


Figure 2 : Comportement du front d'avancement pendant le test de traçage pour le pilote 2D

On peut voir que l'efficacité de balayage est faible dans la couche supérieure, et l'eau s'écoule préférentiellement à travers la couche la plus perméable. On a modélisé ce test de traçage avec Modflow et mt3d. La porosité de chaque couche, la perte de charge (3.25 cm d'eau) le débit total (11 ml/min) et la position des piquages d'injection sont connus. Le meilleur calage nous donne des perméabilités de 11.3 et 61.6 Darcy pour les deux couches (0.68 cm/min et 3.7 cm/min respectivement), pour une dispersivité horizontale de 0,2 mm et verticale de 0,5 mm. En plus, comme on observe dans la Figure 3, le modèle reproduit parfaitement la forme du front d'avancement du traceur. L'avancée plus rapide du traceur à l'interface entre les deux couches provient du flux d'eau injecté dans la couche du haut et qui est dévié vers le bas en raison du différentiel de perméabilité.

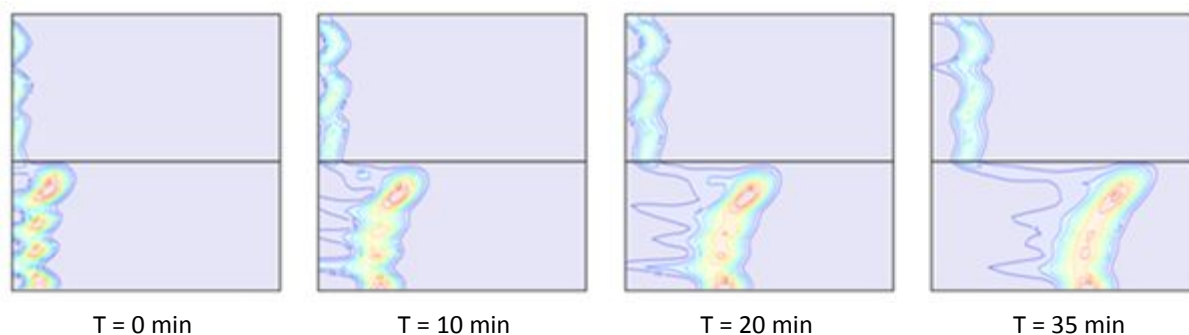


Figure 3 : Modélisation des fronts d'avancement pour le traçage obtenu avec Modflow mt3d

3.2. Co-injection

Tout d'abord, on fait passer plusieurs volumes de pore (environ 2) de solution de tensioactif (Triton™ X-100, concentration égale à 10 C.M.C.) afin de saturer la capacité d'adsorption de molécules dans le sable. La solution de tensioactif et l'air sont ensuite co-injectés directement dans la couche la plus perméable à un débit fixe (pour le gaz égal à 16.75 ml_N/min et pour le liquide égal à 2 ml/min, ce qui donne une qualité de mousse égale à environ 90%).

Dans la Figure 4 on peut voir qu'on génère de la mousse in situ dans la couche la plus perméable et qu'elle progresse horizontalement. La forme de la région occupée par de la mousse est triangulaire, dû à l'effet de la pesanteur. Une fois l'état stationnaire atteint, presque 65% de la surface de cette région est occupée par de la mousse. Le gaz ne rentre pas dans la couche supérieure (de faible perméabilité). Cela est peut être dû à une pression capillaire d'entrée trop grande qui empêche au gaz d'entrer dans cette zone.

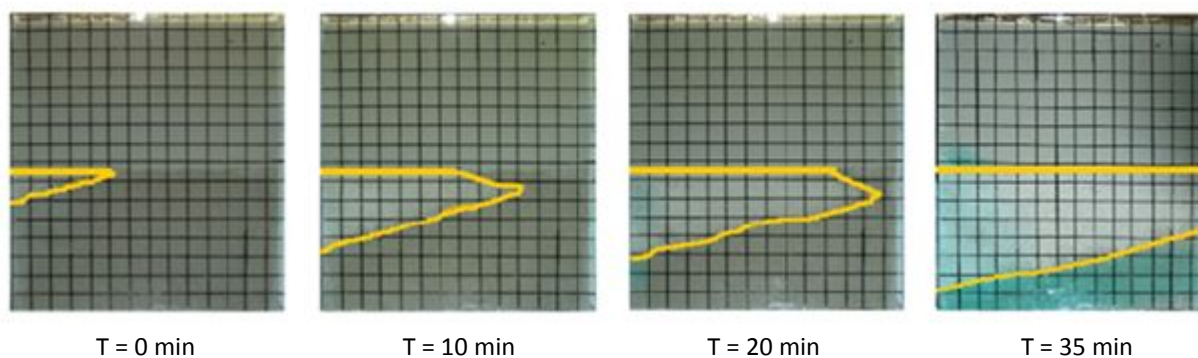


Figure 4 : Evolution du front de mousse pendant le test de co-injection

3.3. Réinjection de liquide

Après le test de co-injection, on réinjecte de la solution de tensioactif. On utilise un pulse de colorant bleu pour visualiser la forme du front de mouillage. Le débit total de solution de tensioactif est égal à 10 ml/min. La Figure 8 montre la forme du front pendant cette expérience.

Si l'on compare les fronts d'avancement présentés dans la Figure 5 et la Figure 6, on constate que la présence d'une région bloquée avec de la mousse améliore nettement

l'efficacité du balayage dans la couche peu perméable. Les propriétés de la portion de la couche très perméable où il n'y a pas de mousse restent inchangées.

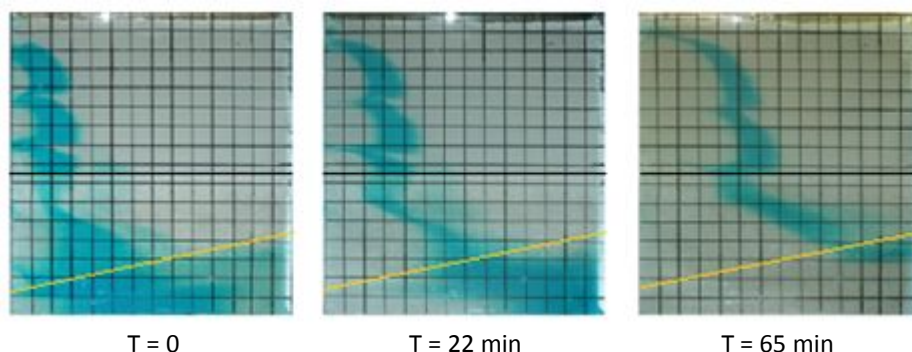


Figure 5 : Front d'avancement du liquide pendant la re-injection de solution de tensioactif après le test de co-injection

En entrant le milieu poreux, la quasi-totalité du liquide (solution de tensioactif) se sépare de la mousse et s'écoule à travers son propre réseau de pores. La proportion d'eau présente dans les lamelles de la mousse est très faible par rapport à la saturation en eau globale du. Ainsi, la mousse change la saturation du liquide, et de ce fait change la perméabilité relative du liquide, celle-ci restant principalement liée à la proportion d'eau et non à sa distribution dans les pores (*Rossen, communication personnelle*). On utilise cette hypothèse pour modéliser le test de traçage pendant la réinjection de liquide après la co-injection, et on définit une sous-région de mousse dans la zone à forte perméabilité. Dans cette région, la porosité est égale à la porosité originale multipliée par la saturation du liquide. Cette saturation n'a pas pu être mesurée, mais les résultats pour les expériences sur colonne indiquent que, pour l'écoulement de mousse en état stationnaire, la valeur de la saturation en liquide est proche de 0.2 pour tous les tests. Ainsi, une valeur de 0.3 est proposée pour la zone de mousse du pilote, considérant que la récupération du liquide est plus efficace dans les colonnes que dans le pilote, où le gaz a beaucoup plus de liberté.

Avec une saturation de 0.3 nous obtenons une porosité égale à 0.1 pour la région contenant de la mousse, la perméabilité pour cette zone correspondante au meilleur calage du modèle est égale à 5.83 Darcy (Figure 7). Néanmoins, le profil de l'écoulement obtenu avec le modèle ne ressemble pas trop au profil expérimental. Cela est peut être dû au fait que la région occupée par de la mousse n'est pas très homogène, probablement à cause des effets gravitaires. Ainsi, un autre modèle comportant deux sous-régions de mousse est proposé (Figure 10). La porosité des deux zones n'a pas été changée pour la modélisation (0.1), mais les perméabilités ont été ajustées pour caler la forme du profil du traceur : 2.49 Darcy pour la région 1 et 7 Darcy pour la région 2. Cela représente une réduction de perméabilités d'environ 24 fois pour la région 1 et de 9 fois pour la région 2.

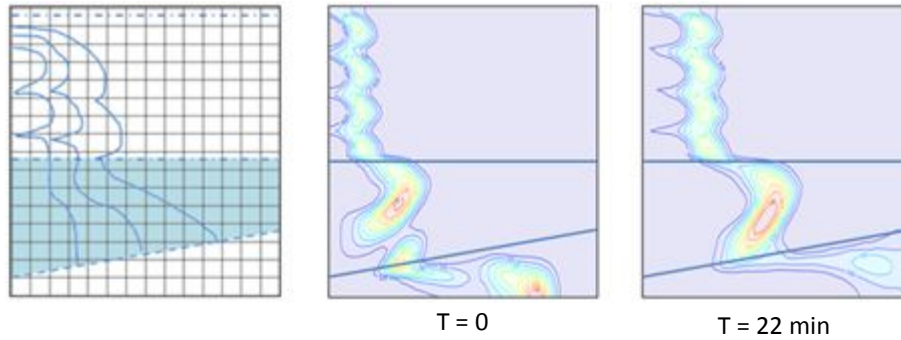


Figure 6 : Test de réinjection de liquide après la co-injection. Fronts d'avancement du liquide expérimentaux (gauche) avec la zone mousse utilisée pour la modélisation, et fronts d'avancement modélisés pour des différents moments (centre et droite).

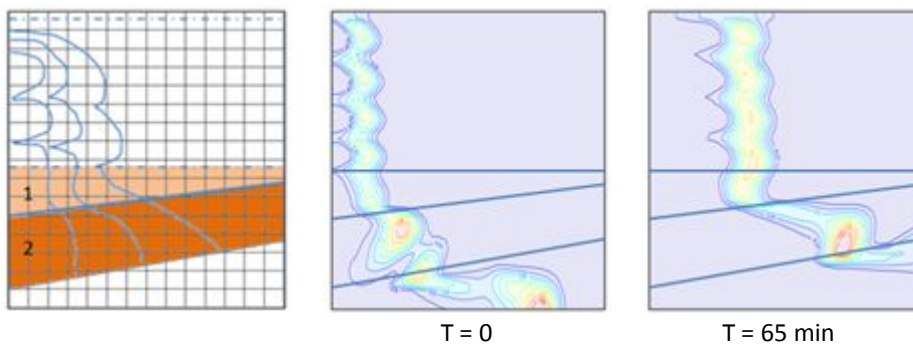


Figure 7 : Test de réinjection de liquide après la co-injection. Fronts d'avancement du liquide expérimentaux (gauche) avec les deux zones mousse utilisées pour la modélisation, et fronts d'avancement modélisés pour des différents moments (centre et droite).

Les premiers résultats d'expériences en pilote apportent des éléments très positifs. Il est possible d'injecter de la mousse par co-injection, celle-ci se déplace dans le milieu poreux dans la direction horizontale, sous le milieu de plus faible perméabilité. De plus, les perméabilités estimées à l'aide du calage de la courbe de restitution d'un traceur montrent une diminution drastique de la perméabilité dans cette couche. Cette diminution conduit à un balayage bien plus efficace de la zone la moins perméable. Des expériences sont en cours sur un modèle légèrement plus grand qui visent à mieux quantifier la valeur locale de la réduction de perméabilité.

ANNEXE 4.2

Rapport

Analyse du rapport sur les Terres Excavées

Commentaires généraux

Méthode

La méthode employée consiste à définir des critères de réutilisation des terres excavées et des teneurs limites. Ces critères sont assez nombreux et incluent la distance au site de production, et des caractéristiques du lieu de réemploi telles que les concentrations dans le sol, le contexte hydrologique ou l'environnement humain. Ces critères, assez restrictifs sont bien décrits et somme toute assez logiques. En parallèle est mise en place une procédure de traçabilité qui a tout son sens dans ce contexte.

Un des critères nous paraît cependant avoir des conséquences non négligeable sur la méthode elle-même. Il est en effet indiqué que les terres excavées ne peuvent être épandues que sur des sols ayant des teneurs supérieures à celles-ci. Le principe paraît louable si il a pour objectif d'épandre des terres dans des zones industrielles ou des zones péri-urbaines déjà impactées,

A partir du moment où l'on épand les terres excavées sur un sol ayant des teneurs supérieures à celles-ci, une étude du risque inhalation ou du risque eau souterraine n'a aucun sens. En effet, un impact positif indiquerait que le sol récepteur pourrait déjà avoir un impact sanitaire ou sur les eaux souterraines, et devrait donc être traité.

Applicabilité

L'intérêt du guide est de fournir des conditions de réemploi des terres excavées qui soit en accord avec l'environnement. Ceci a pour objectif principal de ne pas envoyer les terres excavées en décharge, ce qui est fait très souvent actuellement. Il convient donc que ce guide puisse conduire à une réutilisation non négligeable s'il veut atteindre son objectif. Les limites proposées doivent donc être applicables, à la fois en termes de mesure et en termes de gestion.

Le seuil de détection du benzène dans les sols par les laboratoires est de 0,05 mg/kg de benzène, ce qui correspond à la teneur limite obtenue dans le calcul. Quelle mesures seront prises pour valider la limite de quantification du laboratoire.

Il faut par ailleurs être conscient de la portée indirecte que peut avoir le guide. Il est par exemple courant que lors de l'étude de sites pollués, les références utilisées dans les rapports des bureaux d'études soient les limites d'acceptation de déchets en décharge. Ceci est un contre sens réglementaire, mais il est couramment fait.

L'apparition de teneurs limites dans les sols va conduire à leur usage ubiquiste, ce qui peut aller à l'encontre de la réglementation actuelle sur les sols pollués Il pourrait donc être plus judicieux de présenter des teneurs limites plus diversifiées selon les situations (épaisseur de la source, f_{oc} ...) ou une règle de calcul pour éviter une usage abusif.

Commentaires guide Ineris

Principes généraux

Le guide traite des risques par inhalation de vapeurs émises par des terres excavées. Ces terres excavées peuvent être utilisées pour recouvrir des terrains soit directement sous

bâtiment, soit, à l'extérieur avec une couverture de 30 cm de terre végétale (avec un géotextile intermédiaire) ou sous revêtement routier.

Le guide analyse les expositions liées à chaque situation et, à partir des caractéristiques des polluants et des sols, conduit à une teneur limite dans les terres excavées afin de ne pas dépasser un niveau de risque déterminé. Le niveau de risque pris en compte est de 0,2 pour le QD et de 10^{-6} pour l'ERI.

Les calculs effectués sont basés sur une série d'hypothèses :

Le flux diffusif à travers le sol est calculé de façon classique avec l'approche de Mulligan pour calculer la diffusion effective

La fraction organique du sol est de 0,001 (ou 0,1%)

il n'y a pas de vide sanitaire sous bâtiment

les émissions à travers le plancher du bâtiment sont calculées selon la méthode de Volasoil, c'est à dire avec une perméabilité globale du plancher et non par la méthode Johnson et Ettinger qui considère des séries de fissures

le différentiel de pression moyen entre sol et bâtiment est de 4 Pa, valeur communément admise

la source de pollution est considérée comme finie (profondeur de 3 m), ce qui conduit à un schéma de source décroissante

les substances sont considérées séparément et on en tient pas compte de la Loi de Raoult dans le calcul de la solubilité ou de la pression de vapeur

le sol est de type limon

les valeurs des VTR sont déterminées à partir de plusieurs sources en choisissant généralement les plus faibles

Analyse du mode de calcul

Fichier Excel

L'extrême complexité du fichier rend son analyse difficile. Par ailleurs les mêmes calculs sont répétés à plusieurs endroits, souvent avec des formules similaires écrites avec un nombre d'étapes différent, ce qui maximise le risque d'erreurs.

Nous avons vérifié la majeure partie des calculs (hormis l'approche convection + diffusion avec source décroissante) et nous n'avons pas trouvé d'erreur. Il apparaît cependant indispensable de rendre ce fichier lisible s'il doit constituer une base légale.

Afin de valider les calculs, nous avons du réécrire le fichier. Nous n'avons cependant réécrit que les étapes majeures. Ce fichier est disponible pour validation.

Raisonnement général

Nous reprenons ci-dessous le raisonnement général du calcul en le simplifiant afin de pouvoir discuter de certaines étapes par la suite. Les dénominations, parfois différentes de celles de l'INERIS car regroupant plusieurs étapes du calcul INERIS sont reprises dans le fichier excel joint.

En fonction du mode d'exposition et des caractéristiques du polluant, on obtient les valeurs de concentrations admissibles dans l'air :

$CA = QD.RfC/FE$ pour le risque avec seuil

$CA = ERI/ERU/FE$ pour le risque sans seuil

Dans le rapport INERIS, QD est choisi égal à 0,2 et ERI à 10^{-6} . RfC est la concentration de référence et ERU l'excès de risque unitaire. FE est le facteur d'exposition, donné ici en heure par jour.

A partir de ces concentrations admissibles, on va définir la concentration totale dans la source sol à ne pas dépasser pour ne pas induire de risque. En tenant compte des propriétés du sol, du type de polluant et du site, il est en effet possible d'établir la relation entre la concentration totale dans la source sol et la concentration admissible dans l'air, ceci est effectué à l'aide de ratios successifs :

$$C_{atm} = C_{so}.R_{atm/so}$$

$$R_{atm/so} = R_{a/so}.R_{em/a}.R_{atm/em}$$

Où C_{atm} : concentration dans l'atmosphère inhalée (mg/L d'air), C_{so} : concentration totale à la source (mg/kg de MS), a : air au contact de la source et em : point d'émission qui est l'air à la surface du sol.

Afin d'éviter le risque il faut donc :

$$C_{atm} < CA \text{ soit } C_{so} < CA/R_{atm/so}$$

Le lien entre concentration totale dans la source et concentration dans l'air au contact de celle-ci est assez simple à établir et tout à fait classique :

$$R_{a/so} = H/(K_{oc}.f_{oc} + \theta_w/\rho_a + \theta_a H/\rho_a)$$

Où K_{oc} et H sont le coefficient de partage avec le carbone organique et la constante de Henry du polluant et f_{oc} a teneur en matière organique du sol, θ_a et θ_w les teneurs en air et en eau du sol et enfin ρ_a la densité apparente sèche du sol.

La relation $R_{atm/em}$ est en fait d'un ratio entre le flux sortant de la surface du sol et la concentration dans l'atmosphère. Ce ratio exprimé en $(mg.m^{-3})/(mg.m^{-2}.s^{-1})$ ou $s.m^{-1}$ dépend de la dispersion dans l'air du lieu considéré. Dans le cas d'un bureau on considère le débit de renouvellement divisé par le volume du bureau. A l'extérieur on considère le vent moyen

$$\text{Intérieur : } R_{atm/em} = h. Q_v / V$$

$$\text{Intérieur bureau : } H \text{ 2,5 m, } Q_v \text{ ventilation } 150 \text{ m}^3/\text{h} \text{ et } V \text{ 140 m}^3$$

Intérieur bâtiment industriel : on considère une hauteur de 3,5 m et un renouvellement deux fois plus élevé qu'en bureau

$$\text{Extérieur : } R_{atm/em} = L / (h.v_v)$$

avec L longueur d'émission de 150 m dans le sens du vent, un vent v_v de 3 m/s et une hauteur de mélange de 2,5 m en extérieur. Dans le cas d'une maison recevant de la pollution depuis une source sol en extérieur, la hauteur de mélange est de 1,5 m pour l'adulte et 1m pour l'enfant.

L'étape la plus complexe est le passage entre la concentration dans l'air au niveau de la source et le flux sortant du sol. Dans le rapport INERIS le cas considéré est une source sur 3 m d'épaisseur et qui diminue en raison du flux sortant du sol, le phénomène est nommé source avec atténuation. Ce flux sortant est lié à la diffusion dans le cas « extérieur » et à une combinaison de diffusion et de convection pour le cas « intérieur ». Dans ce dernier cas, selon les auteurs, il n'y a pas de solution analytique directe au problème ce qui conduit à une série d'approximations un peu complexes.

En parallèle à ce calcul de flux, il est aussi possible de déterminer un flux maximal possible qui a lieu si la source s'épuise durant la période considérée (période prise en compte pour le calcul du risque). En effet, si la source s'épuise, le flux moyen correspondra à la masse de polluant divisé par le temps considéré, ce qui est appelé contrôle de masse. Il semble que pour tous les polluants considérés, hormis le naphthalène, le contrôle de masse limite le flux.

Revenons cependant sur ce calcul. Le flux maximal est égal à :

$$F_{\text{mass}} = C_{\text{so}} \cdot h_{\text{so}} \cdot \rho_a \cdot 1000 / Dt$$

h_{so} est la hauteur de la zone source (ici 3m), Dt la période de temps considérée et 1000 le facteur permettant de passer d'une densité de sol en dm^3 à une densité par m^3 . F_{mass} est donc $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ si Dt est en s.

Pour le benzène le flux sortant du sol est très important et la source s'épuise donc assez rapidement. Ce flux élevé émis par le sol durant la 1^{ère} année conduit à un risque non cancérigène élevé. Le risque cancérigène est plus faible que le risque avec seuil car le flux total reçu sur 40 ans, limité par la masse présente est faible. Pour les solvants chlorés, la concentration admissible à seuil étant plus élevée, c'est le risque cancérigène qui prédomine.

Commentaires sur les calculs

Hormis l'émission depuis une source décroissante avec diffusion et convection, les calculs décrits ci-dessus sont effectués sur des bases correctes et acceptées comme standards internationaux depuis de nombreuses années.

D'une façon générale, il conviendrait de mettre un paragraphe indiquant le nombre de données nécessaires pour conduire l'étude.

Dispersion dans l'air

Les calculs de dispersion dans un bâtiment ou à l'extérieur sont effectués à l'aide de simples formules de mélange prenant en compte les dimensions du système et l'échange par ventilation. Les dimensions et taux d'échange dans les bureaux sont raisonnables. *Pour l'air extérieur, il pourrait y avoir discussion car l'approche est très simplifiée.* Cependant les mesures effectuées par l'EPA dans différentes régions (manuel SSL) donnent des valeurs similaires de ratio concentration/flux (valeurs entre 10 et 20, valeur considérée ici : 20).

Flux émis

Le flux émis, comme nous l'avons signalé est la plupart du temps celui qui provient du contrôle de masse, le stock considéré étant faible. Dans ce cas, la formule est extrêmement simple et ne peut pas porter à interprétation. Ce point est important car en ce qui concerne notamment le transfert du sol à l'air intérieur d'un bâtiment, l'approche de calcul direct du flux émis, que ce soit à l'aide du modèle Volasoil ou de Johnson et Ettinger est souvent

entachée d'un grand nombre d'incertitudes (perméabilité à l'air du sol, état du plancher...), ce qui la rend difficilement acceptable comme formule générique. Le flux émis par contrôle de masse est donc assez fiable comme estimation.

Il serait possible cependant d'établir une teneur limite qui soit, dans ce cas, fonction de l'épaisseur de terre excavée mise en place. En effet, il est assez rare que 3 m de terres excavées soient épandus. La teneur limite étant inversement proportionnelle à la hauteur de terre, si l'épandage se fait sur 30 cm et non 3 m, la teneur limite sera donc relevée d'un facteur 10.

Commentaire de forme : le calcul de volatilisation des hydrocarbures est réalisé sur chaque fraction avant sommation sur l'ensemble C10-C40. Cependant à la lecture, une teneur limite liée à la volatilisation d'une fraction C30-C40 est surprenante, peut-être faudrait-il soit écrire C10-C20 ou indiquer fraction volatilisable parmi C10-C40.

Zone source

Le transfert entre solide et air au niveau de la zone source pourrait être critiqué car il est totalement théorique et présuppose un équilibre complet entre les phases. Cependant à moins de posséder une base de données complète sur différents types de sol, il n'y a pas, à notre connaissance, d'alternative à cette approche.

La Loi de Raoult n'est pas prise en compte. Ceci est justifié pour une teneur totale de polluant en faible concentration. Par contre il existe des sols contaminés depuis longtemps qui émettent des polluants à des teneurs significatives, mais pour lesquels le polluant volatil représente une très faible part du NAPL du sol. Dans ce cas, la prise en compte de la loi de Raoult paraît indispensable.

En présence d'un sol ayant une teneur en hydrocarbures élevée, il conviendrait de tenir compte de la loi de Raoult pour calculer les teneurs limites des cas pour lesquels le contrôle de masse ne s'exerce pas.

La fraction organique considérée de 0,1% est assez protectrice, cependant les terres excavées peuvent avoir des teneurs en carbone organiques extrêmement variables.

Lorsque la teneur limite calculée ne dépend pas du contrôle de masse, la teneur limite devrait prendre en compte la valeur mesurée de la fraction organique des terres excavées.

Exposition

Les approches de calcul d'exposition sont assez classiques. On peut juste remarquer que lors de la prise en compte du risque cancérigène les risques enfant et adultes sont additionnés. Ceci suppose que pour une même personne l'enfant et l'adulte sont sur le même site, hypothèse un peu protectrice mais qui, au final ne change que peu le résultat.

Le temps de présence d'un adulte d'une personne (enfant + adulte) sur la ZAC est similaire à une durée de vie (70 ans) et ne tient pas compte du fait qu'en moyenne les personnes ne résident pas 70 ans au même endroit. Rappelons qu'en 2001, l'INERIS avait utilisé une durée d'exposition de 30 ans (6 ans enfant + 24 ans adulte) pour les scénarii sur zones résidentielles avec potager (source : <http://www.ineris.fr/centredoc/vci.pdf>)

VTR et facteur de risque

Les VTR considérées sont en général les plus faibles. Par exemple, le tableau ci-dessous donne des valeurs de RfC et de l'ERU du benzène provenant de différentes sources. Nous pouvons constater que les valeurs de RfC sont plus élevées que la valeur prise en compte dans le calcul INERIS et celles d'ERU plus faibles.

URF-USEPA	OEHHA - ERU	OMS	RfC USEPA	OEHHA - REL	ATSDR
1/(mg.m-3)	1/(mg.m-3)	1/(mg.m-3)	mg.m-3	mg.m-3	mg.m-3
7,80E-03	2,90E-02	6,00E-03	0,03	0,06	0,003

Ceci revient, dans les deux cas, à assurer une protection la plus élevée. Cette approche est tout à fait justifiée, cependant, le risque total tient aussi compte de $QD = 0,2$ et $ERI = 10^{-6}$.

En raison de VTR faibles, d'hypothèses très protectrices, et du fait que les calculs tels que présentés ci-dessus (notamment par la prise en compte du contrôle de masse) sont assez surs, il paraîtrait assez logique de retenir les valeurs de $QD = 1$ et $ERI = 10^{-5}$. En effet, ceci permettrait d'être en cohérence avec d'éventuelles EQRS qui pourraient être menées sur des sites destinés à un épandage de terres excavées.

Commentaires de l'approche Hydrotex

L'analyse du risque vis à vis des eaux souterraines est effectuée à la suite de l'étude de risque sanitaire, si celle-ci a montré une absence de risque. L'objectif est de déterminer si l'épandage de terres excavées peut avoir un rôle sur la qualité des eaux souterraines.

L'approche Hydrotex est tirée d'un fichier de l'UK-EPA (Remedial Target Methodology) dont les règles de calcul proviennent du Guide SSL de l'US-EPA sortie en 1994, les calculs sont donc très classiques. Le principe du calcul est décrit en trois étapes dont la précision augmente au fur et à mesure. Si la première étape montre une absence de risque, l'analyse est suffisante, dans le cas contraire l'analyse continue avec les étapes suivantes.

Le fichier Excel est assez bien présenté, simple et clair et doit pouvoir être utilisé tel quel.

Etape 1 – composition de l'eau dans la source

Ce calcul est effectué en premier lieu sur l'eau de la zone source. Ce calcul est exactement le même que celui effectué dans le fichier Ineris, hormis le fait que dans le fichier Ineris le calcul concerne la phase air et ici la phase eau. La différence est que dans le cas d'Hydrotex l'utilisateur introduit la valeur réelle du f_{oc} et des teneurs en eau et en air.

Etape 2 – concentration dans la nappe au droit de la source

Ici il s'agit d'un calcul simple de mélange entre les eaux d'infiltration ayant traversé la zone source et les eaux de la nappe. Ce calcul est effectué selon une simple loi de mélange et en tenant compte d'une épaisseur de mélange calculée selon une loi empirique provenant du manuel SSL de l'EPA Américaine. Nous n'avons pas validé cette approche empirique, mais de toute façon, ce calcul est très simplifié et doit être utilisé comme une approximation.

Etape 3 – calcul d'une concentration à un récepteur dans la nappe

Ici le calcul est plus complexe, même s'il reste très classique. L'équation utilisée est dite de Domenico, qui permet de déterminer la concentration en tout point de l'aquifère à partir d'une zone source dont les dimensions sont connues. Cette approche suppose un écoulement monodirectionnel en milieu homogène. L'utilisation d'une approche analytique est justifiée dans ce cas car il n'y a pas d'information précise sur l'hydrogéologie du site d'épandage.

Les auteurs signalent très justement les limites de l'utilisation de cette solution approchée, leur analyse est tout à fait juste (un des auteurs a d'ailleurs publié sur le sujet).

Après validation les formules utilisées dans le fichier excel nous paraissent correctes.

Si le mode de calcul est correct, il y a cependant une difficulté majeure dans la démarche. En effet, au début du guide il est clairement indiqué que ce guide ne s'applique pas aux eaux de forages. Or la comparaison est souvent effectuée avec la norme pour les eaux potables, il convient donc de tenir compte du fait que pour produire de l'eau potable, il faut la pomper. Par ailleurs, lorsque l'eau est pompée, elle est pompée sur la totalité de la hauteur crépinée des forages. Il y a donc un mélange vertical des eaux et, comme le volume pompé est non négligeable pour les forages d'eau potables, il y a aussi un mélange avec les eaux environnantes.

La démarche proposée n'est donc pas applicable pour la majorité des situations d'intérêt, c'est à dire lorsque la cible est un forage AEP. En cela l'exemple 2 est contraire aux hypothèses de la méthode.
--

Afin de remédier à cela, il est possible d'effectuer un autre calcul très simple pour déterminer les concentrations présentes dans un forage pompé régulièrement, que nous présentons en annexe à ce document.

Annexe

Cas d'un forage d'eau potable

Nous proposons donc de prendre en considération le cas d'un forage d'eau potable avec pompage, pour lequel une partie de l'eau d'infiltration provient de la zone recouverte des terres excavées. Cette approche a par ailleurs l'avantage d'être beaucoup plus simple à utiliser qu'un modèle numérique (ou même les solutions analytiques proposées dans la feuille de calcul de l'UK-EPA).

Le principe est relativement simple. En effet lors du pompage, si l'on considère un milieu homogène (comme dans le modèle BRGM), l'eau pompée provient de la zone d'alimentation du forage. Comme nous considérons une nappe phréatique, l'eau pompée provient de la recharge, proche ou éloignée du forage (cf Figure 2). Le forage conduisant à un mélange, l'eau lessivée depuis la zone recouverte se mélange à l'eau non contaminée.

Il est possible d'écrire le flux d'eau arrivant au forage :

$$Q = R.S$$

Avec R (m/an) recharge de l'aquifère par les pluies (- évapotranspiration) et S (m^2) surface de captage de ces eaux de recharge.

Si l'on admet que la concentration en polluants est de zéro hors de la zone recouverte et de C_0 dans les lixiviats provenant de cette zone, on obtient la concentration au forage :

$$C = C_0 \cdot s.r/(R.S) = C_0 \cdot s.r/Q$$

Avec s surface recouverte par les terres excavées et r recharge sur cette zone

Le facteur de dilution est donc : $DF = C_0/C = Q/(s.r)$

Cette approche considère un mélange total de l'eau provenant du sol contaminé avec l'eau de la nappe. Ceci diffère de l'approche anglais Level 2, mais est acceptable car lors d'un pompage en aquifère tous les niveaux verticaux sont mélangés au sein du puits.

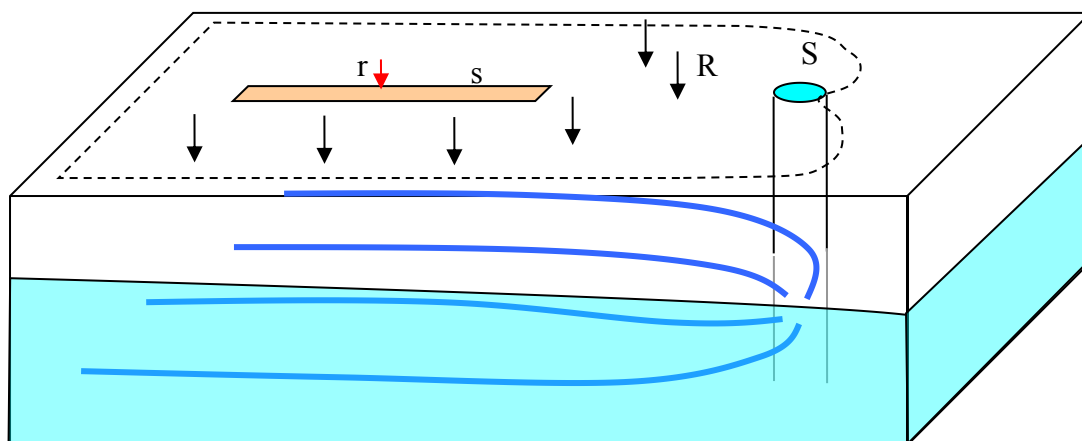


Figure 1 : Schéma de la circulation de l'eau au droit d'une nappe phréatique en présence d'une zone contaminée en surface et d'un pompage.

Selon les exemples donnés dans le rapport BRGM, on peut prendre une surface de route s de 1000.20 m (2.10^4 m^2) en supposant (cas extrême) que l'intégralité de celle-ci est située dans la zone d'alimentation du forage. En considérant un débit assez faible pour un forage d'eau potable de $500 \text{ m}^3/\text{j}$ et une recharge r de $100 \text{ mm}/\text{an}$ ($2.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{j}$), on obtient une valeur de

DF d'environ 90. Ceci conduit à une concentration admissible dans l'eau de 90 µg de benzène par L (limite eau potable de 1µg/L) et ainsi, pour un sol type, à une concentration admissible dans le sol de 0,27 mg/kg.

Ce calcul n'est qu'un exemple qui montre cependant que les résultats sont très différents de l'approche considérant un point dans la nappe sans pompage.

ANNEXE 4.3

Rapport scientifique

Analyses des modèles de risques de volatilisation

Modèle de Johnson et Ettinger

Origine du risque

Dans le cadre d'utilisation de sol contaminé sous bâtiment, le risque majeur est l'inhalation de substances volatiles par les personnes présentes dans le bâtiment. En présence de sol contaminé par des substances volatiles, celles-ci sont présentes dans l'air du sol. En présence de bâtiment, ces substances peuvent se déplacer depuis le sol vers le bâtiment, soit par diffusion, soit par advection. L'advection peut avoir lieu car la majorité des bâtiments sont sous une légère dépression vis-à-vis du sol (en raison principalement du chauffage). L'air contaminé peut passer dans le bâtiment par l'intermédiaire de fissures qui sont toujours présentes dans le plancher du bâtiment, voire à cause de la porosité à l'air des fondations du bâtiment.

Bases du modèle

Le modèle classiquement utilisé pour calculer le risque est celui développé par Johnson et Ettinger (1991). Ce modèle calcule à partir des concentrations dans le sol ou dans l'air du sol la concentration dans l'air du bâtiment. Il est basé sur les équations du transfert par diffusion et advection dans l'air du sol, sur une estimation de la surface des fissures du bâtiment, couplés au calcul du mélange de ces polluants dans le bâtiment.

Ce modèle contient un certain nombre de simplifications, nécessaire pour une application générique sous forme d'un tableur, il s'agit de :

- le sol est homogène
- la source de pollution est homogène
- il n'y a pas de flux de polluants vers le bas par infiltration (sous le bâtiment), ni de dégradation au sein de la zone source
- le flux de polluants qui part du sol sous le bâtiment rentre dans celui-ci
- l'air du bâtiment est complètement mélangé

Les équations du modèle ne seront pas développées ici, elles sont disponibles dans les documents de référence (Johnson et Ettinger 1991, EPA 1994). Les éléments majeurs du modèle sont les suivants :

- A partir de la concentration présente dans le sol total et des équilibres classiques entre les phases solides, liquides et gazeuses, la concentration dans le gaz du sol est calculée.
- En considérant que la concentration dans le bâtiment est négligeable par rapport à celle proche de la source, les équations de diffusion sont utilisées pour calculer le flux de polluant. Il est nécessaire de connaître la teneur en air du sol.
- A partir de la différence de pression entre le sol et le bâtiment, les équations d'advection sont utilisées pour calculer un flux montant, à partir des variables citées ci-dessus et de la perméabilité à l'air du sol.
- Le flux à travers le sol du bâtiment est calculé à partir de la surface des fissures (longueur et largeur).

- La concentration dans le bâtiment est calculée à partir du flux provenant du sol rapporté au flux de ventilation de celui-ci.
- Finalement le risque est calculé classiquement à partir des termes d'exposition du personnel présent et de la toxicité de la substance considérée.

Le modèle peut être utilisé en deux modes : soit pour calculer, à partir de concentration dans le sol la concentration dans le bâtiment, ou, à partir du risque du polluant, calculer une limite de concentration dans le sol pour obtenir un risque acceptable.

Valeurs classiques et sensibilité

La difficulté d'application de ce type de modèles provient évidemment de la simplification et du nombre de paramètres utilisés pour obtenir des valeurs génériques. Typiquement la seule variable utilisée sur un site est le type de sol. La plupart des autres paramètres, ont des valeurs standard qui ont cependant été largement testées.

Dans ce type de situation les études de sensibilité sont très utiles pour déterminer les paramètres qui vont le plus influencer les résultats. Deux documents sont très utiles pour cette approche (Hers et al. 2003, Fitzpatrick et al. 1996). Les résultats majeurs sont les suivants :

- D'une façon générale, le type de polluant change relativement peu les flux tant que celui-ci est volatil.
- Le nombre de fissures dans les fondations du bâtiment influence peu les résultats généraux.
- Dans les sols peu perméables à l'air, le processus majeur est la diffusion et ainsi le différentiel de pression entre sol et bâtiment est peu influent.
- A l'inverse, dans les sols perméables, les paramètres majeurs sont la perméabilité à l'air du sol et la différence de pression sol-bâtiment.
- La teneur en air du sol, qui peut varier largement sous un bâtiment, influence très largement les résultats. En effet une variation d'un facteur 4 de la teneur en air peut conduire à une variation des concentrations dans le bâtiment de plus d'un ordre de magnitude.

En appliquant le modèle à différents scénarios Hers et al. (2003) montrent que sans information sur le site autre que la profondeur de la source de pollution la variabilité des résultats du modèle est de 3 à 4 ordres de grandeurs ; si le sol est caractérisé à peu près correctement la variabilité descend à 2 ordres de magnitude et l'étude propriétés du bâtiment réduit celle-ci à un ordre de grandeur.

Validation sur des sites

L'article de Hers et al. (2003) étudie en détail la majorité des sites sur lesquels il existe une information fiable. Les auteurs ont recalculé la plupart des paramètres afin d'assurer une homogénéité des valeurs obtenues. Leur comparaison est basée sur les valeurs du coefficient d'atténuation (entre l'air intérieur et la vapeur dans la zone

source) α qui varie en général entre 10^{-6} et 10^{-4} . En tenant compte des incertitudes inhérentes à certains paramètres le modèle se comporte relativement bien puisque les valeurs calculées sont toujours du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées. Les différences peuvent aller jusqu'à un facteur 10, mais nous avons vu plus haut que ceci est normal pour le modèle J&E. Il n'y a pas de biais, les résultats du modèle sont soit inférieurs soit très proches, soit supérieurs aux valeurs mesurées.

Sur les sols grossiers le flux d'air transitant vers le bâtiment est de l'ordre de 1 à 10 L/min alors que sur les sols de granulométrie plus fine (type limon), ces flux sont plutôt situés entre 0,03 et 0,3 L/min.

Dans le cas de produits pétroliers, les concentrations mesurées à l'intérieur sont inférieures aux valeurs du modèle en raison de la biodégradation de ceux-ci dans la zone vadose. Cependant ce facteur reste très variable. A l'inverse, sur les sites pollués aux solvants chlorés, il arrive que la concentration mesurée soit supérieure au modèle.

Détails des étapes du calcul

Afin de bien saisir le mode de calcul et les différents facteurs présents dans le calcul, nous avons reproduit le modèle de J&E et séparé les différentes étapes sur la figure 1. Cette figure comporte trois graphiques qui sont ordonnés depuis le risque vers la source.

A gauche (graphe a) on trouve une figure permettant de déterminer à partir des valeurs de toxicologie la concentration de la substance admissible dans l'air. Il convient de distinguer, classiquement, deux types de substances : les non cancérigènes pour lesquelles les tables de toxicité donnent directement la concentration admissible (CA ou RfC) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et les substances cancérigènes pour lesquelles est donné un excès de risque (ERU ou SFo) qui doit être combiné au modèle d'exposition pour obtenir la concentration admissible dans l'air.

Ici nous avons représenté les BTEX et le naphthalène, les TEX étant non cancérigènes alors que le benzène et le naphthalène sont cancérigènes. Pour chaque substance nous présentons une barre d'erreur sur les valeurs de toxicologie, correspondant à la gamme des valeurs fournies par les différents services internationaux qui produisent de telles valeurs (US-EPA, ATSDR, OMS, OEHHA..), valeurs données en annexe I. Le calcul basé sur ces valeurs donne peu de différences entre les scénarios résidant ou travailleur et, conduit, pour le benzène à une valeur d'environ $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air du bâtiment.

A partir de cette valeur limite dans le bâtiment, il est possible de déterminer la concentration limite à la source, en tenant compte des paramètres du bâtiment et du sol (graphe b). Sur ce graphe nous avons présenté plusieurs hypothèses. L'hypothèse de référence est celle de l'US-EPA, à laquelle nous avons superposé les valeurs minimales et maximales considérées dans l'article de Hers et al. (2003) car ce sont celles-ci qui ont été comparées aux données de terrain. Nous constatons d'emblée des différences très importantes entre les deux options présentées par Hers et al. La valeur haute (la plus contraignante) est très proche de celle de l'EPA. La valeur basse donne des concentrations admissibles à la source sol $2 \frac{1}{2}$ ordres de grandeur plus élevées. A l'inverse, si l'on utilise, avec les paramètres US-EPA une perméabilité du sol dix fois plus importante, la concentration admissible diminue d'un facteur d'environ 5 fois.

Les paramètres utilisés par Hers pour les hypothèses hautes et basses sont donnés en annexe II. En utilisant la règle US-EPA, la concentration en benzène admissible dans l'air du sol est d'environ 10 µg/L.

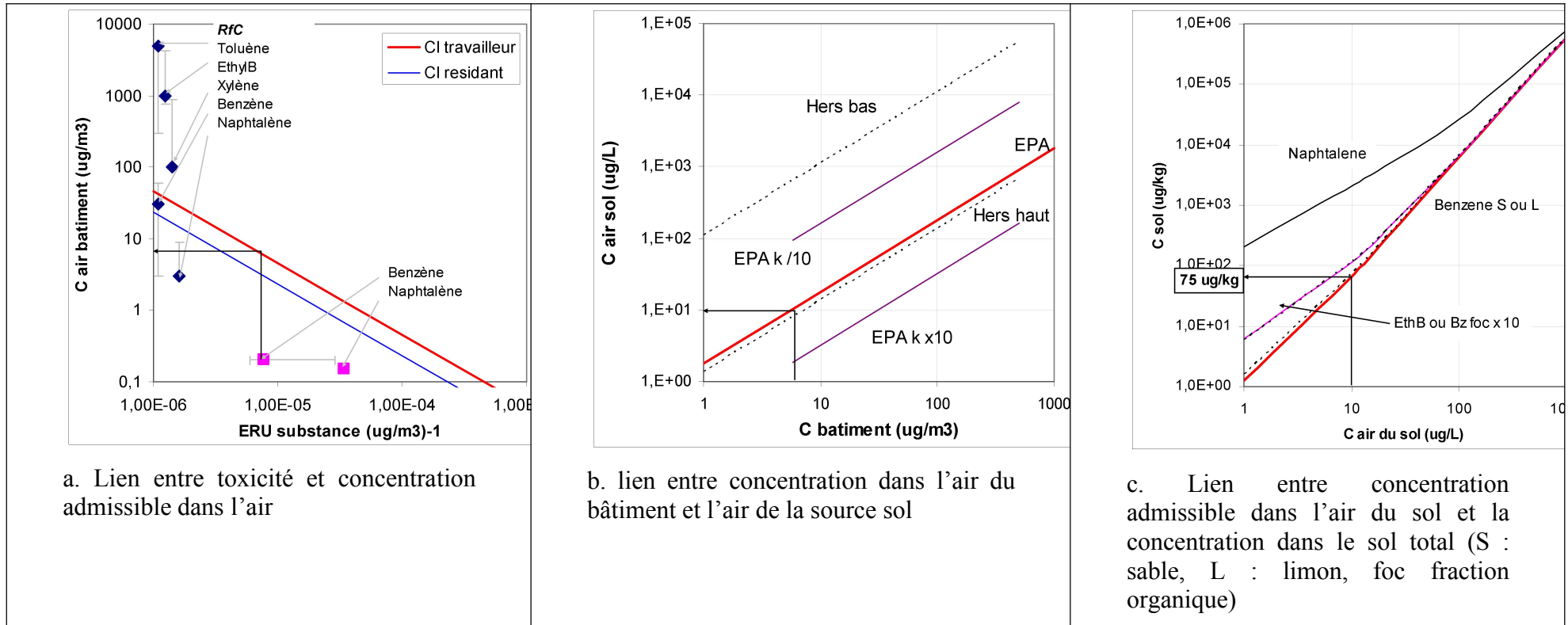


Figure 1 : étapes du calcul dans le modèle J&E

Finalement le graphe c montre comment les concentrations admissibles dans l'air du sol de la zone source sont reliées aux teneurs totales dans le sol. Ici les résultats sont beaucoup moins variables et dépendent principalement du type de polluant, les différences entre les BTEX sont relativement faibles, par contre le naphthalène, plus adsorbé et moins volatil peut être présent à une concentration dix fois plus importante dans le solide pour la même concentration dans l'air.

Au final, on constate que les paramètres les plus importants concernent la perméabilité à l'air du sol et les caractéristiques du bâtiment (dépression, aires des fissures) et peuvent conduire à des estimations de risque très différentes. On peut cependant retenir que dans le cadre d'une approche génériques, les paramètres retenus par l'US-EPA sont assez représentatifs car ils donnent des résultats assez proches des mesures effectuées sur site, sur les bâtiments les plus pollués.

Valeurs obtenues

Le tableau 1 présente les valeurs limites obtenues avec les paramètres typiques du modèle EPA. Les valeurs de concentration dans le sol pour le benzène sont assez basses (30 µg/kg ou 0,03 mg/kg) car le benzène est cancérigène, volatil et peu adsorbé. Les valeurs obtenues pour le naphthalène sont aussi basses et assez proches de celles du benzène ce produit étant plus toxique que le benzène mais moins volatil et plus adsorbé.

En ce qui concerne les TEX, les valeurs sont plus élevées de plusieurs ordres de grandeur car ils ne sont pas considérés comme cancérigènes.

Tableau 1 : valeurs limites dans la source sol liées à l'inhalation dans le bâtiment en scénario résidentiel (mg/kg) selon le calculateur de l'US-EPA.

Benzene	0,03
Toluene	86
ETB	390
Xylene	48
naphthalene	137
PCE	0,03
TCE	0,003
cDCE	0,31
CV	0,003

Risques liés à la volatilisation : modèles et mesures

Nous avons, dans le précédent rapport annuel au CS, décrit les modèles de type Johnson et Ettinger ou Volasoil, dans le cadre du guide sur la réutilisation des terres excavées. Ceci avait permis de déterminer l'importance des différents paramètres dans ces modèles. Ici notre intention est différente, il s'agit d'avoir une vision plus large et de déterminer si les équations de base et les concepts utilisés ne sont pas sujets à limitation.

Le constat d'échec

Si certains utilisateurs soulignent souvent que les modèles de volatilisation doivent être pris avec un certains nombres de précautions, il était difficile jusqu'alors de se faire une idée précise des résultats obtenus par modélisation comparés aux données de terrain. Cependant il existe maintenant une base de données de concentrations mesurées dans les sols et les eaux souterraines contaminés comprenant aussi les concentrations dans les bâtiment sus-jacents. L'analyse détaillée de cette base a donné lieu à des publications en cours de révision qui montrent la difficulté de calculer un coefficient d'atténuation source-bâtiment avec les modèles actuels. Ces données ne pouvant pas encore être citées, nous avons re-fait un certain nombre d'analyse à partir de la base elle-même.

La Figure 2 Donne un exemple d'une analyse sur les données, où dans ce cas nous avons essayé de relier la teneur dans la nappe (axe des x) et celle dans le bâtiment (axe des y) en distinguant les types de polluants. Ce genre d'analyse a été réalisé pour différents critères et en testant des corrélations à différents niveaux (nappe, air du sol, air des fondations, air du bâtiment) sans succès. Il n'apparaît donc, pas sur la base de données de corrélation significative. Or, normalement, dans un contexte donné le modèle de type Johnson et Ettinger devrait conduire à un certain degré de corrélation.

Ce qui est plus surprenant c'est que les différences observées sont de plusieurs ordres de grandeur alors que les variations de paramètres ne devraient pas donner ce genre de résultats.

De nombreuses publications ont déjà montré que les équations des modèles étaient valides et pouvaient être comparées valablement à des modèles plus sophistiqués (en 3D) avec des erreurs minimales.

Nous nous sommes donc penchés sur les facteurs qui peuvent conduire à des différences entre modèles et mesure de plus d'un ordre de grandeur et avons identifié trois points principaux

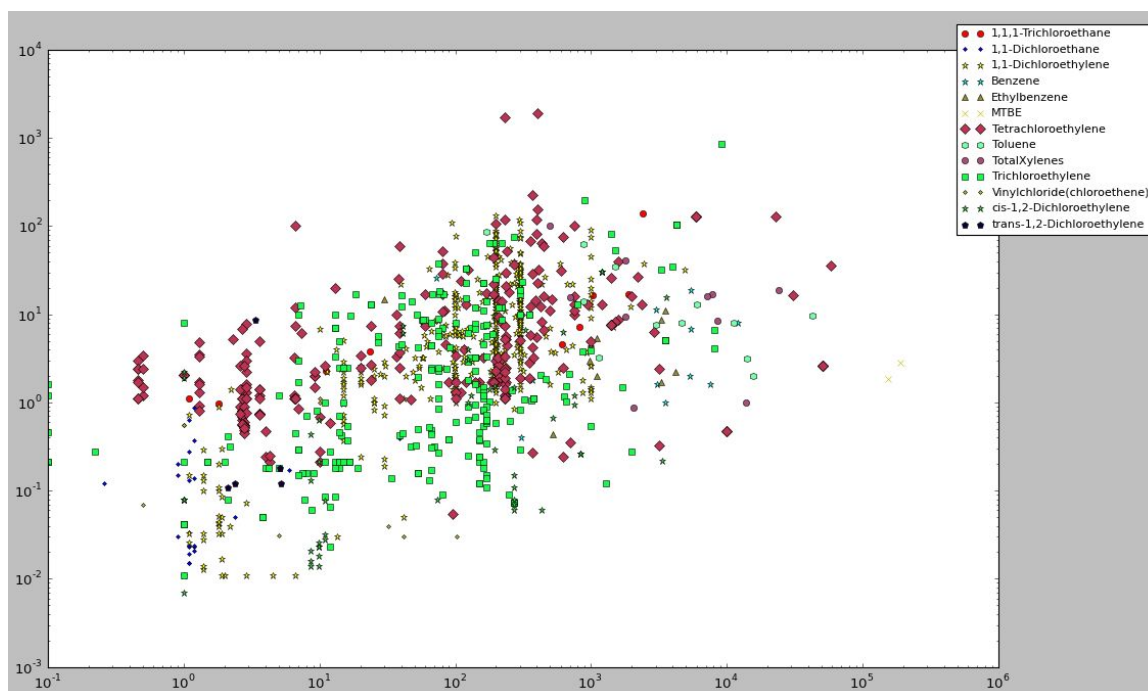


Figure 2 : concentration in indoor air compared to values in groundwater from the EPA database on indoor air. Points are distinguished by studied compounds.

Hétérogénéité spatiale de la zone source

Comme il y a une relation linéaire entre concentration dans le sol et dans l'air du bâtiment, si la concentration dans le sol change de plus d'un ordre de grandeur il en sera de même de celle de l'air dans le bâtiment. En effet, il peut y avoir un transfert latéral de vapeurs, mais celui-ci est limité à quelques mètres. Or, il est tout à fait établi que les concentrations de polluants dans le sol peuvent aisément varier de plusieurs ordres de grandeurs sur une dizaine de mètres.

Par ailleurs la concentration dans le sol ou la nappe est très rarement mesurée directement en dessous d'un bâtiment. Il est donc fort possible qu'une partie des différences entre les mesures et les modèles proviennent simplement de ce facteur.

Rôle de la nappe et de la frange capillaire

Il est établi que la frange capillaire joue un rôle dans la limitation du transfert des gaz. Cependant ce n'est que récemment que l'on a pu utiliser cet effet dans des modèles simples (Att & Hoeh) et montrer que dans la majorité des cas la diminution de concentration est supérieure à deux ordres de grandeur. S'il existe une option dans le modèle de Volasoil permettant de prendre en compte ce phénomène elle ne permet pas de corriger entièrement les gradients importants et elle n'est pas toujours prise en compte correctement par les utilisateurs.

Par ailleurs ce processus est très lié à la nature du sol et des paramètres de van Genuchten qui sont difficiles à déterminer.

Une illustration intéressante de ce phénomène apparaît sur la Figure 3 où sont comparées les concentrations dans la nappe et dans l'air des bâtiments. Il apparaît clairement que l'air des bâtiments est contaminé au dessus de la zone source alors que ce n'est pas le cas au-dessus de la zone contaminée de la nappe. Or dans la zone source une partie de la pollution est au contact direct de l'air du sol alors que la frange capillaire isole les pollutions dans la nappe de l'air du sol.

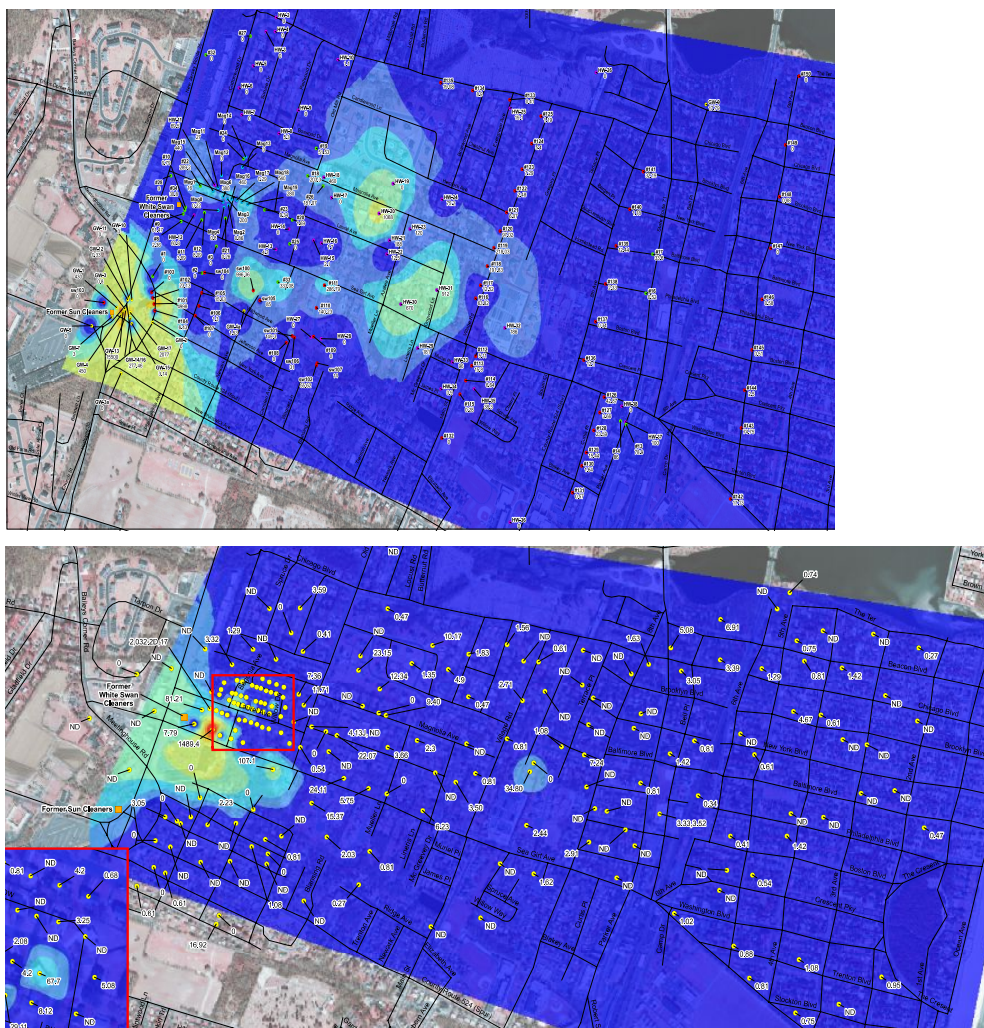


Figure 3 : comparaison de teneurs dans la nappe (haut) et dans les maisons (bas) d'un site du new jersey (Golder...°

La Figure 4 est aussi très illustratrice du phénomène, puisqu'il s'agit de concentrations sur un profil vertical comprenant le sol et la nappe. Il apparaît très clairement que les variations de concentrations sont de plusieurs ordres de grandeur au sein de la nappe même.

Au vu de ces données, il apparaît parfaitement illusoire de vouloir déterminer des concentrations dans l'air du sol à partir de concentrations moyennes dans la nappe (on ne mesure jamais la concentration sur le 1er cm du toit de la nappe).

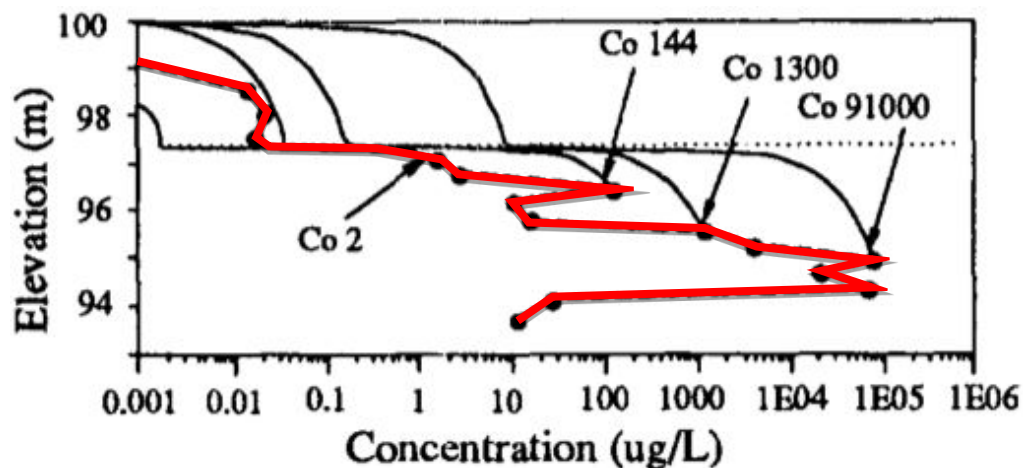


Figure 4 : concentrations en polluants mesurées dans la nappe et dans le sol sur le site de Borden.

Non équilibre sol-gaz

Un troisième facteur est beaucoup moins connu. Il s'agit de l'équilibre entre le sol et l'air du sol. Dans les modèles on considère généralement que la concentration dans l'air du sol peut-être obtenue à partir de la concentration mesurée dans le solide. En supposant que l'équilibre entre les phases solide, liquide et gaz est réalisé.

Des résultats de terrain juxtaposant les données de mesures sur le sol et dans l'air du sol sont présentées en Figure 5. Les lignes représentent les courbes d'équilibre telles que calculées dans les modèles pour différentes substances alors que les points représentent les valeurs mesurées. Il apparaît assez clairement que les points sont, pour quelques uns, sur la ligne, soit, pour la majorité, en dessous de la ligne, avec souvent plusieurs ordres de grandeur de différence entre concentrations théoriques et mesurées.

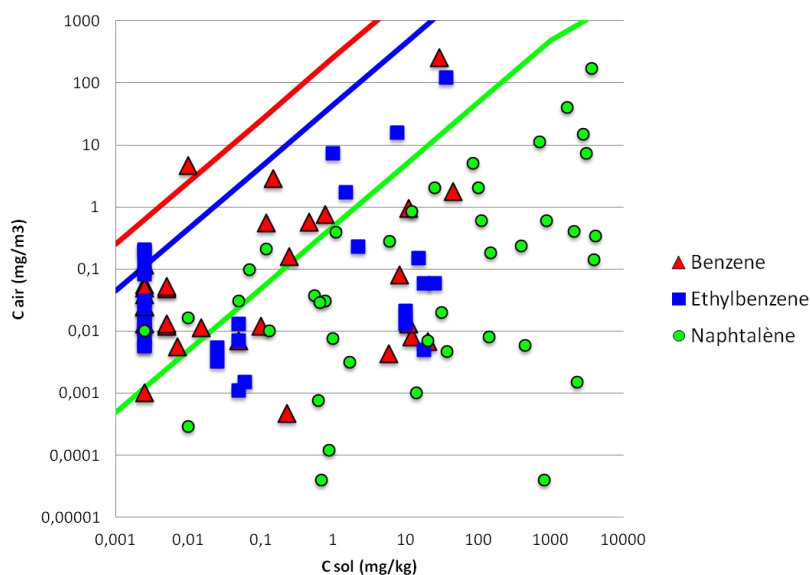


Figure 5 : comparaison de concentrations dans l'air du sol et dans le sol (au même point) sur de nombreux sites.

Afin de valider qu'il n'y a pas de biais lié à l'échantillonnage de terrain, nous avons effectué une petite étude bibliographique qui montre que même au laboratoire le phénomène a été identifié. Ainsi, on voit sur la figure que le même phénomène est constaté (les figures sont présentées dans l'autre sens). Les différences entre concentrations

théorique et mesurées atteignent ici aussi plusieurs ordres de grandeurs pour certains composés.

Les auteurs ne donnent pas d'explication évidente du phénomène.

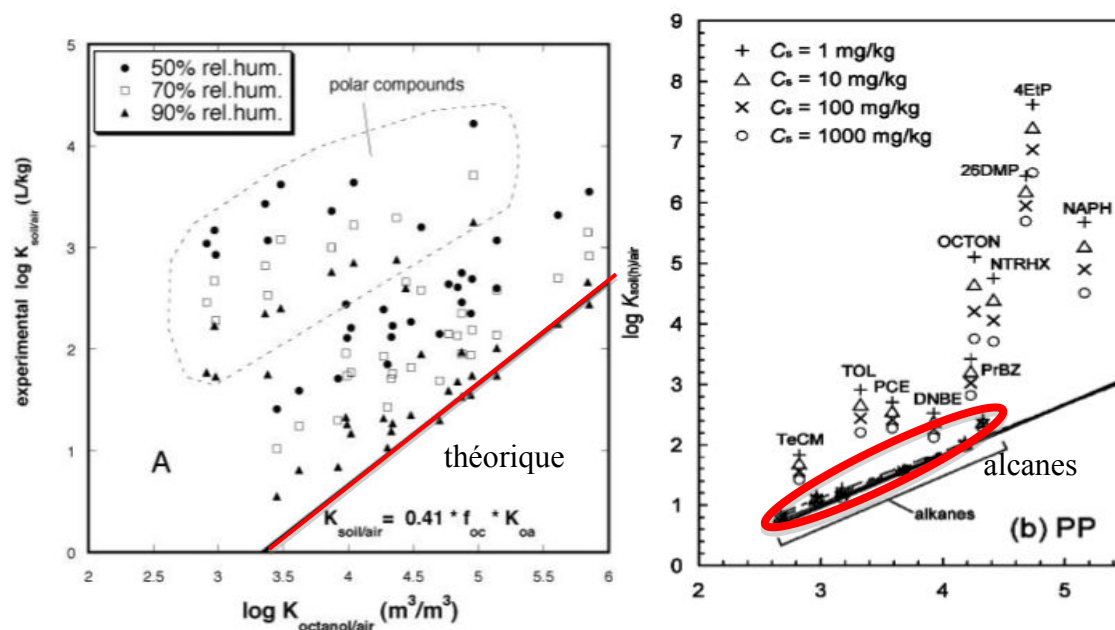


Figure 6 : comparaison entre concentrations totales et concentrations dans l'air du sol pour différentes substances organiques. Gauche : Goss et al. (2004), droite : Endo et al. (2008).

Conclusion

Cette étude rapide montre clairement que des facteurs "externes" aux équations des modèles concernant principalement la mesure conduisent aisément à des erreurs de plusieurs ordres de grandeur sur les résultats de modélisation. Il y a cependant une solution assez simple à ces déviations importantes : lorsqu'il s'agit de modéliser un risque dans un bâtiment, il est indispensable de réaliser les mesures dans l'air du sol. En effet une mesure locale dans l'air du sol permet d'éliminer les trois grands facteurs de biais que nous avons identifiés : (i) hétérogénéité latérale, (ii) rôle de la frange capillaire et mesure dans la nappe et (iii) rôle du transfert solide-gaz.

Cette approche simple permettra de limiter très fortement les erreurs des modèles sur site réel. Par contre lorsque les terres d'un site doivent être réemployées le calcul par le modèle risque de toujours être préconisé avec moins de possibilité de mesure in situ. Dans ce cas, il est néanmoins possible de réaliser les études de risque aussi à partir de mesure dans les gaz du sol et non sur des concentrations sur le solide.



Fondation INNOVASOL

-
Rapport scientifique

Méthodes d'estimation de flux de COV depuis les sols vers les bâtiments

Auteur : Grégory Cohen

Superviseur : Olivier Atteia

13 avril 2015

Table des matières

1	Avant-propos	3
2	Étude bibliographique	3
2.1	Études sur les mécanismes de transport et l'atténuation	3
2.2	Biodégradation	6
2.3	Modèles	6
3	Simulations réalisées avec MIN3P	8
3.1	Cas 1 : présence de flottant	9
3.2	Cas 2 : contamination sous forme dissoute	12
3.3	Conclusion sur l'utilisation de MIN3P	15
4	Résultats expérimentaux	15

Table des figures

1	Elements d'élaboration d'un modèle d'intrusion de vapeurs (Yao <i>et al.</i> , 2013)	6
2	Profil des concentrations en C ₆ H ₆ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)	10
3	Profil des concentrations en CO ₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)	10
4	Profil des concentrations en O ₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)	11
5	Profil des concentrations en gaz dans la ZNS avec (gauche) et sans (droite) biodégradation (contamination sous forme de flottant)	11
6	Profil des concentrations en C ₆ H ₆ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)	12
7	Profil des concentrations en CO ₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)	13
8	Profil des concentrations en O ₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)	13
9	Profil des concentrations en gaz dans la ZNS avec (gauche) et sans (droite) biodégradation (contaminant dissous dans la nappe)	14
10	Profil des concentrations en COV (TVOC, ppmv)	15
11	Profil des concentrations en CO ₂	16
12	Profil des concentrations en O ₂	16
13	Évolution temporelle des concentrations en COV (PID, TVOC en ppmv), des moyennes journalières et hebdomadaires de la température (°C) à la surface, et de l'intensité journalière moyenne des précipitations (mm h ⁻¹)	17

Liste des tableaux

1	Field-scale studies assessing VOC transport in the unsaturated zone : (a) actual field sites : (b) controlled release experiment sites (Rivett <i>et al.</i> , 2011) (CAHs : Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons ; CT : Carbon Tetrachloride)	5
2	Résumé des modèles de transport de contaminant en phase gazeuse incluant la biodégradation (Yao <i>et al.</i> , 2013)	7
3	Résumé des modèles de transport de contaminant en phase gazeuse incluant la biodégradation (Yao <i>et al.</i> , 2013)	8
4	Paramètres communs aux deux configurations pour les simulations numériques avec MIN3P	9

1 Avant-propos

Ce rapport s'inscrit dans le cadre de l'étude portant sur les « Méthodes d'estimation de flux de COV depuis les sols vers les bâtiments ». L'objectif est de comprendre les paramètres et mécanismes contrôlant le transport de COV à travers la zone non saturée (ZNS) vers des infrastructures en surface. Ce rapport présente dans un premier temps un résumé d'étude bibliographique sur les mécanismes de transport et l'atténuation des COV dans la zone non saturée, sur la biodégradation de ces COV dans la ZNS, ainsi que les modèles utilisés pour simuler le transport et l'atténuation des flux de COV vers l'air intérieur. Ensuite, des simulations réalisées avec le code de calcul MIN3P seront présentées. Deux cas d'études ont été simulés : le cas d'une contamination avec présence de flottant puis celui d'une contamination de nappe libre. Les résultats expérimentaux obtenus sur le lysimètre installé à l'ENSEGID seront présentés puis discutés dans une quatrième et dernière partie.

2 Étude bibliographique

Ces dernières décennies, la contamination des sols par des produits organiques volatiles (COV) a reçue une attention particulière à cause de leur potentialité à causer des problèmes sanitaires liés à la qualité de l'air intérieur. Ce constat peut se justifier par des études qui ont montré que les personnes passent 64 à 94 % de leur temps dans des espaces clos (Provoost *et al.*, 2009). Dans ce contexte, les propriétaires de sites contaminés doivent déterminer la nature, l'étendue, les concentrations, la vitesse et la direction du mouvement des contaminants pour protéger l'environnement et améliorer la gestion des coûts (Considine et Robbat, 2008).

La caractérisation et la quantifications des flux de contaminants, que ce soit vers une surface libre ou vers les fondations d'un bâtiment, est donc primordiale pour les maitres d'œuvre, maitres d'ouvrages ou pour les bureaux d'études. Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de transport régissant la migration de contaminants organiques sous forme gazeuse vers la surface ainsi que les facteurs d'atténuation influant sur cette migration. Ces facteurs d'atténuation sont liés à différents mécanismes bio-physico-chimiques qui doivent être maîtrisés afin d'obtenir des estimations se rapprochant le plus possible de la réalité. Dans ce contexte, la zone non saturée (ou zone vadose) joue un rôle important car elle peut agir comme une zone tampon pour la migration des contaminants vers la nappe mais aussi pour atténuer les émissions gazeuses des contaminants présents en subsurface (Molins et Mayer, 2007).

La relation entre la contamination d'un sol et l'air intérieur est influencé par de nombreux procédés et paramètres. Les COVs peuvent apparaître dans le sol sous forme "pure" (NAPL), dissoute dans l'eau porale, adsorbés sur les particules ou sous forme gazeuse dans l'air du sol (Provoost *et al.*, 2009).

La distribution des COVs dans le sol dépendent de la concentration en COV dans le sol, la porosité du sol, la teneur en eau, le type de sol, la teneur en matière organique. Elle est contrôlée par les paramètres physico-chimiques du COV considéré (Provoost *et al.*, 2009).

2.1 Études sur les mécanismes de transport et l'atténuation

Le transport des fluides dans la zone vadose est complexe car les propriétés hydraulique n'y sont pas linéaires (Sung *et al.*, 2002). Cependant, il est aujourd'hui admis que la diffusion d'un contaminant dans le sol détermine son profil de concentration en phase gazeuse dans le sol en absence de biodégradation (Molins *et al.*, 2010; Yao *et al.*, 2013).

Deux modèles pour combiner la diffusion et l'advection de phase gazeuse dans un milieu poreux sont couramment utilisés : le modèle d'advection-diffusion et le modèle *dusty-gas* (Webb et Pruess, 2003). Le premier (très utilisé) est basé sur une simple addition de l'advection, contrôlée par la loi de Darcy, et de la diffusion, adaptée de la loi de Fick en prenant en compte un facteur de tortuosité. Le second (davantage utilisé dans le génie chimique) applique la théorie cinétique des gaz. Les différences entre ces modèles augmentent en particulier lorsque la perméabilité diminue ou lorsque les composés gazeux sont à l'état de trace. Il est alors courant d'observer que la loi de Fick surestime les flux par rapport au modèle *dusty-gas* (Abriola *et al.*, 1992; Massmann et Farrier, 1992; Webb et Pruess,

2003).

La diffusion de gaz, comme le décrit la loi de Fick, affecte de façon différente chaque gaz d'un mélange car la diffusion est contrôlée par le gradient de concentration de chaque espèce et de ce fait, ce mode de transport est décrit comme un mécanisme de séparation (Molins et Mayer, 2007). La diffusion de plusieurs éléments dans un milieu poreux est donc mieux décrite par le modèle *dusty-gas* (Molins et Mayer, 2007). Dans de nombreuses applications de transport de gaz, la dispersion mécanique est négligeable puisque sa contribution à la dispersion est particulièrement faible (Massmann et Farrier, 1992).

La sorption de la phase gazeuse sur la phase solide est importante seulement pour de faibles teneur en eau et pour des composés présentant une faible solubilité (Karapanagioti *et al.*, 2003).

Les phénomènes d'advection ont seulement une influence sur les concentrations localement, à proximité du bâtiment concerné (Yao *et al.*, 2013). L'advection peut cependant être importante proche de la source pour des contaminants présentant une haute pression de vapeur saturante (Karapanagioti *et al.*, 2003).

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur la volatilisation de COV dans la zone non saturée. Certaines de ces études ont été réalisées sur des sites contaminés involontairement, tandis que d'autres études ont été réalisées en laboratoire ou en milieu naturel en conditions contrôlées. Cependant, des travaux complets ayant étudié la problématique dans son ensemble (formation du panache de COV, transport et atténuation des composés) sont rares (Rivett *et al.*, 2011). Une liste des travaux expérimentaux effectués sur le transport des COV dans la ZNS est présentée dans le tableau 1.

Beaucoup d'études se sont principalement intéressées sur le panache dissous. Le transport des COVs dans la ZNS a été étudié sur des sites connus et contaminés aux NAPL, en particuliers aux États-Unis : le site *Picatinny Arsenal*, *Savannah River*, *Hanford* et le site de *Bemidji*. L'évolution du panache gazeux a souvent été le centre d'intérêt de ces sites (Rivett *et al.*, 2011). Plus rarement, des études se sont intéressées à l'étendue d'un panache de COV provenant de la percolation d'une solution contaminée connue, en particulier au site *Borden*, au Canada, ou dans l'aquifère *Gardermoen*, en Norvège. Ces deux sites ont été le lieu d'étude de la biodégradation des composés aromatiques dans une ZNS de 3-4 m d'épaisseur. La plupart des études se sont focalisées sur le transport de COV dans une ZNS à partir d'une source DE L/D-NAPL contrôlée et connue. Les études en laboratoire portant sur l'infiltration des panaches de COV en non-saturé sont assez rares. Ces études se sont davantage intéressées sur le transport des panaches de gaz (Rivett *et al.*, 2011).

Très récemment, des efforts considérables ont été mis en œuvre pour développer une distance de sécurité vis à vis des intrusions de contaminants par voie gazeuse. Cette distance de sécurité correspond à la distance de la source de contamination nécessaire pour qu'au delà de cette limite, l'atténuation de la contamination soit suffisamment importante pour que la concentration en contaminant soit en dessous de la limite de détection, et ainsi, la potentialité d'intrusion de contaminant par voie gazeuse soit négligeable (Verginelli et Baciocchi, 2014). Par exemple, Davis *et al.* (2009a) ont estimé qu'une épaisseur comprise entre 1,5 et 10 m de sol sain était suffisante pour atténuer les émissions gazeuses provenant d'une contamination dissoute ou flottante d'hydrocarbures pétroliers. Ces résultats ont été confirmés par McHugh *et al.* (2010) préconisant une distance de 3 m pour une contamination sous forme dissoute et une distance de 10 m en présence de flottant. D'autres études ont menés le même type d'analyses et présentées des distances du même ordre de grandeur. Ces distances sont associées à une certaine probabilité pour que, en fonction du type de source et de la concentration associée (dissous, flottant), du type de contaminant (en général du benzène), la concentration en phase gazeuse de ce contaminant soit en dessous d'une concentration cible (Verginelli et Baciocchi, 2014). Il a été montré à l'aide de modèle que les facteurs les plus influents sur cette distance de sécurité sont (Verginelli et Baciocchi, 2014) :

- la taille du bâtiment,
- l'atténuation dans la frange capillaire et
- la concentration en méthane.

Location	Source type	Geology	Unsaturated zone thickness	Study interests	Selected citations
(a) Actual field sites					
Ingham landfill, Suffolk, UK	Landfill leachate	Chalk	30 m	Historical detection of CAHs in percolating leachate plume	Maris et al. (1975) ; DoE (1978)
Morley landfill, Perth, Australia	Landfill leachate and gas plume	Fine to medium coastal sands	10-40 m	VOC (CAH, ArH) transport within landfill gas leachate plume	Barber et al. (1992)
Foxhall landfill, Suffolk, UK	Landfill leachate and gas plume	Sand and gravel	10	VOC (CAHs, alkanes, CFCs) transport within landfill gas plume	Ward et al. (1996) ; Allen et al. (1997) ; Williams et al. (1999)
Bemidji site, Minnesota, US	Crude oil LNAPL releases	Glacial outwash	6 m	Transport, natural attenuation and remediation potential	Molins <i>et al.</i> (2010)
Runcorn Peninsula site, Cheshire, UK	CAH chemical waste disposed to quarry pit	Triassic sandstone	75	CAH transport through dual porosity fractured sandstone	Lawrence et al. (2006)
Sandia Nat. Laboratorys	Chemical waste landfill incl. VOCs (TCE)	Alluvial sediments	150	Vapour transport in a low infiltration, dry soil - thick unsat. zone	Peterson et al. (2000)
Landfill, New Mexico, US	CT/CAHs wastewater and DNAPL releases	Gravel, sand, sil	Up to > 100 m	DNAPL, vapour and dissolved plume transport and remediation potential	Oostrom et al. (2007) ; Gee et al. (2007)
Handford site, Washington State, US	CT/CAHs releases	Sand, silty sand	10 m	Transport, natural attenuation and remediation	Kirtland et al. (2003)
Savannah River site, South Carolina, US	CT/CAHs releases	thin clay			
Picatinny Arsenal, New Jersey, US	TCE wastewater pond and DNAPL releases	Sand and gravel	2-4 m	Vapour transport : diffusion, advection, infiltration	Smith et al. (1996) ; Choi et al. (2002) ; Cho et al. (1993)
(b) Controlled release experiment field sites					
CSIRO Floreat Park, Perth, Australia	Petrol-injected NAPL	Coastal sands	10 m	Vapour diffusion and partitioning to infiltration water	Barber and Davis (1991)
Borden site, Canada	BTEX aqueous-phase infiltration	Fine-medium sand	3-4 m	Natural attenuation	O'Leary et al. (1995)
Gardermoen Delta aquifer, Norway	T.X aqueous-phase infiltration	Fine, coarse sands	3.5 m	Natural attenuation	Søvik et al. (2002)
Vaerløse Airbase, Denmark	Jet fuel-emplaced LNAPL	Sand	3 m	Vapour transport and natural attenuation	Christophersen et al. (2005)
Volcani center, Israel	Kerosene injected LNAPL	Sandy loam	>1 m	LNAPL source leaching	Dror et al. (2001)
Borden site, Canada	TCE emplaced DNAPL	Fine-medium sand	3-4 m	Vapour transport and VOC transfer to groundwater	Conant et al. (1996) ; Rivett (1995)
LEAP tanks, Oregon, US	TCE emplaced DNAPL	Sand and pea gravel	4.5 m	Density driven vapour transport	Johnson et al. (1992)
SCERES (tank) facility, France	TCE/PCE emplaced DNAPL	Sand	2 m	Fluxes to atmosphere and groundwater	Jellali et al. (2003) ; Bohy et al. (2006)

Tableau 1 – Field-scale studies assessing VOC transport in the unsaturated zone : (a) actual field sites ; (b) controlled release experiment sites (Rivett *et al.*, 2011) (CAHs : Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons ; CT : Carbon Tetrachloride)

2.2 Biodégradation

Plusieurs études expérimentales confirment que la biodégradation aérobie dans la zone vadose peut diminuer de façon significative (plusieurs ordres de grandeur) les vapeurs émises par des composés pétroliers (Davis *et al.*, 2009b; Verginelli et Baciocchi, 2014). Il est couramment admis que ces phénomènes de biodégradation ont lieu dans la phase aqueuse (Karapanagioti *et al.*, 2003). En fonction des contaminants, les voies significatives de biodégradation ne sont pas les mêmes. Par exemple, pour les hydrocarbures, les conditions aérobies sont favorable à une biodégradation significative (Yao *et al.*, 2013).

A partir de différentes bases de données répertoriant les concentrations en phase gazeuses en hydrocarbures pétroliers et solvants chlorés dans le sol et l'air intérieur, des études ont montré qu'il n'existe pas de relation linéaire entre les concentrations en contaminant mesurées dans l'air intérieur et celles mesurées au niveau de la source ou dans le sol pour les hydrocarbures pétroliers alors qu'il en existe une pour les solvants chlorés. Ceci est attribué au fait que les hydrocarbures pétroliers sont plus enclins à subir une biodégradation, a contrario de nombreux composés chlorés moins facilement dégradables en conditions aérobie (Davis *et al.*, 2009a). Concernant les composés pétroliers, cette biodégradation est limitée par la disponibilité en oxygène (Davis *et al.*, 2009b). Ainsi, le facteur d'atténuation utilisé pour les composés pétroliers doit être 100 fois plus important que pour les solvants chlorés (Davis *et al.*, 2009a).

Un des paramètres les plus importants (mais non discuté ci-dessus) est également la cinétique de dégradation. Dans son étude, DeVaul (2007) a regroupé plusieurs jeux de données et estimé ce paramètre entre 0,7 et 0,8 h⁻¹, bien que les données regroupées dans son étude fournissent des valeurs comprises entre 1.10⁻³ et 1.10³ h⁻¹ environ. Ce paramètre clé est donc très difficile à estimer car fonction de nombreux autres facteurs comme la teneur en eau, la température...

2.3 Modèles

Les modèles d'intrusions de vapeur pour les composés organiques volatiles simulent le transport des contaminants à travers le sol et leur entrée dans les bâtiments. Leur mode d'élaboration est présenté sur la figure 1. Pour le transport des contaminants à travers le sol, ces modèles ont partiellement été construits à partir des modèles décrivant le transport des pesticides dans le sol, tandis que pour la partie intrusion dans les bâtiments, ils ont été très largement influencé par des études antérieures sur les intrusions de radon. L'objectif de tels modèles est en général la prédiction de l'atténuation de la concentration de ces contaminants par rapport à leur concentration à la source, en subsurface (Yao *et al.*, 2013). Dans ces modèles, le transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est souvent suffisamment rapide pour qu'une approche par équilibre soit valable (White, 1995). Il est important de souligner que la plupart des procédures de détermination du risque ne prennent pas en compte l'atténuation naturelle dans les modèles utilisés pour développer les objectifs de dépollution (Verginelli et Baciocchi, 2014).

Pour les intrusions de composés volatiles dans l'air intérieur, les modèles fréquemment utilisés dans les pays européens sont : Vlier-Humaan (Flandre), CSoil (Pays-bas), VolaSoil (Pays-Bas), Johnson & Ettinger (USA), Risc (UK) et l'algorithme du facteur de dilution de Sweden et Norway (Provoost *et al.*, 2009). Parmi ceux-ci, le modèle de Johnson & Ettinger est un des algorithmes les plus largement utilisés. C'est le modèle le plus utilisé aux Etats-Unis. Cependant, plusieurs études ont montré que ce modèle analytique surestime souvent les concentrations dans l'air intérieur de constructions situées sur des sites contaminés aux hydrocarbures. Ceci est en particulier dû au fait que cet algorithme ne tienne pas compte de la biodégradation (Tillman et Weaver, 2005; Verginelli et Baciocchi, 2011, 2014; Yao *et al.*, 2011).

De façon plus générale, la littérature est divisée sur la capacité d'un modèle 1D à représenter les résultats obtenus en milieu naturel. Par exemple, Hulot *et al.* (2003) ont montré que les concentrations dans la phase gazeuse du sol ainsi que dans l'air intérieur étaient sous-estimées par les modèles de Johnson & Ettinger et VOLASOIL. En revanche, Hers *et al.* (2002) ont montré que les estimations faite par le modèle de Johnson & Ettinger étaient trop élevées d'un à deux ordres de grandeur. Une des explications avancées est qu'il est difficile de reproduire dans une dimension des phénomènes 3D (Yao *et al.*, 2013). De plus, ces modèles sont montrent souvent de grandes incertitudes suite à un manque de représentativité des variations spatiale et temporelles (prise en compte ou non de la frange capillaire, variations de températures induisant une modification de la constante de Henry...) (Provoost

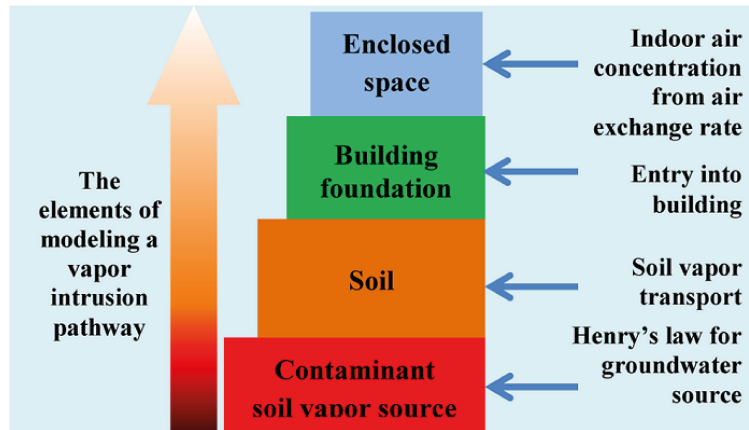


Figure 1 – Elements d'élaboration d'un modèle d'intrusion de vapeurs (Yao *et al.*, 2013)

et al., 2009), ainsi qu'un manque de précision quant au type de source de pollution (Yao *et al.*, 2013).

En général, le plus grand problème pour calculer la concentration dans l'air intérieur est l'incertitude portant sur les échanges entre l'intérieur et l'extérieur de l'infrastructure, ce qui mène à penser que seules des mesures *in situ* des concentrations en contaminant dans l'infrastructure sont pertinentes (Yao *et al.*, 2013). Les différentes voies d'entrées des contaminants dans les infrastructures établies dans les modèles peuvent se résumer à trois méthodes (Yao *et al.*, 2013) :

- concentration fixe (condition limite type Dirichlet)
- couche de diffusion sol/air
- flux dépendant de la concentration dans l'espace intérieur.

Cependant, cette seconde méthode peut apparaître comme non réaliste pour des infrastructures possédant des étages et reposant sur une dalle. Pour les infrastructures avec fondations ou construites sur dalle, la principale voie d'intrusion du contaminant dans l'infrastructure se fait par la présence de fissures dans celles-ci (Robinson et Sextro, 1995).

Il a été mentionné précédemment que la biodégradation peut jouer un rôle significatif dans l'atténuation des concentrations de contaminants. Le tableau 2 présente les principales équations d'intrusion de vapeur incorporant la biodégradation. Dans ce tableau, la biodégradation est introduite de façon générique sous la forme " R_i ". Les différents types de cinétiques utilisés dans ces modèles est présentée dans le tableau 3.

Pour conclure, les modèles d'intrusion de vapeur depuis une source en subsurface ont été le centre d'intérêt de nombreuses études à cause du risque potentiel pour la santé humaine. Les points suivants sont les observations générales faites dans ces études (Yao *et al.*, 2013) :

- Les modèles 3D, bien que puissants, et applicables à des scénarios avec des domaines et des conditions limites compliqués, le transport multi-espèces, ainsi que les processus de réactions possibles et équilibres, nécessitent de grandes forces de calcul. Les outils 1D, simples d'utilisation, ne peuvent être employés que pour décrire des scénarios simples et manquent souvent de précision à cause des simplifications faites dans ces modèles.
- Il a été montré que la biodégradation joue un rôle primordial dans l'atténuation des concentrations en contaminant au niveau des fondations des bâtiments dans certaines situations. Les mécanismes et cinétiques réactionnelles ne sont pas encore bien comprises et aucun consensus n'a été trouvé sur la façon d'inclure au mieux ces effets dans les modèles.
- Il reste un manque de validation formelle des outils de modélisation d'intrusion de vapeur. La difficulté provient du manque de détails dans la caractérisation de cas réels afin de permettre de définir l'importance de plusieurs paramètres de modélisation.

Équation	Modèles
Diffusion et biodégradation en régime permanent (1 espèce) $0 = \nabla \cdot (D_i \nabla c_{ig}) - R_i$	Ririe et Sweeney, R-UNSAT, Johnson et al., Davis et al.
Diffusion et biodégradation en régime transitoire (1 espèce) $\phi_{g,w,s} \frac{\partial c_{ig}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_{ig}) - R_i$	Jeng et al., VIM (Vapor Intrusion Model), Sanders et Stern (# 1)
Advection constante et diffusion et biodégradation en régime transitoire (1 espèce) $\phi_{g,w,s} \frac{\partial c_{ig}}{\partial t} = -q \nabla c_{ig} + \nabla \cdot (D_i \nabla c_{ig}) - R_i$	Ünlü et al., Jury et al., Van Genuchten et al., Sanders et Stern (# 2), Anderson et al., T & R model, Lin et Hildemann
Diffusion en régime permanent et biodégradation (2 espèces) $0 = \nabla \cdot (D_i \nabla c_{ig}) - R_i$	Ostendorf et Kampbell, Roggemans et al., Devaull, Parker, Verginelli et Baciocchi
Advection et diffusion et biodégradation (2 espèces) $\phi_{g,w,s} \frac{\partial c_{ig}}{\partial t} = -\nabla (q_g c_{ig}) + \nabla (D_i \nabla c_{ig}) - R_i$	R-UNSAT, VADBIO, IMPACT, The Brown model, The ASU model, Compflow Bio

Tableau 2 – Résumé des modèles de transport de contaminant en phase gazeuse incluant la biodégradation (Yao et al., 2013)

Modèles	Cinétiques
R-UNSAT	réaction d'ordre 0-1, couplé O ₂
Sanders et Stern (# 2)	réaction d'ordre 1
Anderson et al.	réaction d'ordre 1
VADBIO	réaction d'ordre 1, segmentation de réaction d'ordre 0-1, réaction instantanée, couplé O ₂
T & R	réaction d'ordre 1
IMPACT	réaction d'ordre 1
VIM	réaction d'ordre 1
Ostendorf et Kampbell	réaction de Monod
Hohnson et al.	réaction d'ordre 1
Roggemans et al.	Réaction instantanée, couplé O ₂
Parker	Réaction d'ordre 0, couplé O ₂
ASU	segmentation de réaction d'ordre 1, couplé O ₂
Devaull	segmentation de réaction d'ordre 1, couplé O ₂
The Brown model	réaction d'ordre 2, couplé O ₂
Verginelli et Baciocchi	réaction d'ordre 1 pour aérobie et anaérobie, couplé O ₂

Tableau 3 – Résumé des modèles de transport de contaminant en phase gazeuse incluant la biodégradation (Yao et al., 2013)

3 Simulations réalisées avec MIN3P

MIN3P est un modèle de transport réactif multi-espèces, développé par Ulrich Mayer, permettant de simuler les flux d'eaux et de gaz dans des milieux poreux partiellement saturés. Ce code permet une grande flexibilité et permet de simuler le transport par advection et diffusion en phase aqueuse ainsi que le transport par diffusion de la phase gazeuse (le transport par advection de la phase gazeuse est en cours de développement). Concernant l'aspect réactif, ce modèle permet de simuler plusieurs types de réactions comme les phénomènes de dissolution/précipitation, la complexation, le fractionnement entre les différentes phases (aqueuse, gazeuse, solide, organique), les réactions d'oxydoréduction, les échanges d'ions ainsi que la complexation de surface (Mayer et MacQuarrie (2010), http://www.eos.ubc.ca/research/hydro/research/min3p/reactive_tran_web.htm).

Plusieurs simulations ont été réalisées afin d'observer le rôle de la biodégradation dans la ZNS. Deux cas spécifiques ont été étudiés :

- le cas d'une contamination en présence de flottant (NAPL),
- le cas d'une contamination dissoute dans une nappe libre.

Pour les deux cas de figures, les paramètres communs aux simulations sont regroupées dans le tableau 4. Ces caractéristiques correspondent au transport et à la dégradation de benzène, dans une zone non saturée de 3,75 m d'épaisseur dans un sol constitué de sable grossier très perméable.

Paramètres hydrodynamiques	
Épaisseur de ZNS	3,80 m
Localisation du toit de la nappe	0,25 m
Porosité	0,3
Conductivité hydraulique	$1.10^{-4} \text{ m s}^{-1}$
Gradient hydraulique	$\frac{\Delta H}{L} = 1 \%$
Saturation résiduelle	0,1
Paramètres de Van Genuchten	$\alpha = 25 \text{ m}^{-1}$ $m = 0,67$ $n = 3$
Dispersivité longitudinale	0,02 m
Dispersivité transversale horizontale	0,01 m
Dispersivité transversale verticale	0,001 m
Paramètres chimiques	
Contaminant	Benzène (C_6H_6)
Diffusion dans l'air	$D_a = 8,2.10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusion dans l'eau	$D_w = 8,2.10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Cinétique de dégradation	
Type	aérobie (cinétique de Monod)
Réaction	$\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{15}{2} \cdot \text{O}_2 \rightarrow 6 \cdot \text{CO}_2 + 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Constante de vitesse	$\mu = 1.10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tableau 4 – Paramètres communs aux deux configurations pour les simulations numériques avec MIN3P

3.1 Cas 1 : présence de flottant

Les résultats de ces simulations numériques sont présentées sur les figures 2 à 4.

La figure 2 présente le profil de concentration en benzène avec et sans biodégradation. Les concentrations en benzène chutent de plus d'un ordre de grandeur très rapidement au dessus du flottant lors de la prise en compte de la biodégradation.

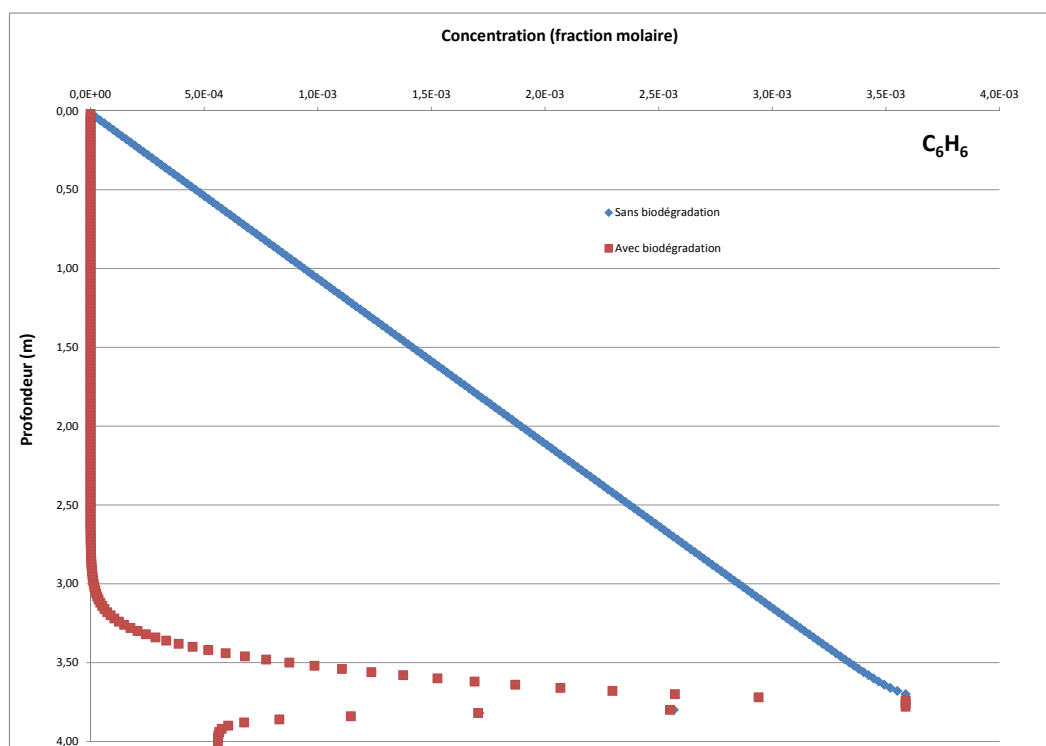


Figure 2 – Profil des concentrations en C₆H₆ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)

La figure 3 présente le profil de concentration en CO₂ avec et sans biodégradation. Le profil de la teneur en eau est également présenté sur cette figure. Les concentrations en CO₂ sont égales à la concentration dans l'atmosphère si la biodégradation n'est pas prise en compte alors qu'elles suivent un profil presque linéaire compris entre 17 %, juste au dessus de la nappe, à la concentration atmosphérique à la surface.

La figure 4 présente le profil de concentration en O₂ avec et sans biodégradation. Lorsque la biodégradation n'est pas prise en compte, l'oxygène n'est pas consommé et l'ensemble du profil présente la même concentration de la surface jusqu'à la source. En revanche, lorsque la biodégradation est prise en compte, l'oxygène est consommé et suit un profil presque linéaire, inversé par rapport au CO₂, avec une concentration équivalente à la concentration atmosphérique à la surface (21 %) et diminue jusqu'à une concentration nulle au niveau de la source.

La figure 5 présente l'ensemble des profils de gaz dans la ZNS dans le cas d'une pollution en présence de flottant avec biodégradation (à gauche) et sans biodégradation (à droite). Il est possible de constater sur ces profils qu'avec une constante de vitesse compatible avec les données obtenues sur certains sites, la dégradation de la molécule organique est très rapide par rapport à la vitesse de diffusion. En effet, cette constante de dégradation de $1.10^{-7} \text{ mol L s}^{-1}$ correspond à une valeur d'environ $0,36 \text{ h}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur proposée par DeVaul (2007) ($0,7-0,8 \text{ h}^{-1}$). Le modèle est donc à même de reproduire des profils de variation très marqués. Dans ce cas, les gradients de CO₂ et d'O₂ sont de bons indicateurs de la présence d'une contamination organique en train de se dégrader, comme observé au niveau du lysimètre (cf chapitre 4).

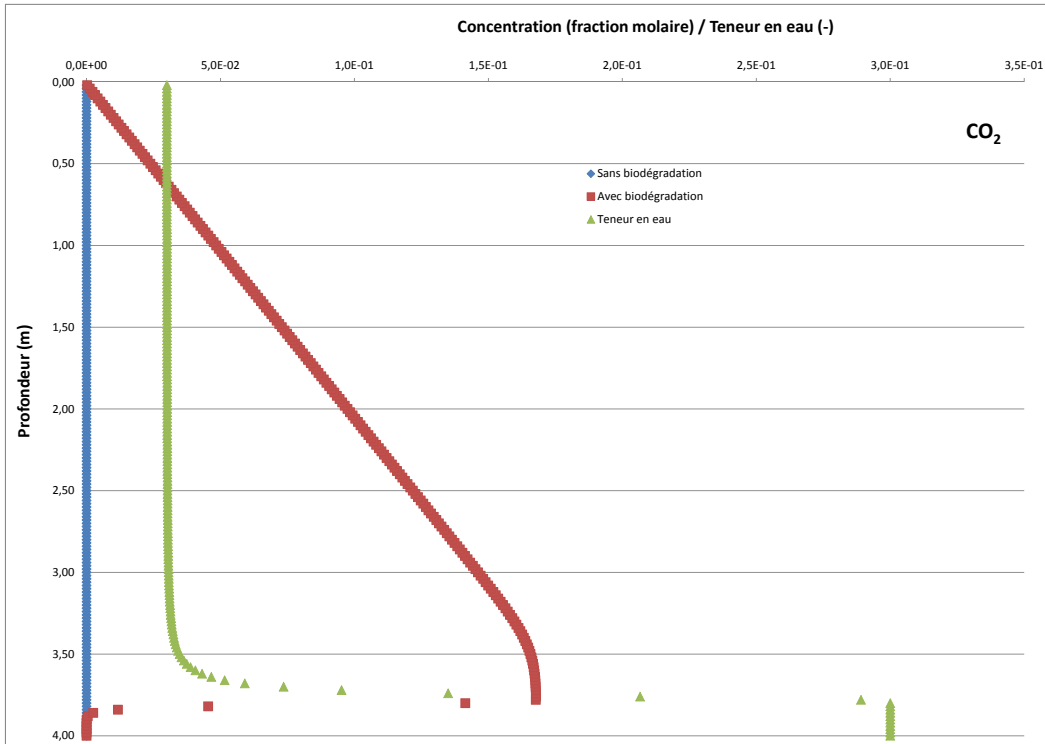


Figure 3 – Profil des concentrations en CO₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)

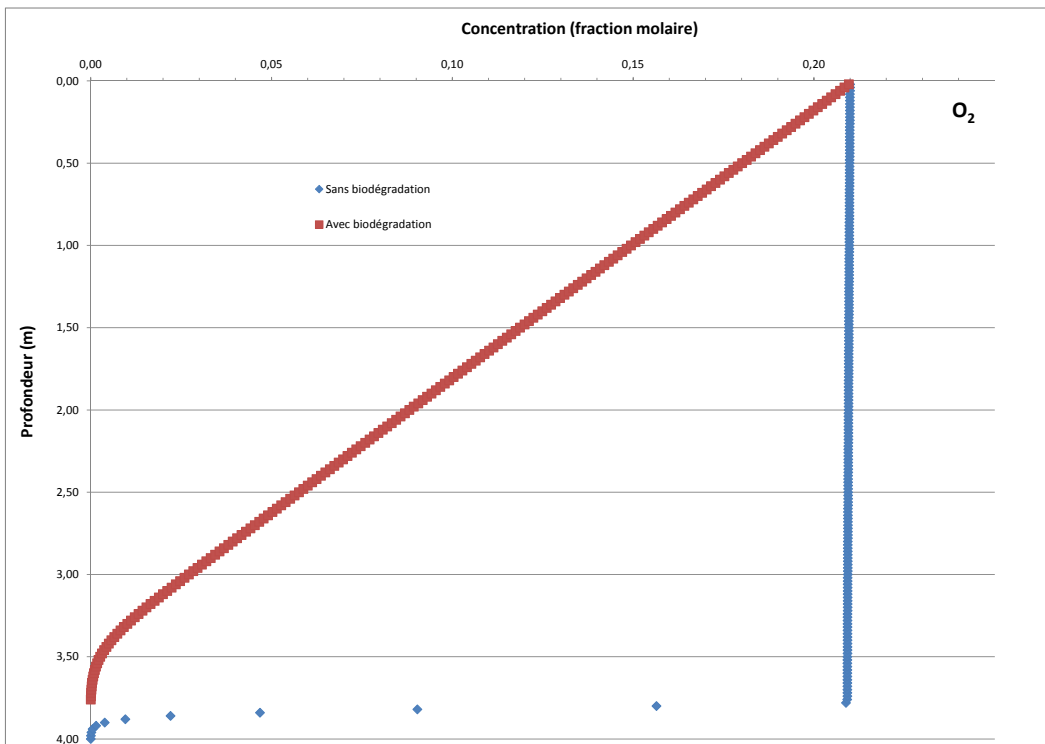


Figure 4 – Profil des concentrations en O₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme de flottant)

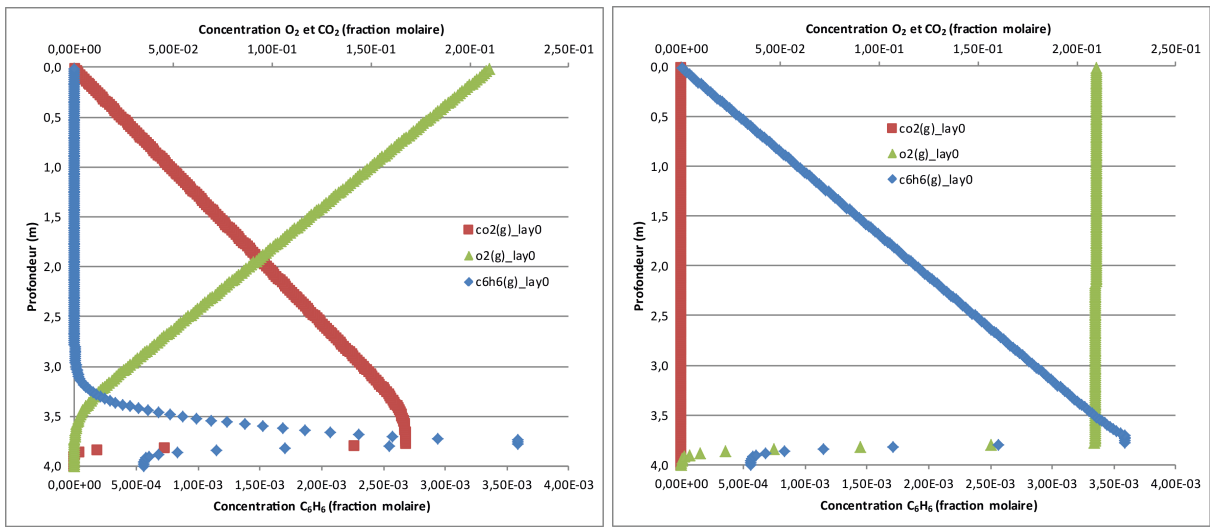


Figure 5 – Profil des concentrations en gaz dans la ZNS avec (gauche) et sans (droite) biodégradation (contamination sous forme de flottant)

3.2 Cas 2 : contamination sous forme dissoute

Les résultats de ces simulations numériques sont présentées sur les figures 6 à 8.

La figure 6 présente le profil de concentration (échelle logarithmique) en benzène avec et sans biodégradation. Lors de la prise en compte de la biodégradation, les concentrations en benzène chutent d'environ quatre ordres de grandeur, en particulier en haut de la frange capillaire ou les concentrations varient de 40 ppmv à 0,4 ppb environ.

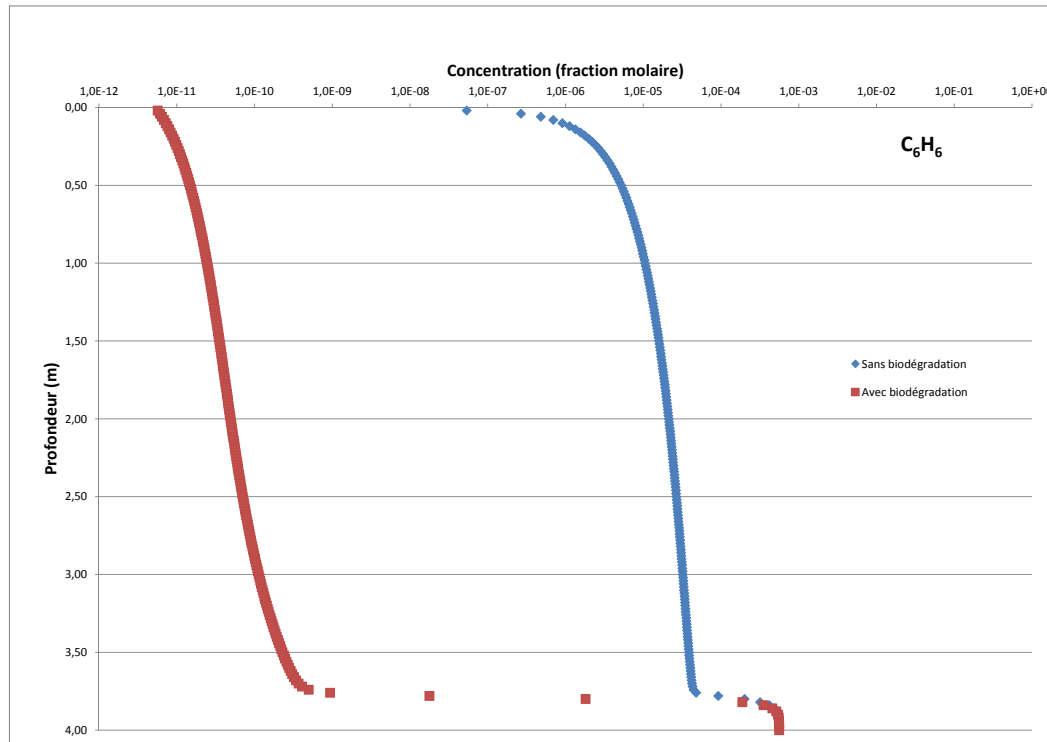


Figure 6 – Profil des concentrations en C_6H_6 avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)

La figure 7 présente le profil de concentration en CO_2 (échelle logarithmique) avec et sans biodégradation. Les concentrations en CO_2 sont égales à la concentration atmosphérique (≈ 400 ppmv) si la biodégradation n'est pas prise en compte alors qu'elles sont de six ordres de grandeur supérieures, entre 25 %, juste au dessus de la nappe, et 1 ppmv à la surface. Un pic de CO_2 peut être observé à l'interface entre le toit de la nappe et la frange capillaire puisque c'est à cet endroit que les réactifs sont les plus concentrés.

La figure 8 présente le profil de concentration en O_2 avec et sans biodégradation. Les concentrations en C_6H_6 étant très faibles suite à l'atténuation de la frange capillaire, la biodégradation est également très faible et ne consomme pas suffisamment d'oxygène pour que le profil soit modifié de façon conséquente dans la ZNS.

La figure 9 présente l'ensemble des profils de gaz dans la ZNS dans le cas d'une pollution sans présence de flottant avec biodégradation (à gauche) et sans biodégradation (à droite). Contrairement au cas précédent (présence d'une phase flottante), la présence d'une contamination dans la nappe ne permet pas d'observer la dégradation (ou non) de ce contaminant dans la ZNS. En effet, contrairement à la présence sous forme de phase organique dans le sol, ici, le CO_2 et l' O_2 ne peuvent être utilisés pour repérer la présence de biodégradation. Il peut donc être conclu que la présence de CO_2 ou une baisse en O_2 indique bien la présence d'un contaminant organique dans le sol.

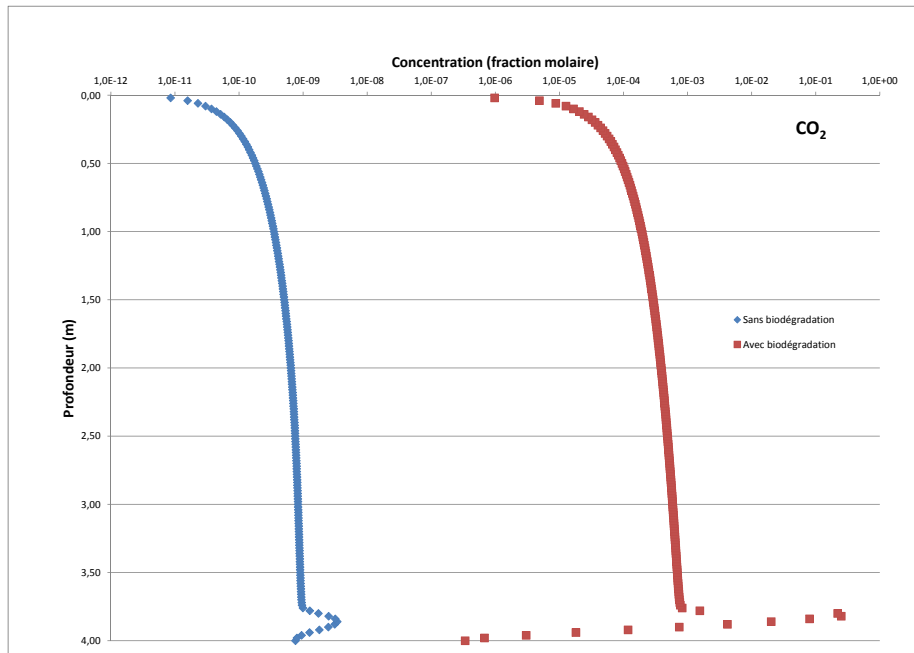


Figure 7 – Profil des concentrations en CO₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)

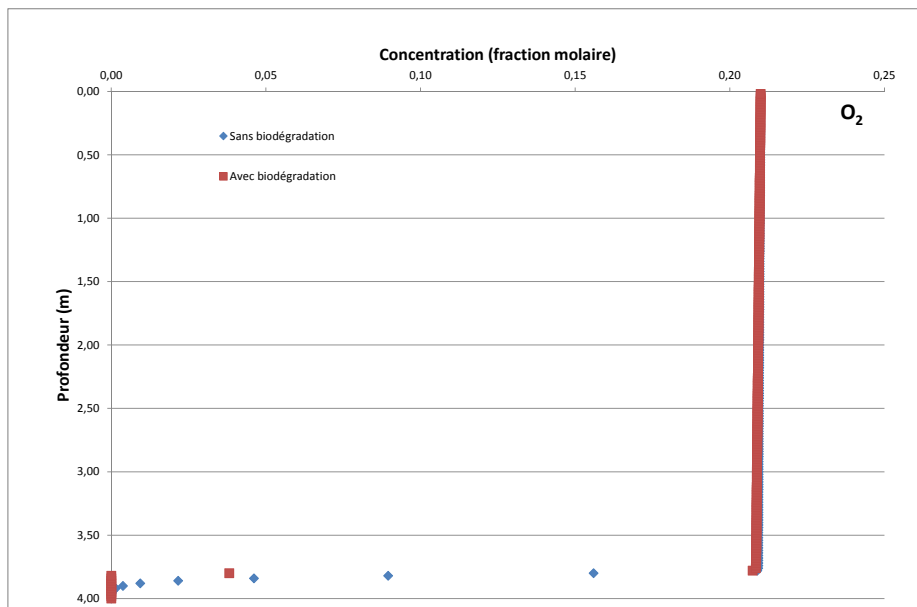


Figure 8 – Profil des concentrations en O₂ avec ou sans biodégradation (contamination sous forme dissoute)

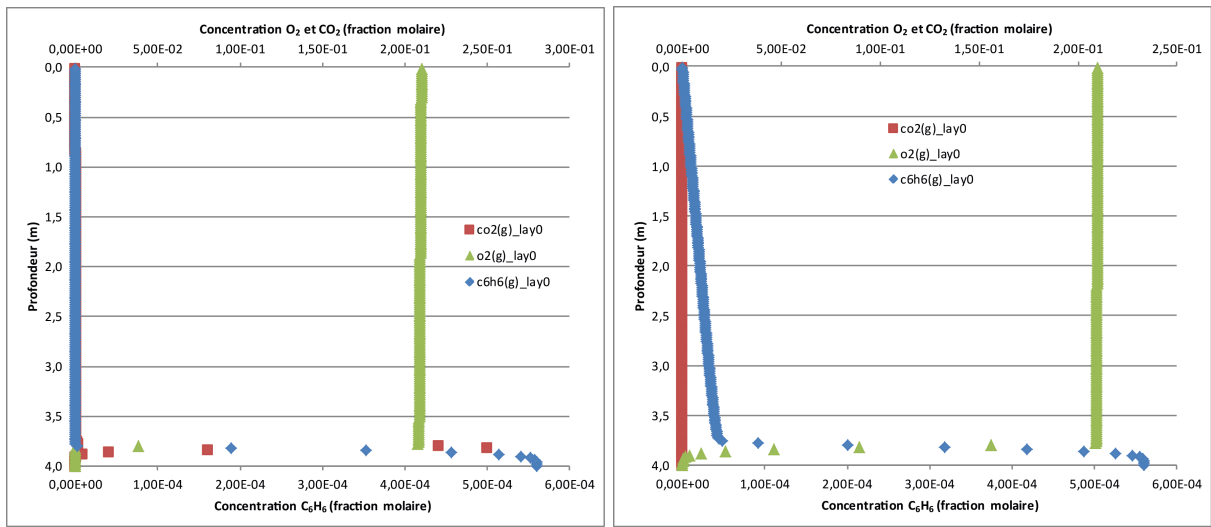


Figure 9 – Profil des concentrations en gaz dans la ZNS avec (gauche) et sans (droite) biodégradation (contaminant dissous dans la nappe)

3.3 Conclusion sur l'utilisation de MIN3P

L'utilisation d'un code de calcul pour simuler les écoulements et le transport dans la ZNS est primordiale pour comprendre ces phénomènes et les processus associés. L'utilisation de MIN3P présente de nombreuses perspectives dans le cadre de cette démarche. Il a été démontré dans ce rapport l'intérêt que peut présenter cet outil en terme de caractérisation/délimitation de la présence d'une contamination en fonction du type de cas d'étude (flottant/dissous). Les axes de recherche à développer par la suite sont les suivants :

- déterminer les constantes de dégradation en reliant les résultats des simulations numériques avec ceux obtenus expérimentalement, que ce soit en conditions contrôlées (lysimètre) ou sur un site industriel contaminé ;
- caractériser l'influence de paramètres physico-chimiques (température, teneur en eau, type de contaminant...) sur ces constantes de dégradation ;
- étudier le rôle des précipitations sur les flux de contaminants
- observer l'influence d'infrastructure localisées à l'aplomb d'une contamination en termes d'échanges de gaz, de dégradation du contaminant et comment mesurer celle-ci.

4 Résultats expérimentaux

Des analyses et prélèvements ont été effectués sur le lysimètre installé dans le champ expérimental de l'ENSEGID. Les profils de concentrations en CO₂, O₂ et COVs obtenus sont présentés sur les figures 10 à 11.

La figure 10 présente les profils de concentration en COVs (échelle logarithmique) pour les différentes campagnes de prélèvement. Les concentrations évoluent entre 0,01 et 10000 ppmv environ. De fortes variations (de plusieurs ordres de grandeur) peuvent être observés, en particulier pour les sondes situées à 120 et 140 cm de profondeur.

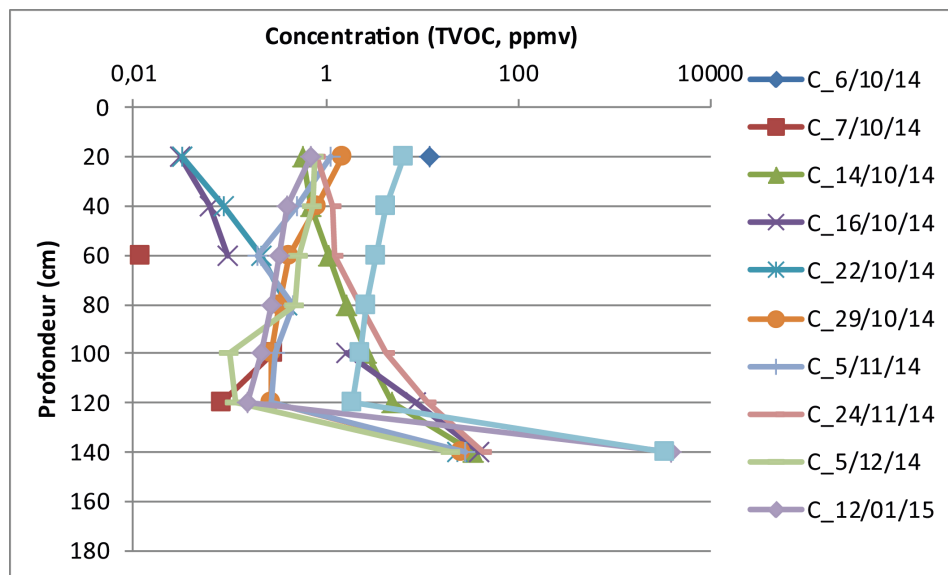


Figure 10 – Profil des concentrations en COV (TVOC, ppmv).

Les figures 11 et 12 présentent les profils de concentration en CO₂ et O₂, respectivement. Les concentrations en CO₂ évoluent entre 400 ppmv environ à la surface, à plus de 12000 ppmv à 140 cm de profondeur et suivent un profil presque linéaire, croissant avec la profondeur. Les concentrations en O₂ suivent un profil inverse, diminuant avec la profondeur.

Ces résultats sont en accord avec les résultats issus des simulations numériques réalisées avec MIN3P pour le cas avec la présence de flottant. En effet, même si les concentrations ne sont pas exactement les mêmes, les profils

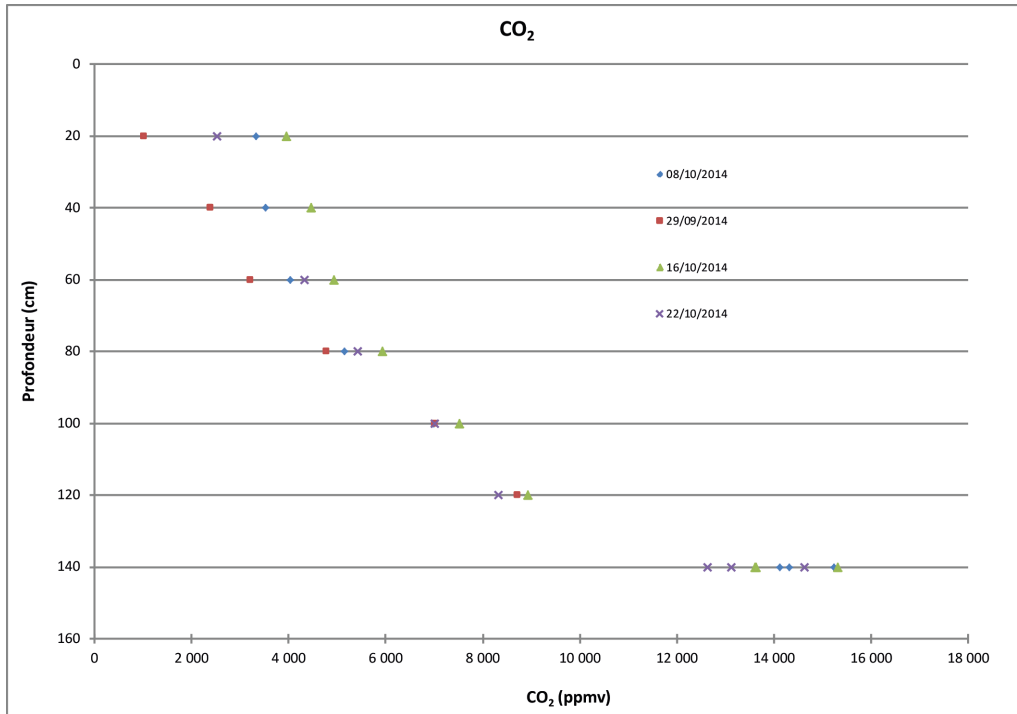


Figure 11 – Profil des concentrations en CO₂.

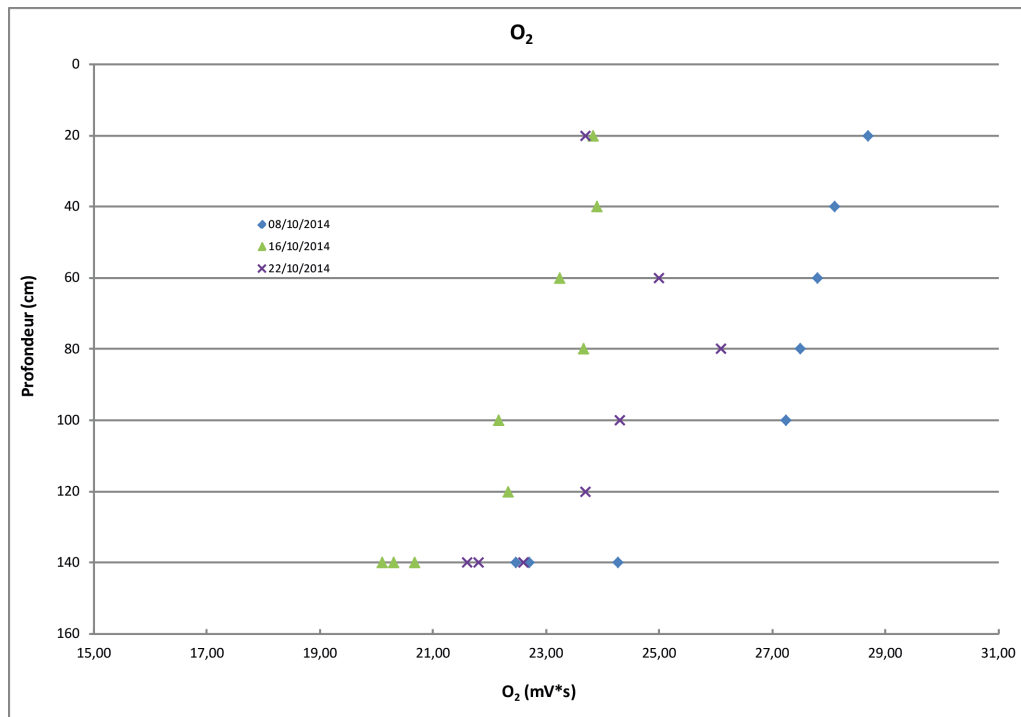


Figure 12 – Profil des concentrations en O₂.

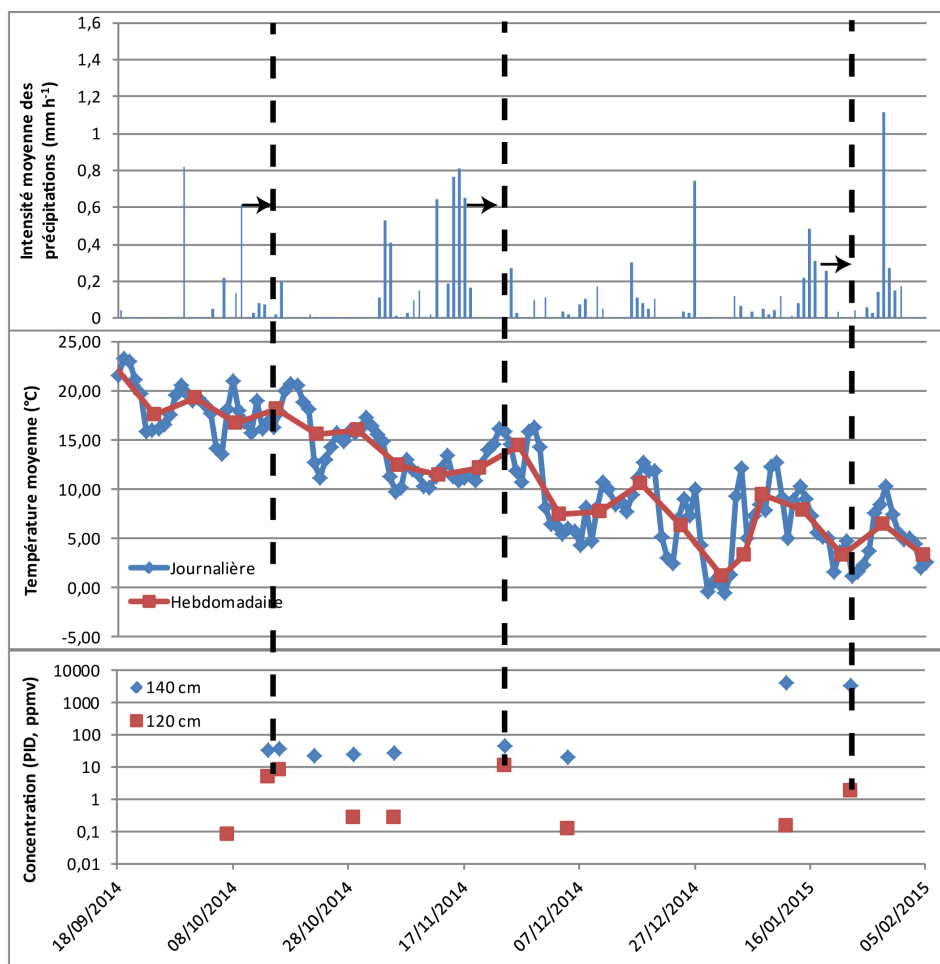


Figure 13 – Évolution temporelle des concentrations en COV (PID, TVOC en ppmv), des moyennes journalières et hebdomadaires de la température (°C) à la surface, et de l'intensité journalière moyenne des précipitations (mm h⁻¹).

obtenus correspondent bien avec ce qui est observé expérimentalement.

Les résultats obtenus ont été mis en comparaison avec les paramètres climatiques relevés par la station météorologique installée dans le champ expérimental de l'ENSEGID. La compilation de ces résultats est présentée sur la figure 13, sur laquelle sont regroupées (i) les données obtenues à partir des analyses de la phase gazeuse réalisés avec le PID à 120 et 140 cm de profondeur, (ii) la moyenne journalière et hebdomadaire des températures à la surface du champ expérimental, ainsi que (iii) les données collectées par le pluviomètre.

L'interprétation de ces résultats et à prendre avec précaution car les chroniques de concentration en COV ne sont pas assez conséquentes. Cependant, ces graphiques semblent montrer une influence des précipitations sur les concentrations en COV à 120 cm de profondeur. En effet, après chaque événement pluvieux, une augmentation d'un à deux ordres de grandeur est observé peu de temps après. Avec une baisse relativement régulière des température, une très forte augmentation des concentrations en COV peut être observée à 140 cm de profondeur. Il semble peu probable que cette baisse de température fasse augmenter les concentrations en COV de deux ordres de grandeur à cette profondeur mais il semble évident que cette chute de température influe sur les phénomènes de biodégradation. La poursuite de prélèvements et d'analyse sur le lysimètre permettront de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

Références

- Abriola L., Fen C. et Reeves H. (1992) Numerical simulation of unsteady organic vapor transport in porous media using the dusty gas model. *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, 195–202.
- Considine T. et Robbat Jr A. (2008) On-site profiling and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons at manufactured gas plant sites by a high temperature transfer line, membrane inlet probe coupled to a photoionization detector and gas chromatograph/mass spectrometer. *Environmental science & technology* **42**, 1213–1220.
- Davis G., Patterson B. et Trefry M. (2009a). Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapours. Technical report, CRC CARE - Technical Report no. 12 - CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia.
- Davis G., Patterson B. et Trefry M. (2009b) Evidence for instantaneous oxygen-limited biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors in the subsurface. *Groundwater Monitoring & Remediation* **29**, 126–137.
- DeVaull G. E. (2007) Indoor vapor intrusion with oxygen-limited biodegradation for a subsurface gasoline source. *Environmental science & technology* **41**, 3241–3248.
- Hers I., Zapf-Gilje R., Evans D. et Li L. (2002) Comparison, validation, and use of models for predicting indoor air quality from soil and groundwater contamination. *Soil and Sediment Contamination : An International Journal* **11**, 491–527.
- Hulot C., Hazebrouck B., Gay G., Malherbe L. et Pokryszka Z. (2003). Vapor emissions from contaminated soils into buildings : comparison between predictions from transport model and field measurements. In *8. International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil*, pp. 353–361.
- Karapanagioti H. K., Gaganis P. et Burganos V. N. (2003) Modeling attenuation of volatile organic mixtures in the unsaturated zone : codes and usage. *Environmental Modelling & Software* **18**, 329–337.
- Massmann J. et Farrier D. F. (1992) Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone. *Water resources research* **28**, 777–791.
- Mayer K. U. et MacQuarrie K. T. (2010) Solution of the momas reactive transport benchmark with min3p - model formulation and simulation results. *Computational Geosciences* **14**, 405–419.
- McHugh T., Davis R., Devaull G., Hopkins H., Menatti J. et Peargin T. (2010) Evaluation of vapor attenuation at petroleum hydrocarbon sites : Considerations for site screening and investigation. *Soil and Sediment Contamination* **19**, 725–745.
- Molins S. et Mayer K. (2007) Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media : A reactive transport modeling study. *Water Resources Research* **43**.
- Molins S., Mayer K., Amos R. et Bekins B. (2010) Vadose zone attenuation of organic compounds at a crude oil spill site - interactions between biogeochemical reactions and multicomponent gas transport. *Journal of Contaminant Hydrology* **112**, 15–29.
- Provoost J., Reijnders L., Swartjes F., Bronders J., Seuntjens P. et Lijzen J. (2009) Accuracy of seven vapour intrusion algorithms for voc in groundwater. *Journal of Soils and Sediments* **9**, 62–73.
- Rivett M. O., Wealthall G. P., Dearden R. A. et McAlary T. A. (2011) Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (voc) plumes leached from shallow source zones. *Journal of contaminant hydrology* **123**, 130–156.
- Robinson A. L. et Sextro R. G. (1995) Direct measurements of soil-gas entry into an experimental basement driven by atmospheric pressure fluctuations. *Geophysical research letters* **22**, 1929–1932.
- Sung K., Yavuz C. M. et Drew M. C. (2002) Heat and mass transfer in the vadose zone with plant roots. *Journal of Contaminant Hydrology* **57**, 99–127.

- Tillman F. D. et Weaver J. W. (2005) *Review of Recent Research on Vapor Intrusion*. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development Washington, DC 20460.
- Verginelli I. et Baciocchi R. (2011) Modeling of vapor intrusion from hydrocarbon-contaminated sources accounting for aerobic and anaerobic biodegradation. *Journal of contaminant hydrology* **126**, 167–180.
- Verginelli I. et Baciocchi R. (2014) Vapor intrusion screening model for the evaluation of risk-based vertical exclusion distances at petroleum contaminated sites. *Environmental science & technology* **48**, 13263–13272.
- Webb S. W. et Pruess K. (2003) The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media. *Transport in Porous Media* **51**, 327–341.
- White S. (1995) Multiphase nonisothermal transport of systems of reacting chemicals. *Water Resources Research* **31**, 1761–1772.
- Yao Y., Shen R., Pennell K. G. et Suuberg E. M. (2011) Comparison of the johnson- ettinger vapor intrusion screening model predictions with full three-dimensional model results. *Environmental science & technology* **45**, 2227–2235.
- Yao Y., Shen R., Pennell K. G. et Suuberg E. M. (2013) A review of vapor intrusion models. *Environmental science & technology* **47**, 2457–2470.

ANNEXE 4.4b

Rapport de stage

**Détermination du risque lié à la
volatilisation de COV du sol**

Estelle N’Gatchou

Septembre 2015



Détermination du risque lié à la volatilisation de COV du sol

Mémoire de ENS2

Estelle Ngatchou

Du 18/05/2015 au 04/09/2015

Tuteur entreprise : Grégory Cohen

Tuteur ENSEGID : Olivier Atteia

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu M. Grégory Cohen, maître de conférences à l'ENSEGID, de m'avoir accueillie dans son projet. Son savoir, son suivi et ses conseils tout au long des quatre mois m'ont permis de mieux approcher le domaine de la recherche.

Un merci particulier à M. Marian Montbrun, technicien de la fondation InnovaSol, pour son accompagnement constant pendant le stage.

Mes remerciements vont également à Mme Florie Jousse, thésarde au sein d'InnovaSol, qui m'a apporté une grande aide lors des manipulations nécessaires à mon sujet stage. Pour son soutien durant cette période, je tiens également à remercier M. Pierre Amblard, technicien chez InnovaSol.

Enfin, je tiens à remercier les doctorants, les stagiaires et tout le personnel de l'ENSEGID qui ont permis une ambiance de travail agréable et motivante.

Préambule

Ce rapport est le résultat d'un travail effectué par un élève-ingénieur de 2ème année. Ce document est tel qu'il a été remis par l'élève ingénieur et ne comporte aucune correction ni commentaire de l'ENSEGID. Ce rapport ne doit donc être considéré que comme un exercice de formation.

Résumé

Lors de pollutions organiques accidentelles, les Composés Organiques Volatils (COV) migrent dans le sol jusqu'à une nappe souterraine qu'ils contaminent. Des résidus sont retenus dans la zone non saturée durant cette migration. La volatilisation de ces composés entre dans la problématique des risques sanitaires. En cas de construction au-dessus d'une source contaminée, ces remontées de vapeurs s'infiltreront à l'intérieur des bâtiments et altèrent la qualité de l'air.

Un lysimètre est installé dans un champ expérimental. Il est contaminé avec un solvant choisi pour simuler un COV. Le système permet de suivre l'évolution de différents paramètres. Des prélèvements quotidiens du gaz du sol sont réalisés. Dans un premier temps, il est nécessaire de mettre en place des protocoles de prélèvement. L'analyse des échantillons se fait essentiellement par chromatographie en phase gazeuse. Les données obtenues permettent alors de déterminer comment varient les gaz dans le sol et quelle peut être l'influence du polluant.

Abstract

In case of accidentals organic pollutions, volatile organic compounds (VOCs) come through the soil until the groundwater and contaminate it. During this migration, residuals are retained in the vadose zone. Volatilization of these compounds is an issue in sanitary risks. When buildings are located upon a source, the vapor intrusion affects the air quality.

A lysimeter is installed in an experimental site. It is contaminated with a solvent. This system allows to follow the evolution of different parameters. Daily samplings are realized. First of all, protocols are determinate in order to facilitate the experiments. Analysis results are made by gaseous chromatography for most of time. Then, data are employed to determinate which process is present.

Table des matières

Remerciements	2
Préambule	2
Résumé.....	3
Abstract	3
Table des illustrations.....	7
Introduction.....	9
I. Présentation du stage.....	10
A) Lieu du stage	10
B) Objet du stage	10
II. Matériels et méthodes	11
A) A) Présentation de la méthode	11
1. Prélèvement de gaz	11
1.1. Cellule de prélèvement	11
a) a) Montage de la cellule	11
b) b) Méthode de prélèvement	12
1.2. Sac Tedlar	13
2. Suivi analytique	15
2.1. Analyses à la GC-FID	15
a) Présentation de l'appareil	15
b) Choix de la méthode et étalonnage	17
2.2. Analyses à la μ GC.....	18
a) Présentation de l'appareil	18
b) Choix de la méthode et étalonnage	19
3. PID	24
B) Analyses sur le lysimètre	25
1. Présentation du système.....	25
2. Sondes à gaz	26
3. Paramètres hydrologiques	27
3.1. Teneur en eau du sol	27
3.2. Flux sortants	28
3.3. Niveau piézométrique	29
3.4. Prélèvement d'eau dans la ZNS.....	30

C)	Analyses sur un site contaminé.....	30
1.	Localisation des prélèvements.....	30
2.	Prélèvements d'air.....	31
3.	Prélèvements d'eau.....	32
4.	PID.....	32
5.	Chambres à flux.....	32
III.	Résultats.....	33
A)	Suivi du lysimètre.....	33
1.	Température extérieure.....	33
2.	Hydrologie du lysimètre.....	33
2.1.	Teneur en eau.....	33
2.2.	Flux sortants.....	35
2.3.	Niveau piézométrique.....	36
3.	Analyses chromatographiques avec la μ GC.....	37
3.1.	Profils de concentration de gaz.....	37
3.2.	Evolution des gaz.....	41
a)	Chroniques des concentrations pour un même gaz.....	41
b)	Chroniques des concentrations pour une même profondeur.....	45
4.	Analyses chromatographiques avec la GC-FID.....	50
5.	Résultats du PID.....	50
B)	Résultats du site contaminé.....	50
1.	Prélèvements d'air.....	50
1.1	Résultats d'analyse à la μ GC.....	50
1.2	Résultats d'analyse à la GC-FID.....	52
2.	Prélèvements d'eau.....	52
3.	PID.....	53
IV.	Discussion.....	54
A)	Résultats du lysimètre.....	54
1.	Profil de CO_2 et d' O_2	54
2.	Evolution des gaz.....	54
3.	Critiques et difficultés.....	54
B)	Résultats du site contaminé.....	55
1.	Prélèvements.....	55
2.	Critiques.....	55

Conclusion 56
Bibliographie..... 57

Table des illustrations

Figure 1: Schéma du montage de la cellule de prélèvement	11
Figure 2: Cellule de prélèvement.....	12
Figure 3: Temps de tenue de la dépression par la cellule	12
Figure 4: Montage sac Tedlar - cloche à vide.....	14
Figure 5: GC-FID.....	16
Figure 6: Gamme étalon du méthane	17
Figure 7: Gamme étalon du n-butyle acétate pour la GC	18
Figure 8: Exemple d'un chromatogramme permettant de déterminer la concentration des gaz .	19
Figure 9: Réponse de l'argon en fonction des différents temps de stabilisation.....	19
Figure 10: Réponse du CO ₂ en fonction des différents temps de stabilisation	20
Figure 11: Réponse de l'O ₂ en fonction des différents temps de stabilisation.....	20
Figure 12: Réponse du diazote en fonction des différents temps de stabilisation	20
Figure 13: Gamme étalon du dioxyde de carbone pour la µGC	22
Figure 14: Gamme étalon de l'argon pour la µGC.....	23
Figure 15: Gamme étalon du dioxygène pour la µGC.....	23
Figure 16: Photo du PID	24
Figure 17: Gamme étalon du diazote pour la µGC.....	24
Figure 18: Principe de fonctionnement du PID	25
Figure 19: Propriétés physiques du n-butyle acétate	25
Figure 20: Schéma de l'installation du lysimètre	26
Figure 21: Sondes à gaz	27
Figure 22: Sonde WatchDog et son boîtier	28
Figure 23: Col de cygne et récipient pour récupérer les flux sortants	29
Figure 24: Sonde à interfaces.....	29
Figure 25: Bougie poreuse	30
Figure 26: Localisation des différents ouvrages sur le site contaminé	31
Figure 27: Piézométrie du site contaminé.....	31
Figure 28: Evolution de la température extérieure	33
Figure 29: Evolution de la teneur en eau du sol à 160 cm de profondeur au cours du temps	34
Figure 30: Evolution de la teneur en eau du sol au cours du temps à différentes profondeurs....	35
Figure 31: Chronique des flux sortants.....	36
Figure 32: Hauteur du solvant et de l'eau dans le bac	37
Figure 33: Evolution des concentrations en CO ₂ selon la profondeur.....	38
Figure 34: Evolution de la concentration en O ₂ en fonction de la profondeur.....	39
Figure 35: Evolution des concentrations en argon en fonction de la profondeur	40
Figure 36: Evolution des concentrations du diazote en fonction de la profondeur	41
Figure 37: Evolution des concentrations en CO ₂ aux différentes profondeurs.....	42
Figure 38: Evolution des concentrations en O ₂ aux différentes profondeurs.....	43
Figure 39: Evolution des concentrations en argon aux différentes profondeurs.....	44
Figure 40: Evolution des concentrations en N ₂ aux différentes profondeurs.....	45
Figure 41: Evolution des concentrations des différents gaz à 140cm de profondeur	46
Figure 42: Evolution des concentrations des différents gaz à 120cm de profondeur	46

Figure 43: Evolution des concentrations des différents gaz à 100cm de profondeur	47
Figure 44: Evolution des concentrations des différents gaz à 80cm de profondeur.....	48
Figure 45: Evolution des concentrations des différents gaz à 60cm de profondeur.....	49
Figure 46: Evolution des concentrations en différents gaz à 40cm de profondeur	49
Figure 47: Evolution des concentrations en différents gaz à 20cm de profondeur	50
Figure 48: Résultats d'analyse à la μ GC des prélèvements de gaz sur le site contaminé.....	51
Figure 49: Comparaison d'un chromatogramme issu de l'air ambiant (en bleu) avec un chromatogramme issu d'une aiguille de sparging (en rouge)	52
Annexe 1: Analyse du prélèvement d'eau en S4 sur le site contaminé: pic à 5,53min de 87,7 mVs	58
Annexe 2: Emplacement des différents ouvrages sur le site contaminé.....	59

Introduction

La pollution par déversement accidentel d'hydrocarbures est une problématique difficile à traiter. En effet, ces composés organiques volatils (COV) migrent vers les nappes souterraines. Lors de cette migration, ils peuvent être retenus dans la zone saturée (ZNS) sous forme de liquide en phase non aqueuse (NAPL) (Abbas, 2012). Dans ces deux cas, ils contaminent leur milieu.

Les COV sont des composés organiques définis par une forte volatilité et une capacité à circuler sous la double forme liquide et vapeur dans la porosité.

De ce fait, le risque de de la volatilisation de ces composés vient altérer la qualité de l'air. La problématique est encore plus grande si des bâtiments sont construits au-dessus d'une nappe contaminée aux hydrocarbures ou d'une lentille de NAPL. Les remontées de vapeurs depuis le sol ou l'eau contaminée vers les habitations polluent l'air intérieur, c'est l'intrusion de vapeurs. (Yao, 2013). De plus, la volatilisation des NAPL génère des vapeurs plus concentrées en polluant que n'en génèrent des déchets solides (Rivett, 2011).

Pour pallier à ce problème, des études sont portées sur le sujet. De nombreux modèles pour prédire les trajets des COV dans le sol (Atteia, 2010) ainsi que l'interaction sol/bâtiments sont développés (Yao, 2013). Cependant, la modélisation est difficile puisque les phénomènes de transport des contaminants (advection, diffusion et dispersion) sont couplés avec des processus comme la biodégradation, la sorption ou la volatilisation (Karapanagioti, 2002).

Pour ces processus, des études ont montré que la sorption est un phénomène relativement bien compris de nos jours. Concernant la biodégradation, elle dépend principalement de la concentration en oxygène du milieu dans la ZNS : elle est plus lente en anaérobie qu'en aérobie (Pasteris, 2002). La volatilisation reste le processus agissant sur les COV le moins étudié, mais l'influence de la température et de la présence d'eau est toutefois connu (Atteia, 2010).

Pour confronter ces phénomènes, une simulation de contamination du sol est mise en place avec l'installation d'un lysimètre dans le champ expérimental de l'ENSEGID.

Ainsi, les objectifs et contexte du stage sont expliqués de manière plus précise dans une première partie. Un second chapitre est consacré à la description détaillée de la méthode utilisée pour procéder à l'étude. Les résultats sont présentés dans une troisième section, pour après en discuter.

I. Présentation du stage

A) Lieu du stage

Le stage a été réalisé sous la tutelle de M. Grégory Cohen au sein de l'ENSEGID (Ecole Nationale Supérieure en Environnement, Géoressources et Ingénierie du Développement durable). Le sujet nécessite essentiellement des manipulations en laboratoire à partir d'échantillons de gaz prélevés dans le sol. Le projet réalisé fait partie du programme de travail de la fondation INNOVASOL.

INNOVASOL est une fondation créée par des partenaires privés (EDF, GDF SUEZ, SNCF, Total) et publics (Région d'Aquitaine, Université Bordeaux 3, ADEME), qui prend part à la recherche dans le domaine des sites et sols pollués. Ses locaux sont à l'intérieur de l'ENSEGID.

Coordonnées de l'ENSEGID:

1, allée Francois Daguin
33607 Pessac Cedex
Tel : 05 57 12 10 00

B) Objet du stage

Le stage effectué consiste à étudier la migration des COV dans la zone non saturée. Un lysimètre a alors été installé sur le champ expérimental de l'ENSEGID, afin de suivre plusieurs paramètres (teneur en eau du sol, sondes à gaz, niveau piézométrique, épaisseur du solvant...). L'objectif est de suivre quotidiennement l'évolution de ces paramètres. Des protocoles d'échantillonnages et analytiques sont mis en place. Dans un premier temps, l'étude sera portée sur ce lysimètre. Dans un second temps, une étude sur une situation réelle sera faite.

II. Matériels et méthodes

L'objectif des manipulations est de prélever du gaz de sol pour ensuite procéder à des analyses chimiques sur ce gaz, tout en le mettant en relation avec les conditions hydrologiques du milieu. Les prélèvements ont lieu sur le lysimètre du champ expérimental de l'ENSEGID et sur le site d'une maison contaminée aux hydrocarbures.

A) A) Présentation de la méthode

1. Prélèvement de gaz

1.1. Cellule de prélèvement

a) a) Montage de la cellule

Le prélèvement de gaz se fait à l'aide d'une cellule de prélèvement (Figure 1, Figure 2). Celle-ci est constituée d'un compartiment de prélèvement, d'une contenance de 100 mL. Une vanne trois voies appelée vanne d'entrée ferme ce compartiment. Un tube de 10 m de long est ajouté au bout de la cellule, et est fermé par une vanne deux voies, appelée vanne de sortie. Lors des analyses, ce tube aura sa vanne de sortie ouverte ce qui permettra à la pression du gaz contenu dans la cellule de s'équilibrer avec celle de l'atmosphère.

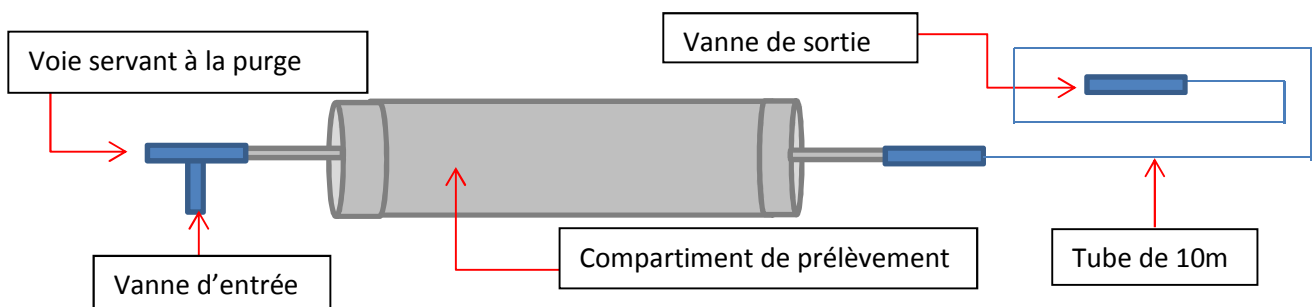


Figure 1: Schéma du montage de la cellule de prélèvement



Figure 2: Cellule de prélèvement

L'avantage de l'utilisation d'une cellule est que l'on peut facilement aller prélever sur le terrain, conserver l'échantillon pour ensuite l'analyser plus tard. La cellule peut en effet rester sous vide pendant une trentaine d'heures (Figure 3).

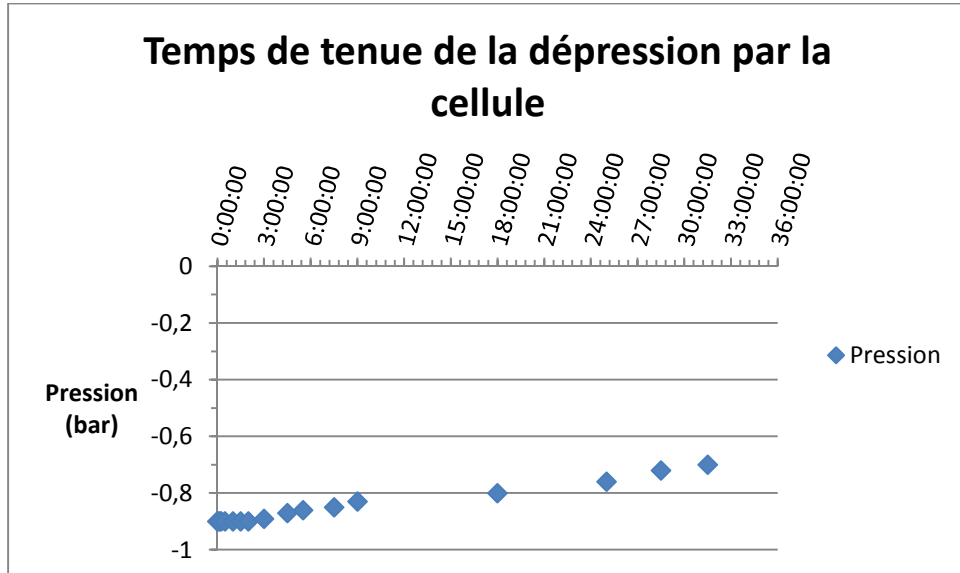


Figure 3: Temps de tenue de la dépression par la cellule

b) b) Méthode de prélèvement

Avant de prélever de l'air ou tout autre gaz dans la cellule, il est obligatoire de faire le vide à l'intérieur avec une pompe à vide. Il faut ensuite injecter de l'hélium pour « rincer » la cellule de toute trace de gaz. En effet, dans cette étude, on ne cherche pas à quantifier l'hélium, il n'affectera pas nos analyses. Il est cependant nécessaire de réaliser cette opération trois fois, afin de bien purger la cellule et d'éviter toute contamination avec l'échantillon précédemment contenu à l'intérieur. Une fois la vanne de sortie fermée, un dernier vide dans la cellule ainsi que dans le tube (vanne fermée) est effectué. La vanne d'entrée est alors branchée à un point de prélèvement de gaz.

Pour le prélèvement dans le lysimètre sur le champ expérimental, des sondes à gaz matérialisent ce point. La purge qu'il faut alors réaliser consiste à vider l'air contenu dans le tube de la sonde car celui-ci n'est pas représentatif de celui contenu dans le sol.

Calcul du volume mort à purger dans le lysimètre :

Diamètre interne du tube de la sonde à gaz : 1 mm

Longueur du tube de la sonde à gaz: 1,50 m

$$V_{mort} = \pi \times \left(\frac{\text{diamètre interne du tube de la sonde}}{2} \right)^2 \times \text{longueur du tube de la sonde}$$

Volume mort : 1,2 mL

En considérant qu'il faut flusher au minimum 5 fois le volume mort, cela revient à un volume de 6mL minimum à purger.

Dans ce contexte, le prélèvement du volume mort se fait avec une seringue de 10 mL connectée à la vanne d'entrée de la cellule.

Une fois la purge effectuée, le prélèvement de l'échantillon de gaz peut commencer. Au bout de cinq minutes, on estime que l'air est bien stabilisé dans le compartiment, la vanne d'entrée peut alors être fermée pour amener la cellule à l'analyse.

1.2. Sac Tedlar

Les sacs Tedlar sont des sacs de prélèvement d'air pour l'analyse de COV.

Caractéristiques (*restek.fr*):

Composition: polyvinyle fluoride

Épaisseur: 50 µm

Résistance au déchirement: 560 bars

Temp. maxi. d'utilisation: 204 °C

Densité: 1.7 g/ml

Perméabilité à l'oxygène: 50 cc/m² par jour

Perméabilité à la vapeur d'eau: 9-57 g/m² par jour
 Perméabilité au CO₂: 172 cc/m² par jour

Le prélèvement se fait à l'aide d'un montage sac Tedlar - cloche à vide (Figure 4). Celle-ci permet de créer une différence de pression entre le milieu extérieur et le milieu où se trouve le sac.

Le sac Tedlar est placé à l'intérieur de la cloche à vide. Un embout fait la jonction entre l'air extérieur et le sac à l'intérieur. Ensuite, la cloche est mise sous vide. La vanne de l'embout est connectée au point de prélèvement de gaz du sol.

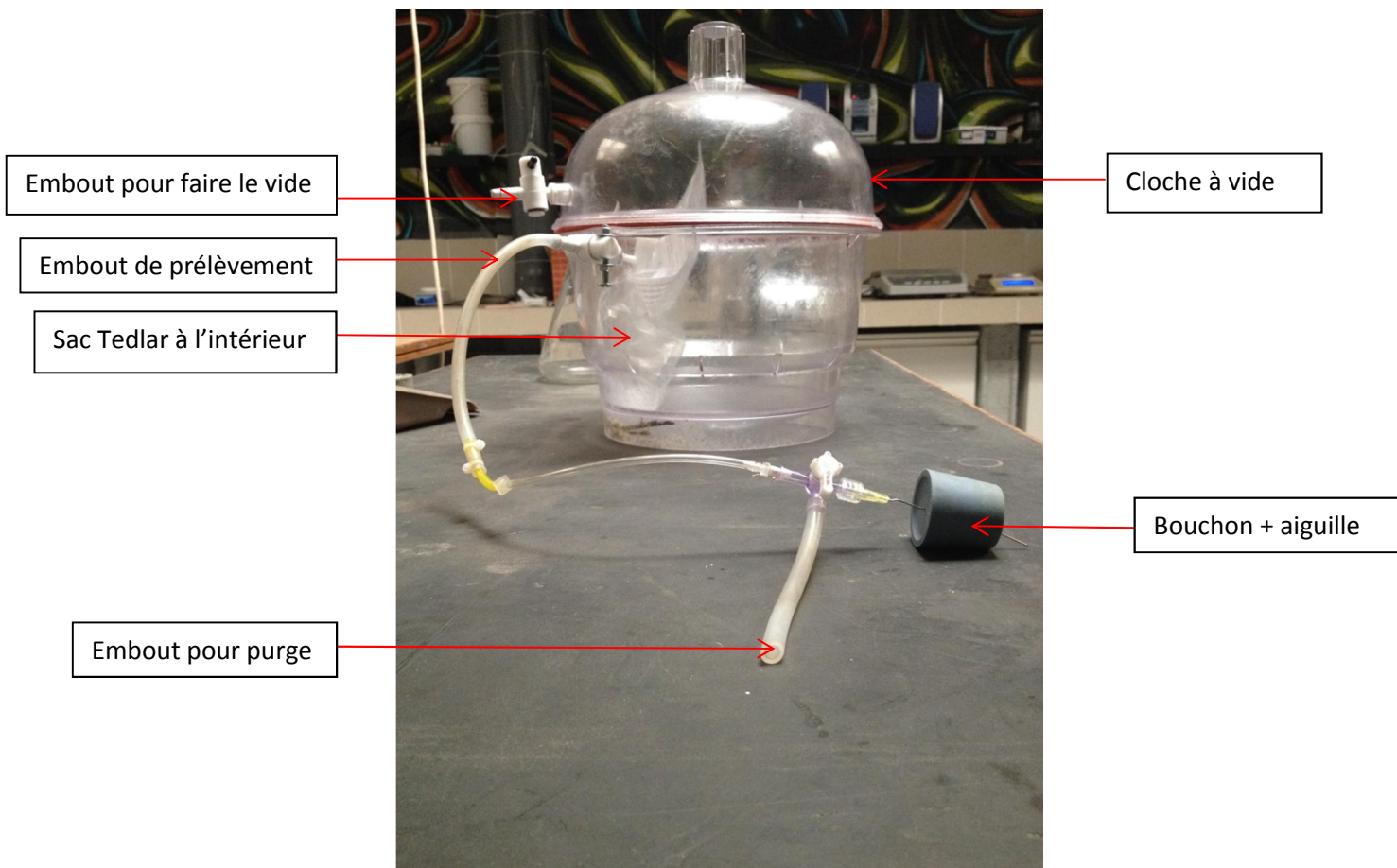


Figure 4: Montage sac Tedlar - cloche à vide

Pour le prélèvement sur le site de la maison contaminée, des piézairs sont les points de prélèvement. Un bouchon en caoutchouc vient boucher ce piézair, dans lequel une seringue est introduite. Celle-ci est reliée au montage sac Tedlar – cloche à vide grâce à une connectique. Il faut alors prélever le volume mort des piézairs, non représentatif de l'air du sol. Le volume mort est pompé à l'aide du PID.

Calcul du volume mort à purger sur le site contaminé :

Volume du piézair : 643 cm³

Débit du PID : 500 cm³/min en moyenne

Il faut donc purger 1,3 min pour vider le volume de purge. Sachant qu'il est nécessaire de purger au minimum trois fois, le temps total de purge choisi a été de 5 min.

Une fois la phase de prélèvement de volume mort terminée, l'échantillonnage de l'air du sol est lancé. Lorsque le sac est rempli d'air, il suffit de le sortir de la cloche pour qu'il soit prêt pour l'analyse.

2. Suivi analytique

Pour réaliser le suivi des concentrations des gaz du sol, trois appareils sont utilisés. La μ GC, la GC, et le PID (PhotoIonization Detector). La GC et la μ GC sont deux appareils de chromatographie en phase gazeuse, leur différence reposant sur les détecteurs et les colonnes de séparation dont elles sont équipées.

La chromatographie en phase gazeuse est une technique permettant de séparer les molécules qui composent un mélange afin de les identifier. Elle s'applique aux composés gazeux ou bien aux liquides qui seront vaporisés.

2.1. Analyses à la GC-FID

a) Présentation de l'appareil

L'appareil est constitué d'un bras articulé appelé combipal, et d'un ensemble que l'on va appeler le bloc GC. Le combipal est relié à un boîtier digital alors qu'un écran de contrôle figure sur le bloc GC (Figure 5).



Figure 5: GC-FID

Différents éléments composent ce bloc GC :

- un système d'injection, qui permet d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut être manuelle ou automatique.
- une colonne, sur laquelle les molécules qui composent l'échantillon vont être séparées.
- un four, qui permet de faire varier la température de 20 °C à 450 °C.
- un système de détection FID (Flame Ionization Detector), qui permet d'identifier les molécules en reconnaissant le signal émis par les molécules.
- un système de détendeur-régulateur, pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène et air comprimé).

Principe de la GC-FID :

L'échantillon à analyser va être introduit à l'entrée de la colonne, qui renferme une substance active solide nommée phase stationnaire. Le mélange analysé va être transporté le long de la colonne grâce à un gaz vecteur, appelé phase mobile. En fonction de l'affinité entre les deux phases, les différentes molécules vont plus ou moins être retenues par la colonne, et vont donc sortir et être détectées avec un décalage temporel, ce qui permet de les identifier par la suite.

Les chromatogrammes obtenus avec cet appareil sont sous forme de pics se démarquant d'une ligne de base. La position du pic (temps de rétention) permet

d'identifier le composé présent. De plus, la surface de chaque pic est proportionnelle à la quantité de composé. Ainsi, à l'aide d'un étalonnage, on va alors pouvoir déterminer les concentrations en COV des échantillons prélevés.

b) Choix de la méthode et étalonnage

Trois bouteilles d'étalon, de composition différente et décrites ultérieurement, sont choisies pour étalonner la GC.

Choix de la méthode :

La bouteille étalon 1 contient du méthane, de l'éthane et du propane, qui apparaissent à la suite dans un chromatogramme. Les pics de méthane et de propane sont confondus. Ainsi afin de bien les séparer, le débit de colonne est mis à 1,2 mL/min avec une température de départ de 40 °C tenue pendant 2 min, puis une augmentation de température de 25 °C/min jusqu'à atteindre les 300 °C.

Étalonnage du méthane :

Les trois premières bouteilles étalon contiennent du méthane, une gamme étalon est alors réalisée (Figure 6).

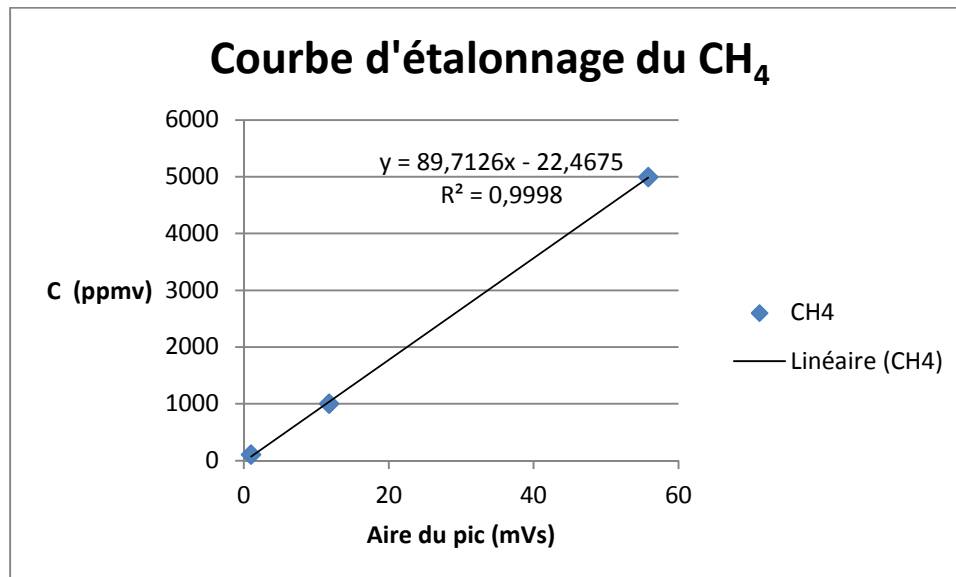


Figure 6: Gamme étalon du méthane

Étalonnage du n-butyle acétate :

Pour identifier le solvant lors de l'analyse chromatographique, une dilution dans l'eau du n-butyle acétate a été réalisée. Sa limite de solubilité dans l'eau est de 7 g/L à 20 °C.

La solution mère choisie est de 1 g/L, et quatre dilutions de 1 %, 5 %, 20 % et 50 % sont faites à partir de cette solution mère.

Sont ensuite passés à la GC en headspace : le blanc, contenant seulement de l'eau déminéralisée, les quatre dilutions et la solution mère. L'headspace permet d'analyser ce qui est volatil. Le flacon passe dans l'incubateur pendant vingt minutes qui va le chauffer à 50 °C et rendre gazeux la partie volatile.

Après analyses, la gamme étalon du n-butyle acétate est obtenue (Figure 7).

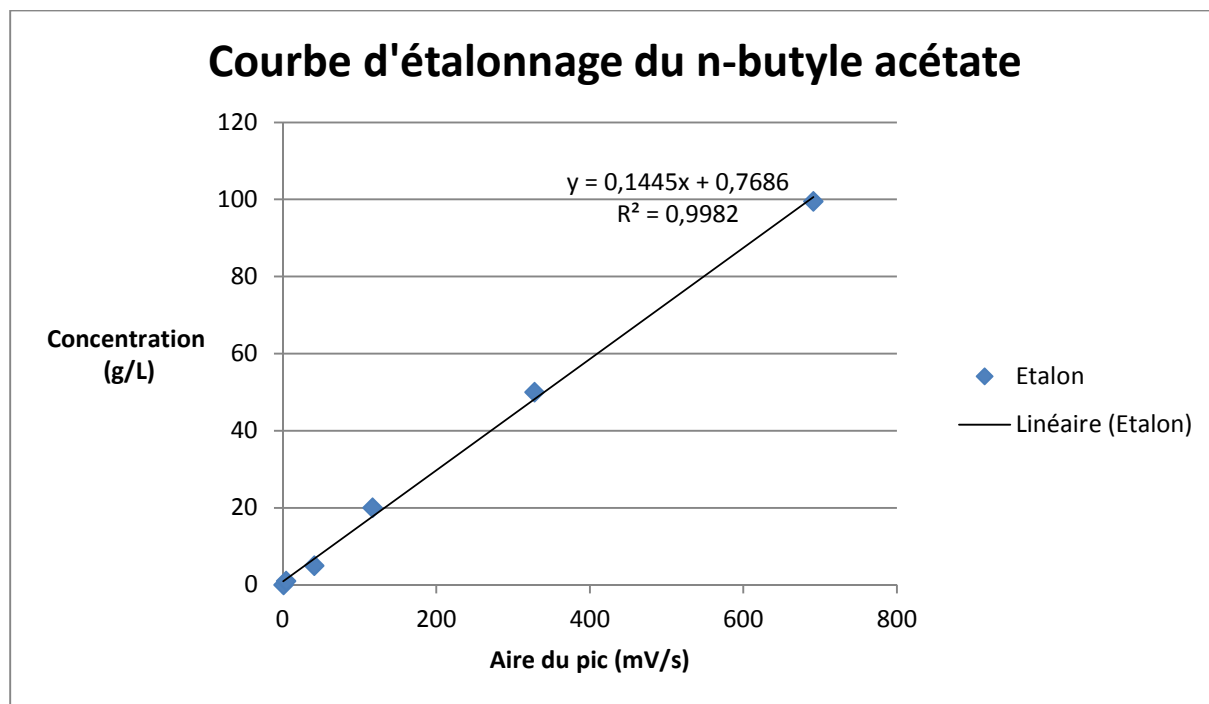


Figure 7: Gamme étalon du n-butyle acétate pour la GC

Le temps de rétention du n-butyle acétate a été observé à 7,5 min. Lors des analyses des prélèvements, un pic devrait donc apparaître à cet instant.

2.2. Analyses à la μ GC

a) Présentation de l'appareil

La μ GC fonctionne sur le même principe que la GC-FID. Cependant, tous ses composants sont miniaturisés, et son système de détection est un système TCD (Thermal Conductance Detector).

Les chromatogrammes obtenus (Figure 8) permettent eux aussi de déterminer la concentration du gaz analysé à l'aide d'un étalonnage.

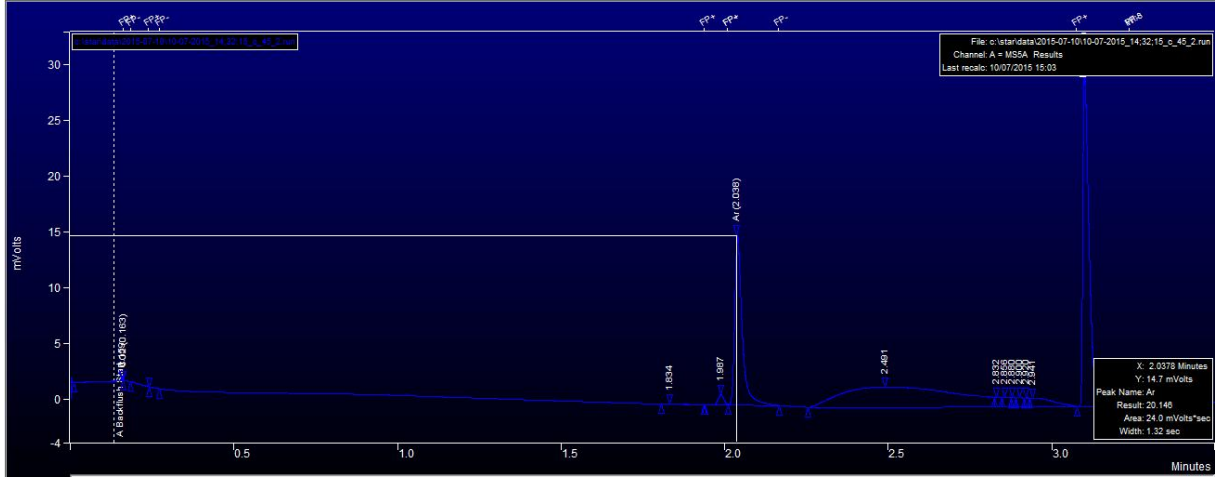


Figure 8: Exemple d'un chromatogramme permettant de déterminer la concentration des gaz

b) Choix de la méthode et étalonnage

Sur la μ GC, chaque analyse est spécifique selon ce que l'on souhaite observer. Ici, les gaz recherchés sont l'argon, le dioxygène, le diazote et le dioxyde de carbone. Sur un chromatogramme, les pics de l'argon et du dioxygène apparaissent souvent confondus. Il a donc fallu déterminer une méthode afin de bien séparer ces deux pics.

Choix du temps de stabilisation :

Une batterie de tests (Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12) a été réalisée en prenant 5 s, 10 s et 15 s de temps de stabilisation.

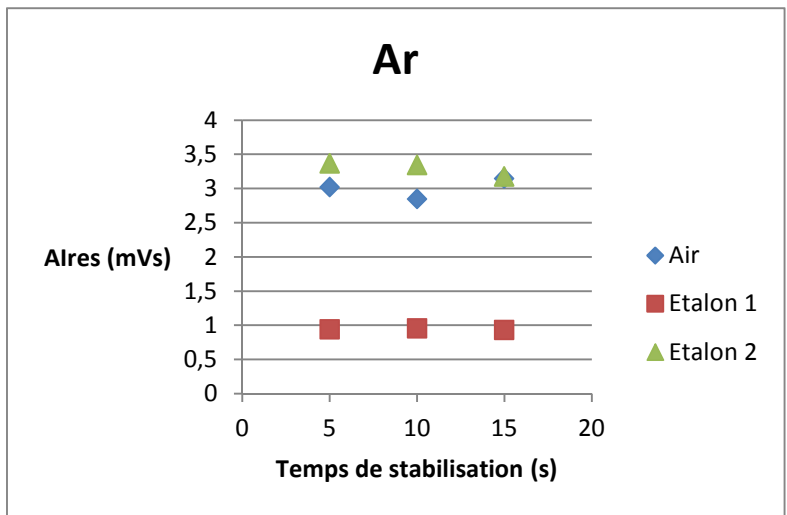


Figure 9: Réponse de l'argon en fonction des différents temps de stabilisation

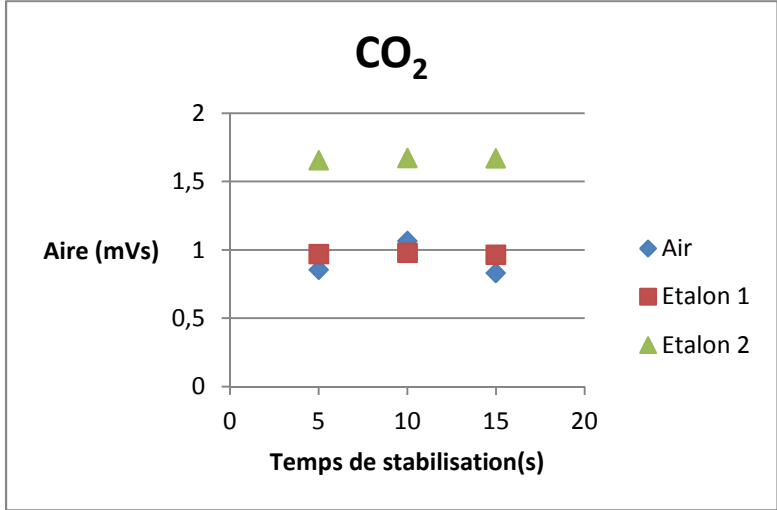


Figure 10: Réponse du CO₂ en fonction des différents temps de stabilisation

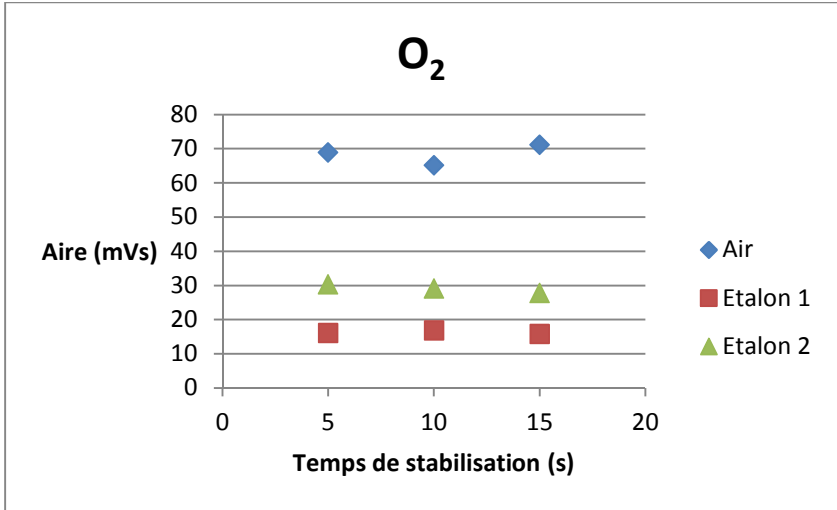


Figure 11: Réponse de l'O₂ en fonction des différents temps de stabilisation

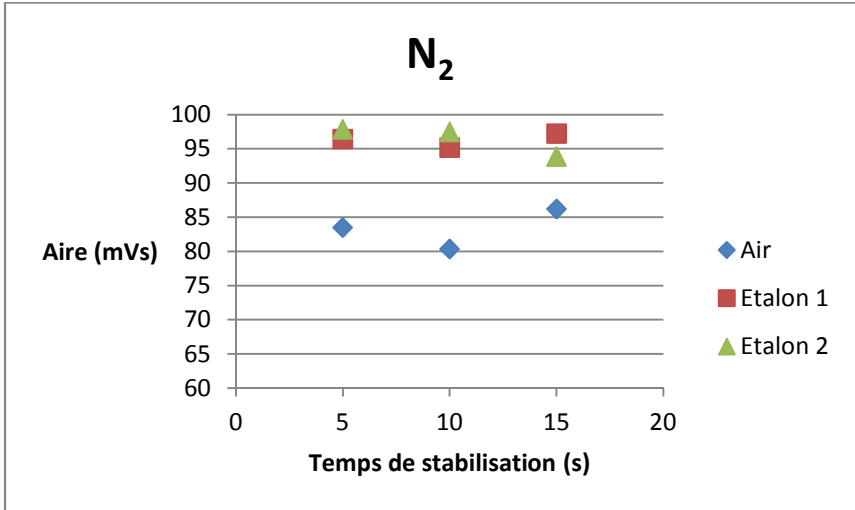


Figure 12: Réponse du diazote en fonction des différents temps de stabilisation

Les temps de stabilisation affectent peu les réponses des différents gaz. Le temps retenu a été de 10 s.

Choix du temps d'échantillonnage (*sample time*) :

Une batterie de tests a été réalisée. Tout d'abord en prenant comme temps d'échantillonnage 15 s. Mais avec ce temps le pic d'argon n'apparaît pas, et les pics d'O₂ et de N₂ sont très faibles.

Il en est de même avec des temps d'échantillonnage de 17 s et de 20 s.

Le résultat retenu est un temps de 22 s, où les pics sont très convenables.

La méthode choisie consiste donc en un temps de stabilisation de 10 s et un temps d'échantillonnage de 22 s.

De plus, les températures basses permettent de bien séparer l'argon et le dioxygène, c'est pourquoi il est nécessaire de régler la température de l'injecteur à 35 °C. Cependant, l'appareil a du mal à conserver une température de 35 °C pour l'injecteur si le milieu ambiant est trop chaud. Les analyses sont donc à réaliser dans un milieu frais. L'utilisation de la cellule rajoute donc là un avantage : en permettant de ne pas analyser directement sur le terrain, on a la possibilité de placer la μ GC dans une pièce climatisée.

Etalonnage de la μ GC :

Avant toute utilisation, il est obligatoire de lancer des analyses sur la μ GC avec l'air ambiant au minimum neuf fois, afin d'assurer la répétabilité des manipulations à venir.

Une fois la stabilisation de l'appareil terminée, l'étalonnage peut débuter. Il est primordial de toujours commencer par un étalonnage avant de lancer les véritables analyses, afin de pouvoir exploiter les résultats obtenus.

Le matériel utilisé pour l'étalonnage est le suivant :

-Une cellule de prélèvement, pour étalonner de la même manière que les prélèvements sont effectués

-Une pompe à vide, afin de faire le vide dans la cellule

-5 bouteilles de gaz étalon de composition différente :

- **Etalon 1 :**

Composition	CO ₂	Ar	CH ₄	N ₂	O ₂
Concentration (ppmv)	500	1000	5000	990 000	0

- **Etalon 2 :**

Composition	CO ₂	Ar	CH ₄	N ₂	O ₂
Concentration (ppmv)	1000	10 000	1000	940 000	50 000

• **Etalon 3 :**

Composition	CO ₂	Ar	CH ₄	N ₂	O ₂
Concentration (ppmv)	15 000	50 000	100	815 000	100 000

• **Etalon 4 :**

Composition	CO ₂	Ar	CH ₄	N ₂	O ₂
Concentration (ppmv)	50 000	100 000	0	700 000	100 000

• **Etalon 5 :**

Composition	CO ₂	Ar	CH ₄	N ₂	O ₂
Concentration (ppmv)	100 000	200 000	0	500 000	200 000

Les étalons sélectionnés doivent habituellement être contenus dans la même décade que la concentration du gaz analysé.

Il est alors possible, en passant ces cinq échantillons à la µGC selon la méthode de prélèvement de gaz, de déterminer une gamme étalon pour chaque composé (Figure 13, Figure 14, Figure 15, Figure 17). Celle-ci servira à quantifier la composition du gaz prélevé dans le lysimètre dont la concentration est inconnue.

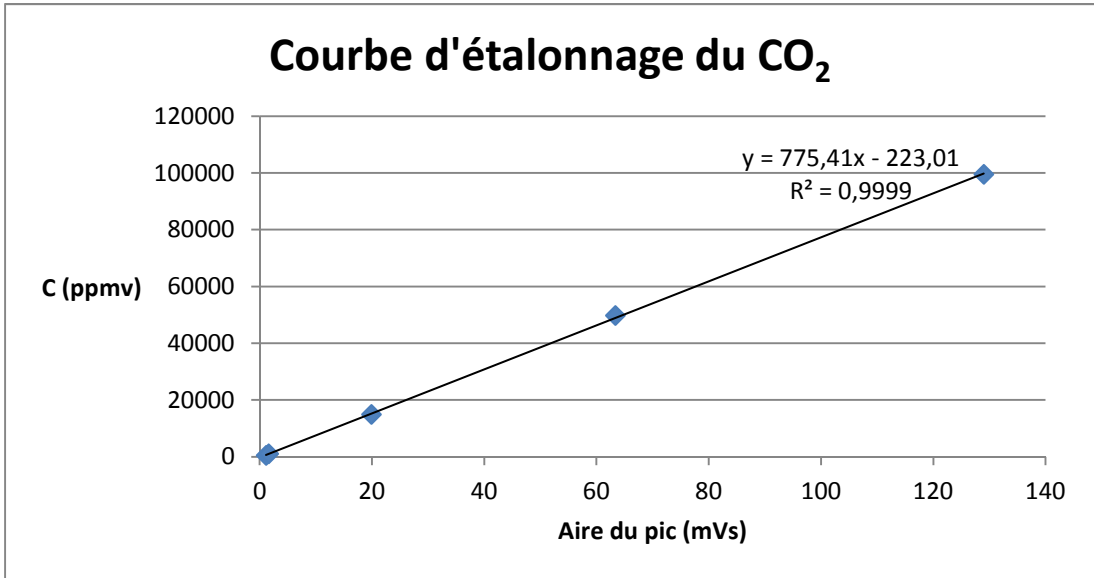


Figure 13: Gamme étalon du dioxyde de carbone pour la µGC

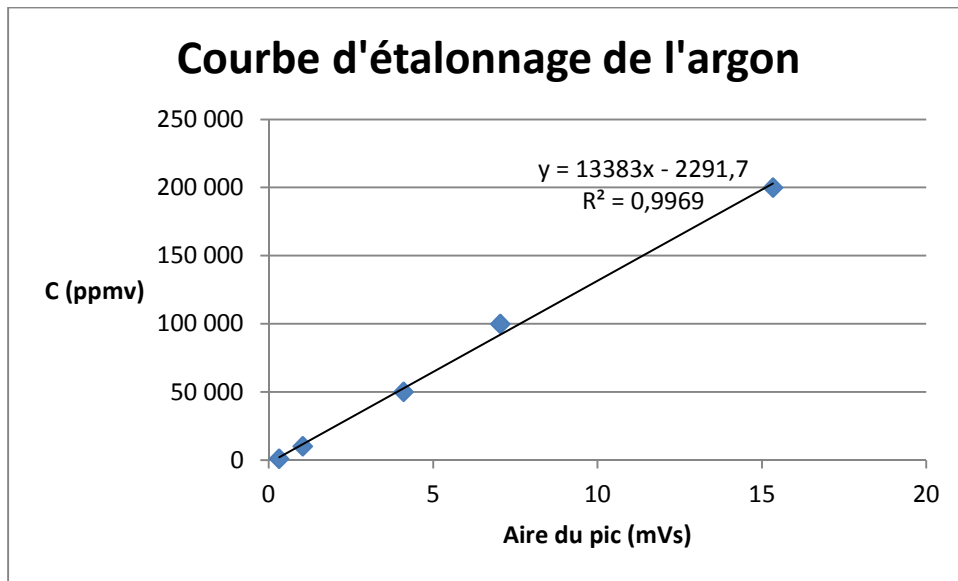


Figure 14: Gamme étalon de l'argon pour la μGC

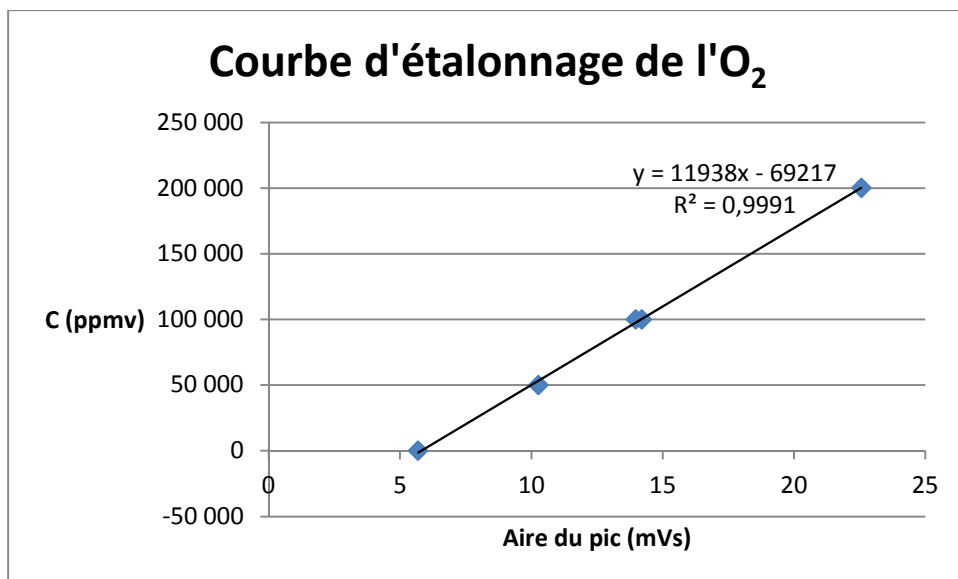


Figure 15: Gamme étalon du dioxygène pour la μGC

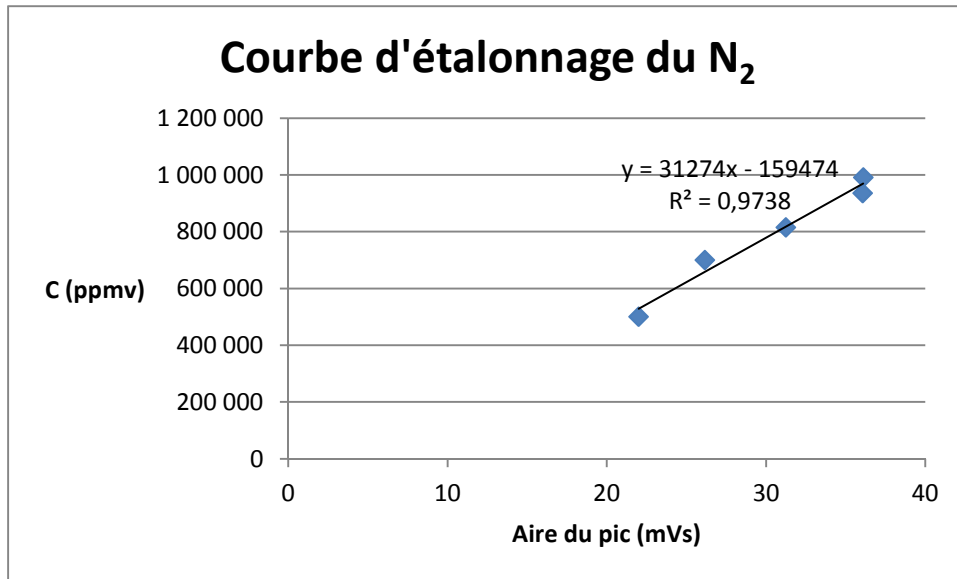


Figure 17: Gamme étalon du diazote pour la μ GC

Les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine obtenus permettent donc de déduire la quantité des différents gaz présents dans l'air du sol du lysimètre.

3. PID



Figure 16: Photo du PID

<http://www.directindustry.fr/prod/rae-systems/product-18086-61761.html>

Le PID (Photo Ionization Detector) est un appareil (Figure 16) mesurant les concentrations en COV de l'air qu'il aspire. Il possède une détection par ionisation à lampe UV (Figure 18). Il réalise des mesures instantanées mais aussi des mesures en continu, obtenues en ppm.

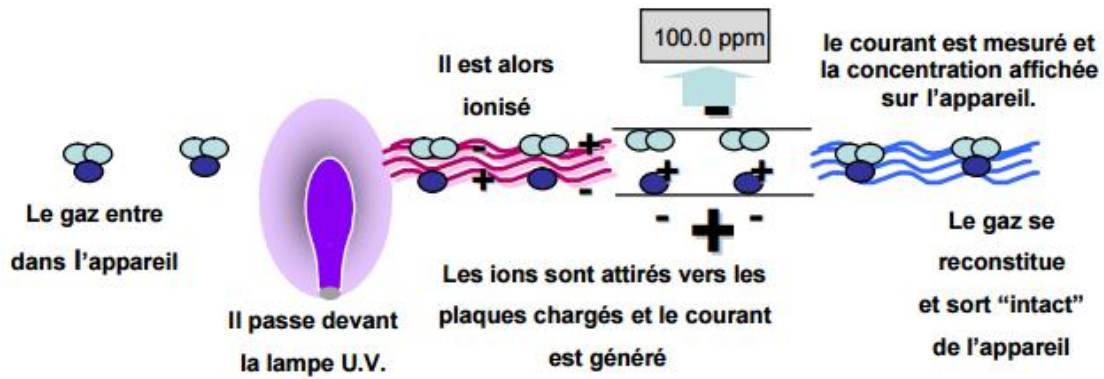


Figure 18: Principe de fonctionnement du PID

<http://formation.sdis42.fr/spiral-files/download?mode=inline&data=1418>

B) Analyses sur le lysimètre

1. Présentation du système

Dans le champ expérimental de l'ENSEGID, un trou a été creusé dans le sol, dans lequel a été introduit un bac rempli d'eau. Une couche de solvant est déposée par-dessus l'eau. Tout en recouvrant le bac de couches de terre, du matériel de mesure a été installé à différents horizons, entre 160 cm de profondeur et 20 cm de profondeur (Figure 20). Un « trou d'homme » a été creusé à côté du bac pour accéder aux différents équipements installés.

Le solvant choisi est le n-butyle acétate, car il présente une faible toxicité. C'est un liquide incolore, volatil et à l'odeur fruitée, utilisé dans de nombreux domaines (cosmétiques, industrie alimentaire, industrie pharmaceutique...). Ses propriétés physiques sont les suivantes (Figure 19) :

Masse molaire	116,16
Point de fusion	-77 à -78 °C
Point d'ébullition	125 - 127 °C
Densité	0,879 - 0,881
Densité de vapeur	4,0
Pression de vapeur	1,2kPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	420 - 425 °C

Figure 19: Propriétés physiques du n-butyle acétate

inrs.fr/ft31

Le système est soumis aux aléas climatiques (pluie, variation de température...), les paramètres tels que la teneur en eau du sol, l'épaisseur du flottant, le niveau piézométrique sont aussi suivis. Le but est de mettre en corrélation la présence du

solvant dans le sol avec les conditions hydrologiques du milieu. Pour ce faire, des données pluviométriques sont aussi récupérées en parallèle avec un pluviomètre.

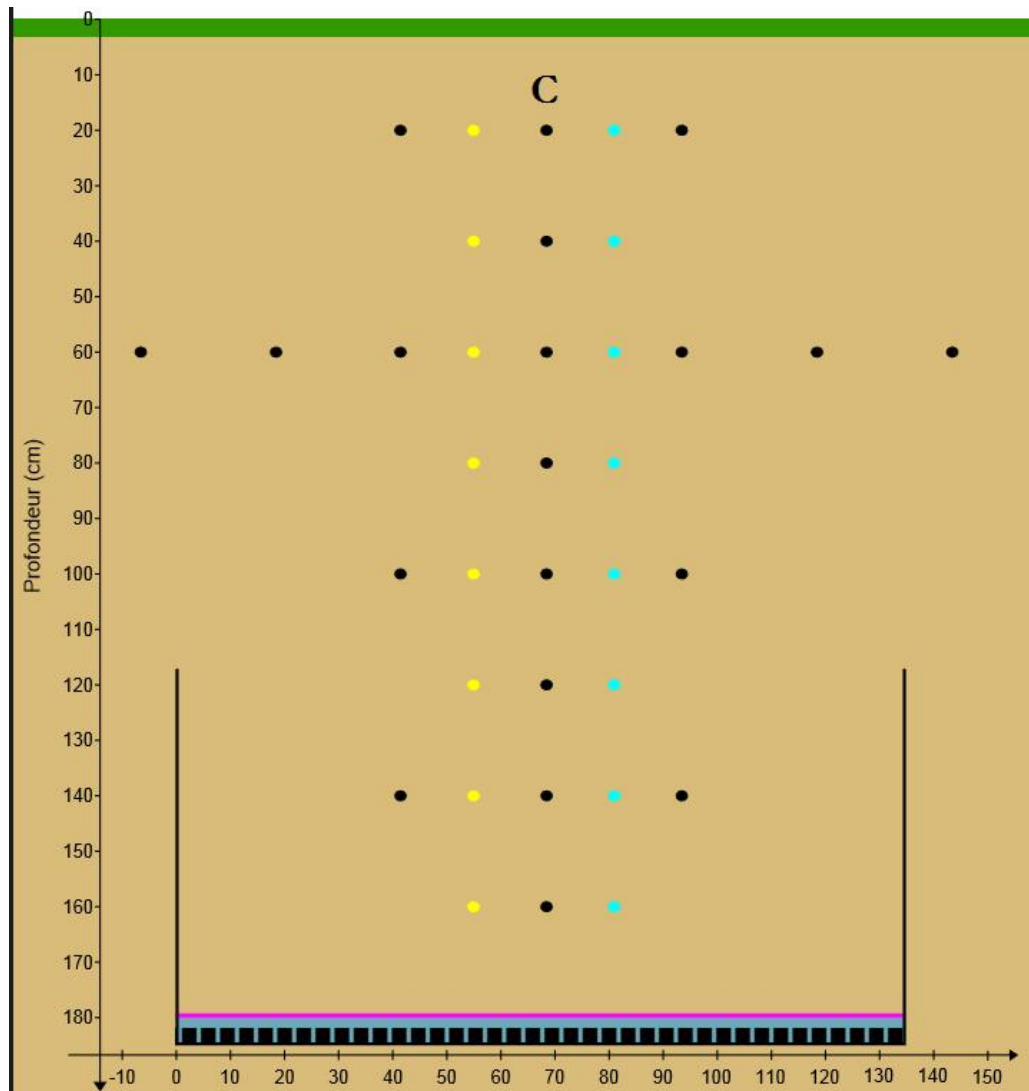


Figure 20: Schéma de l'installation du lysimètre

Sur ce schéma, la couche bleue dans le bac représente la couche d'eau, la rose la couche de solvant. Les points bleus symbolisent les sondes WatchDog. Les jaunes représentent les thermocouples. Enfin, les points noirs figurent les sondes à gaz.

2. Sondes à gaz

28 sondes à gaz (Figure 21) sont installées dans le système. Celles-ci permettent de prélever l'air du sol. Elles sont installées selon 5 profils : B, C, D, G et H. Les profils B, D, G et H sont constitués de 4 sondes espacées de 40 cm chacune, allant de 40 cm à 140 cm de profondeur. Le profil C (Figure 20) est composé lui de 8 sondes, commençant à 20 cm de profondeur et allant jusqu'à 160 cm de profondeur, avec un pas de 20 cm. Cependant, la sonde la plus basse, à 160 cm de profondeur est défectueuse : on ne

l'utilisera pas pour faire les prélèvements de gaz. De plus, 4 sondes sont ajoutées à l'horizon de 60 cm de profondeur, afin de couvrir horizontalement tout un niveau.



Figure 21: Sondes à gaz

3. Paramètres hydrologiques

Dans le sol, la présence d'eau influence l'évolution d'un polluant. Différents matériels sont mis en place afin de suivre ce paramètre.

3.1. Teneur en eau du sol

La teneur en eau du sol est déterminée à l'aide de sondes WatchDog (Figure 22). Huit sondes sont installées le long d'un profil, allant de 20 cm à 160 cm de profondeur par rapport à la surface du sol avec un pas de 20 cm. Celles-ci sont reliées à un boîtier d'acquisition enregistrant toutes les cinq minutes la teneur en eau détectée par les sondes. Les données sont obtenues ultérieurement, après « décharge » du boîtier avec le logiciel SpecWare 9Pro. Celles-ci sont alors comparées avec les données pluviométriques.

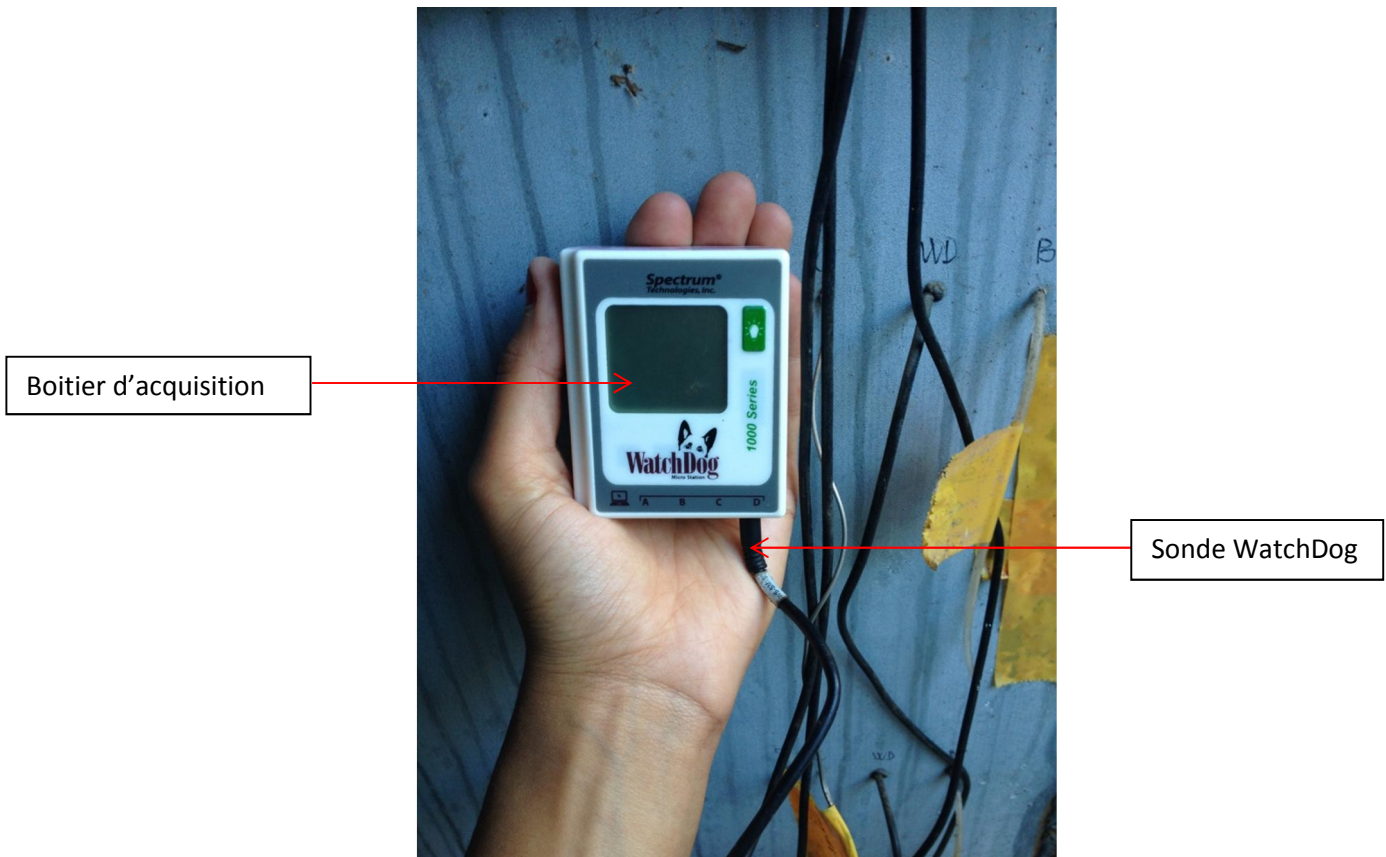


Figure 22: Sonde WatchDog et son boîtier

3.2. Flux sortants

Lors d'un évènement pluvieux, l'eau s'infiltré dans le sol. Il est alors nécessaire de contrôler le niveau d'eau du bac à l'aide d'un col de cygne, permettant de maintenir son niveau de liquide constant en évacuant le surplus. En mesurant les flux sortis quotidiennement (Figure 23), cela permet de déterminer un débit quotidien des flux sortants. Un parallèle est alors réalisé entre les données pluviométriques et les débits obtenus.



Figure 23: Col de cygne et récipient pour récupérer les flux sortants

3.3. Niveau piézométrique

Un piézomètre est installé dans le bac. Le contrôle du niveau du solvant et du niveau de l'eau dans celui-ci se fait avec une sonde à interfaces (Figure 24). Il s'agit d'une sonde à signal sonore, qui permet de détecter un niveau d'eau et un niveau d'huile. Le signal continu indique un niveau d'huile, le signal discontinu indique le niveau d'eau.



Figure 24: Sonde à interfaces

3.4. Prélèvement d'eau dans la ZNS

Des bougies poreuses (Figure 25), reliées à la zone non saturée, sont aussi installées au-dessus du bac. Le but de cette installation est de prélever l'eau de cette zone afin de l'analyser.



Figure 25: Bougie poreuse

L'eau étant absente lors des essais de prélèvements à l'intérieur des bougies poreuses, aucune analyse n'a été réalisée par la suite sur cette partie.

C) Analyses sur un site contaminé

Deux campagnes de prélèvements sont organisées le 27/07/2015 et le 24/08/2015 sur le site d'une maison contaminée en Gironde. Avant la construction de la maison, une station essence était installée sur le site. Le terrain est pollué aux hydrocarbures.

1. Localisation des prélèvements

Des piézomètres et des piézaires sont installés autour de la maison, afin de procéder à des prélèvements d'air et d'eau (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

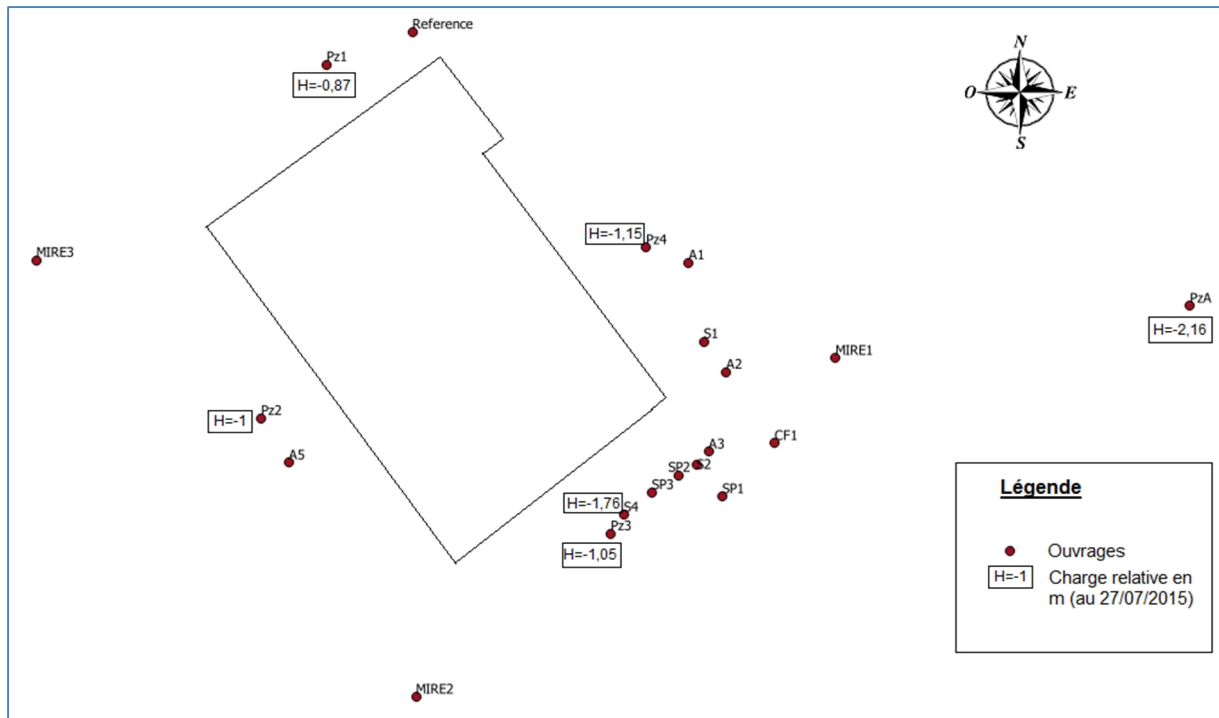


Figure 26: Localisation des différents ouvrages sur le site contaminé

La carte a été établie à l'aide de mesures de nivellement sur le terrain et des niveaux piézométriques. Les altitudes et les charges affichées sont en relatif (Figure 27).

Référence de l'ouvrage		PzA	Pz1	Pz2	Pz3	Pz4	S4
Coordonnées	x	408 630	408 597	408 600	408 610	408 611	408 610
	y	6 428 481	6 428 477	6 428 490	6 428 473	6 428 483	6 428 474
Niveau d'eau (m)	27/07/2015	2,16	1,60	1,67	1,67	1,72	2,07
	24/08/2015	1,84	1,31	1,37	1,22	1,25	1,64
Nivellement (m)		0,00	0,73	0,67	0,62	0,57	0,31
Piézométrie (m)	27/07/2015	-2,16	-0,87	-1,00	-1,05	-1,15	-1,76
	24/08/2015	-1,84	-0,58	-0,70	-0,60	-0,68	-1,33

Figure 27: Piézométrie du site contaminé

Les ouvrages localisés au DGPS sont placés dans le système Lambert 93.

2. Prélèvements d'air

Les prélèvements d'air sont réalisés sur les piézaires A1, A2 et A3, ainsi que sur chaque groupe d'aiguilles de sparging appelées Sp1, Sp2 et Sp3. Chaque groupe est constitué de 3 aiguilles de sparging, notée 1, 2 et 3 de la plus haute à la plus basse.

Les prélèvements sont réalisés à l'aide du montage sac Tedlar - cloche à vide. En plus des sacs Tedlar, deux prélèvements se font avec la cellule.

3. Prélèvements d'eau

Les prélèvements d'eau sont réalisés sur les quatre piézomètres autour de la maison, ainsi que dans le sondage S4.

4. PID

Lors de la première campagne, le PID est laissé pendant 3 jours (du 24/07/2015 au 27/07/2015) à l'intérieur de la maison pour enregistrer l'évolution des concentrations en polluant dans l'air.

Lors de la deuxième campagne, il est laissé 5 jours (du 24/07 au 28/07).

5. Chambres à flux

Trois chambres à flux sont disposées à l'extérieur de la maison (CH1, CH2 et CH3). Du charbon actif est déposé à l'intérieur de ces chambres. Celui-ci va adsorber le contaminant qui se volatilise dans l'air. De plus, deux tamis remplis de charbon actif sont installés dans deux pièces de la maison. Elles sont supposées être au-dessus de la source de pollution. Le charbon est laissé sur le site pendant un mois. Une fois ce délai écoulé, on procède à une extraction en laboratoire pour connaître la quantité de contaminant.

Les charbons actifs ne sont pas encore récupérés et les résultats de l'extraction seront présentés ultérieurement.

III. Résultats

A) Suivi du lysimètre

1. Température extérieure

A partir du 18/05, les températures de l'air atmosphérique augmentent de 15 °C à 25 °C en moyenne. Elles diminuent légèrement jusqu'à 20 °C, pour atteindre un palier entre 25 et 30 °C pendant le mois de juillet. Des pics de 40 °C sont presque atteints. Au début du mois d'août elles sont un peu plus faibles, à 20 °C, puis ensuite évoluent entre 20 °C et 35 °C, puis semblent chuter à partir du 13/08 (Figure 28).

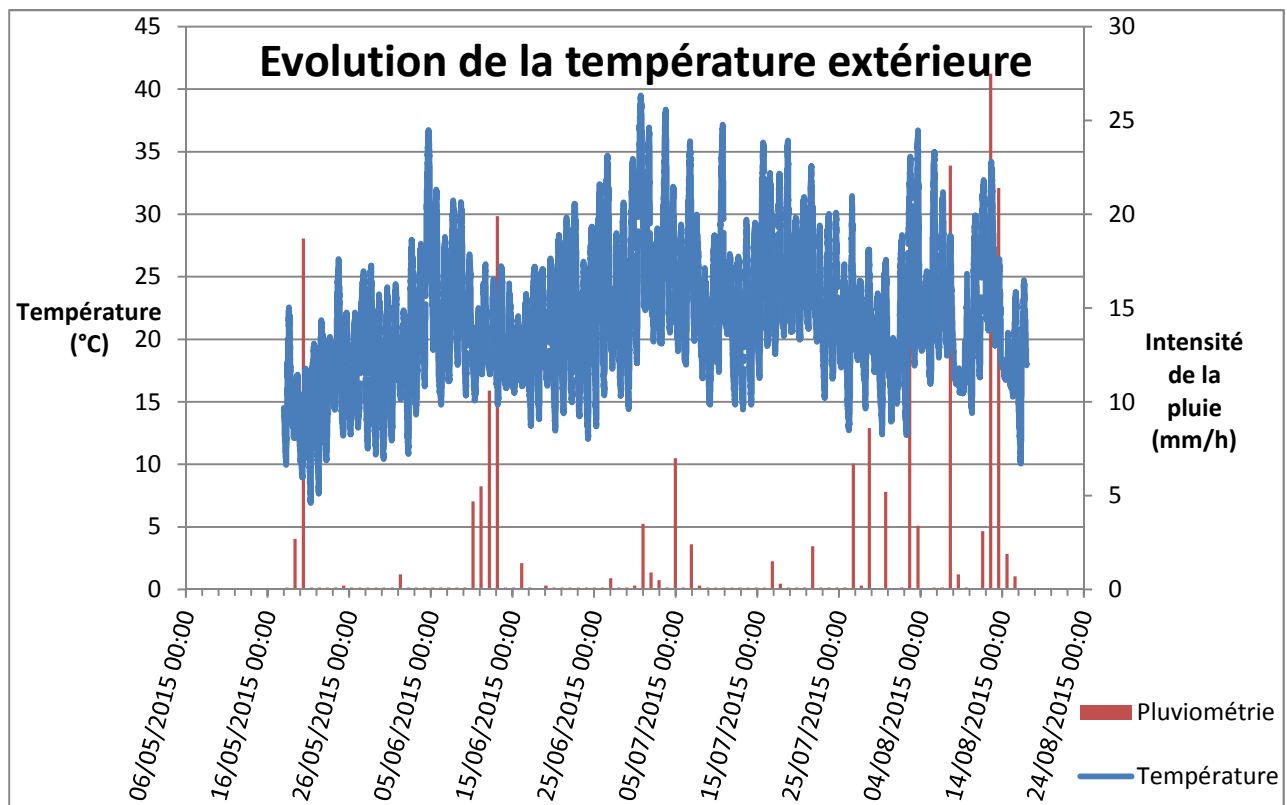


Figure 28: Evolution de la température extérieure

2. Hydrologie du lysimètre

2.1. Teneur en eau

La teneur en eau à 160 cm de profondeur (Figure 29) est beaucoup plus élevée que celle des autres profondeurs. Elle est donc présentée à part pour plus de lisibilité. Elle est comparée à la pluviométrie pour voir l'effet de celle-ci sur le sol.

Entre le 31/05 et le 20/06, cet horizon a connu de très fortes teneurs en eau (jusqu'à 75% de teneur en eau). Pourtant les jours avant il n'y a pas eu de précipitations. On peut poser l'hypothèse que le temps d'infiltration de l'eau jusqu'à ce niveau doit être élevé. S'en suit une période où la teneur en eau du sol est à 0%, mais cela peut être dû à un défaut de sonde. A partir du 16/07, les teneurs sont inférieures à 10%, tandis que les précipitations reprennent. Le sol devrait être très sec ce qui peut expliquer l'eau n'est pas atteint cet horizon.

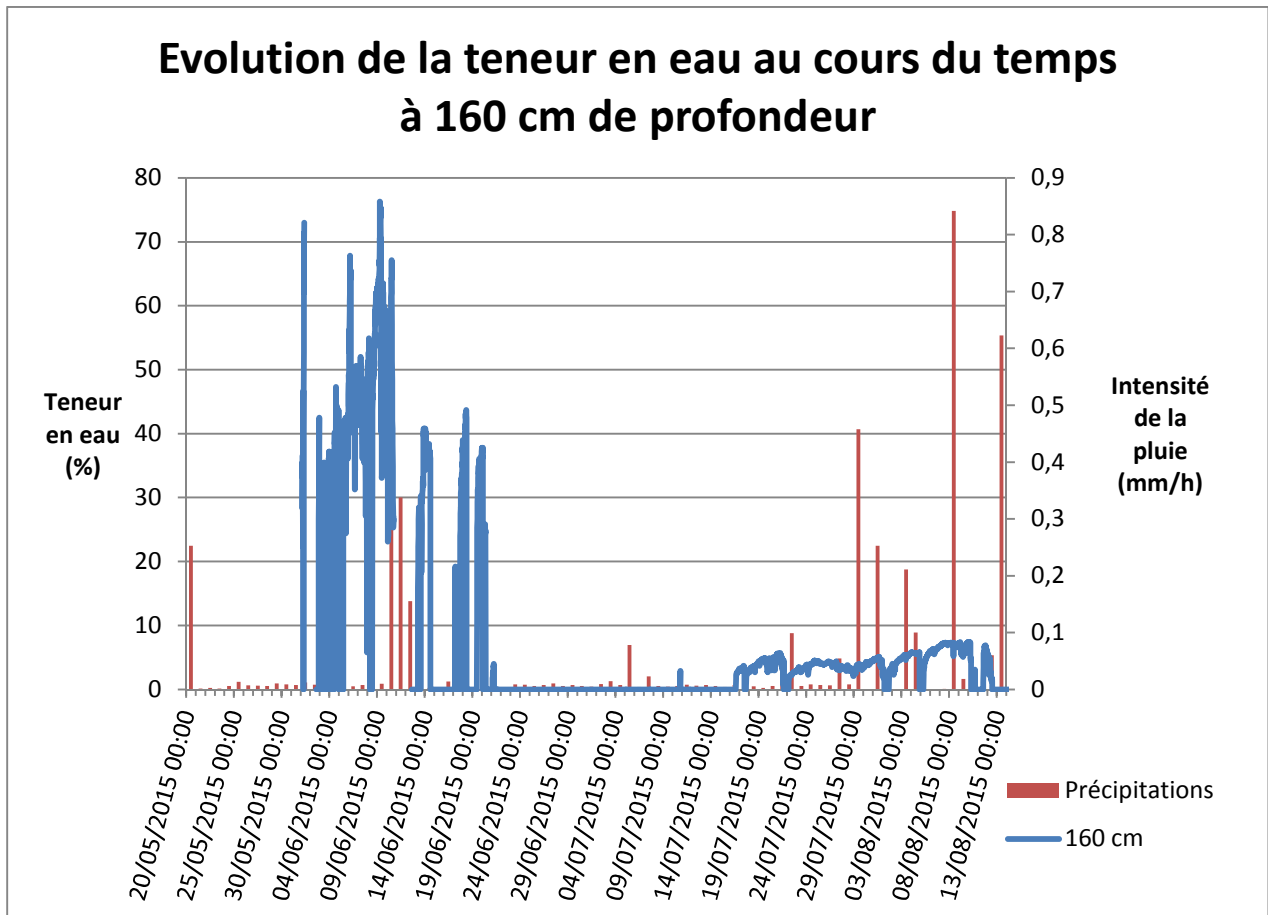


Figure 29: Evolution de la teneur en eau du sol à 160 cm de profondeur au cours du temps

Pour les autres horizons (Figure 30), les concentrations sont inférieures à 12%. Celui qui connaît le plus de changements est celui le plus proche de la surface du sol, à 20 cm de profondeur. Un pic à 6,5% apparaît suite aux pluies du 10/06, puis en suite la teneur en eau diminue jusqu'à être inférieure à 2%, en lien avec les faibles précipitations. Deux nouveaux pics de 4,4% et 11,6% apparaissent suite aux précipitations du 04/08 aux 14/08.

Les horizons à 40 cm et 60 cm de profondeur ont une teneur en eau inférieure à 2%. Elle décroît chez chacun d'eux lors de la diminution des précipitations.

A la profondeur de 80 cm, la teneur en eau décroît depuis le 06/06 : elle passe de 5% à 2%.

Les autres horizons de 100 et 120 sont assez stables et varient entre 2% et 4%.

Seul l'horizon à 140 cm de profondeur a une teneur en eau qui reste globalement plus élevée que les autres, entre 6% et 8%. Sa teneur en eau connaît une légère baisse à partir du 20/06.

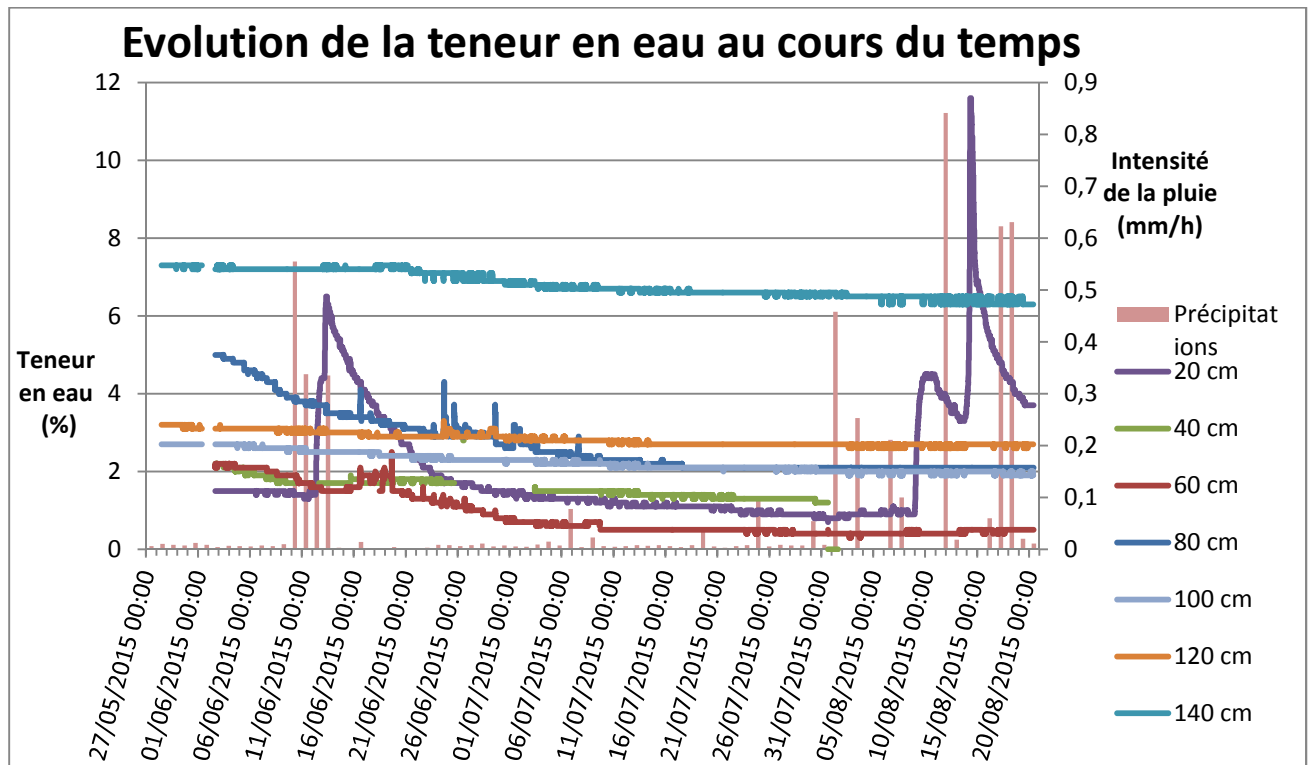


Figure 30: Evolution de la teneur en eau du sol au cours du temps à différentes profondeurs

2.2. Flux sortants

Un décalage dans le temps est présent entre les précipitations et l'eau sortant du col de cygne (Figure 31) : cela s'explique par le temps que met l'eau à s'infiltrer dans le sol pour atteindre le bac. Cela confirme aussi l'hypothèse émise dans le temps de réponse en teneur d'eau de l'horizon à 140 cm.

Le débit de sortie maximum atteint est de 0,32 mL/min le 23/06, dix jours après la fin des plus fortes précipitations.

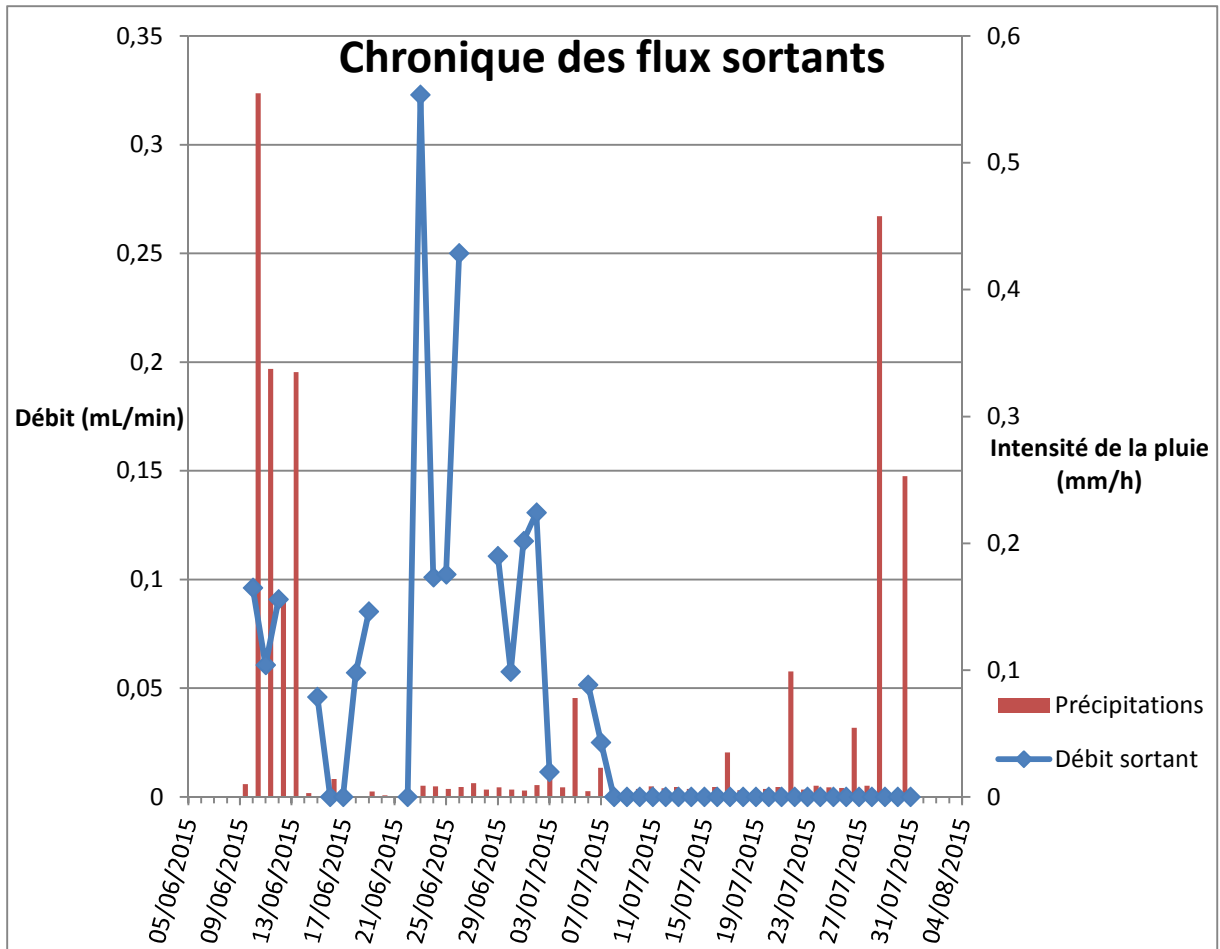


Figure 31: Chronique des flux sortants

2.3. Niveau piézométrique

Le niveau du n-butyle acétate dans le bac (Figure 32) diminue tout au long de l'expérience.

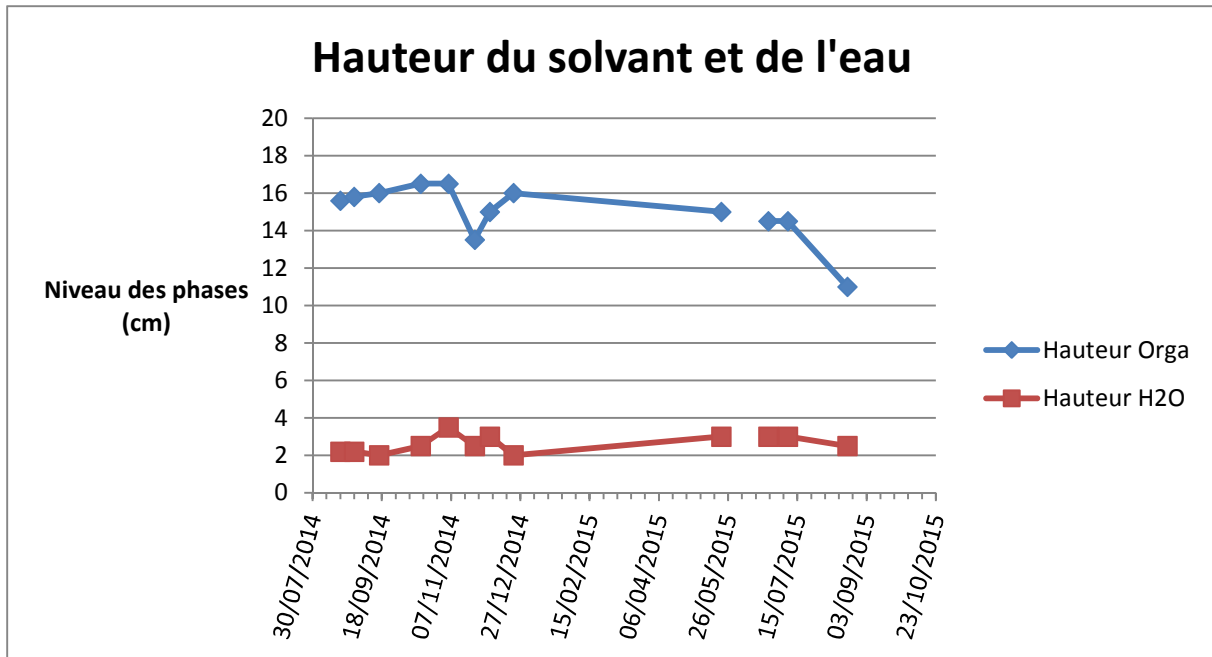


Figure 32: Hauteur du solvant et de l'eau dans le bac

3. Analyses chromatographiques avec la μ GC

Pour les résultats d'analyses suivantes, l'air du sol est prélevé à l'aide de la cellule sur les sondes à gaz du profil C, de 20 cm de profondeur à 160 cm de profondeur.

3.1. Profils de concentration de gaz

Les concentrations mesurées des gaz dans les différentes sondes à gaz permettent d'établir un profil selon la profondeur.

L'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone avec la profondeur se voit nettement sur ce profil (Figure 33). A 20 cm sous la surface, les concentrations du CO_2 sont comprises entre 2000 ppmv et 17 000 ppmv. Elles croissent avec la profondeur. Ainsi, à 140 cm de profondeur, ses valeurs sont comprises entre 35 000 ppmv et 80 000 ppmv.

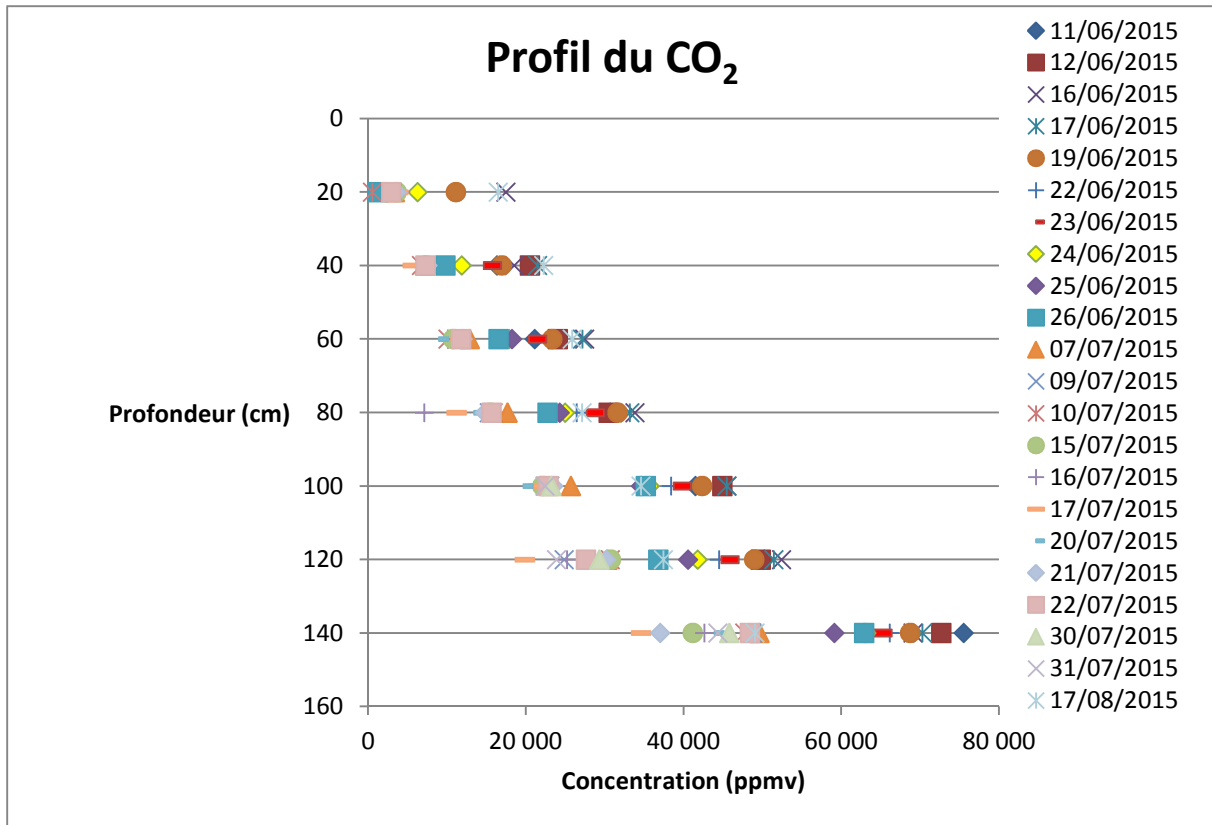


Figure 33: Evolution des concentrations en CO₂ selon la profondeur

La diminution du dioxygène avec la profondeur est quant à elle moins marquée, mais une tendance apparaît néanmoins (Figure 34). A 20 cm de profondeur, ses concentrations varient entre 150 000 ppmv et 310 000 ppmv. Au palier des 80 cm de profondeur, elles ont tendance à augmenter légèrement, pour ensuite diminuer jusqu'à 140 cm. A ce niveau, les concentrations sont comprises entre 90 000 ppmv et 300 000 ppmv.

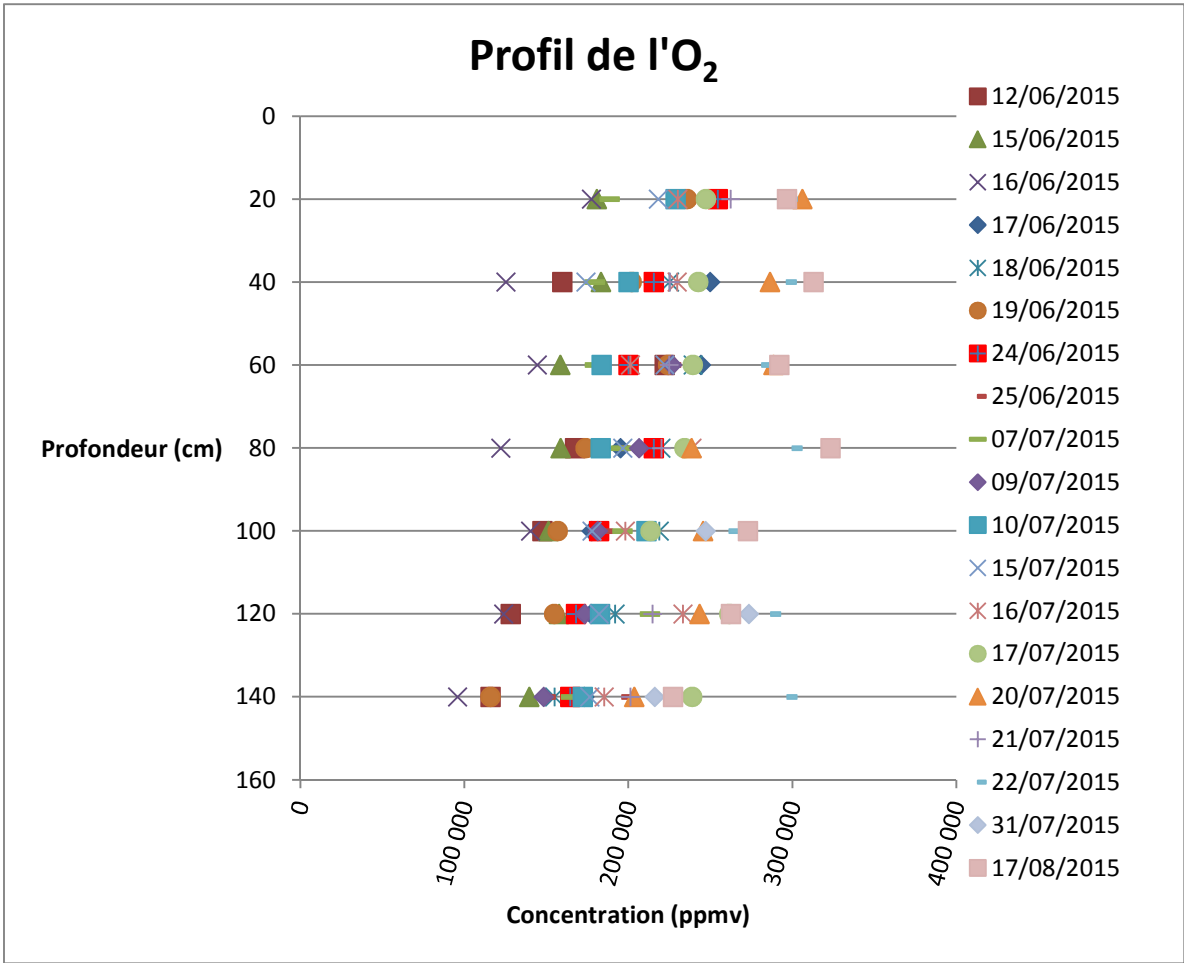


Figure 34: Evolution de la concentration en O₂ en fonction de la profondeur

L'argon (Figure 35) ne semble pas varier selon la profondeur. Cependant, sa plage de concentrations est comprise entre 6000 ppmv et 12 000 ppmv à 20 cm de profondeur et 5000 et 12 000 ppmv à 140 cm de profondeur.

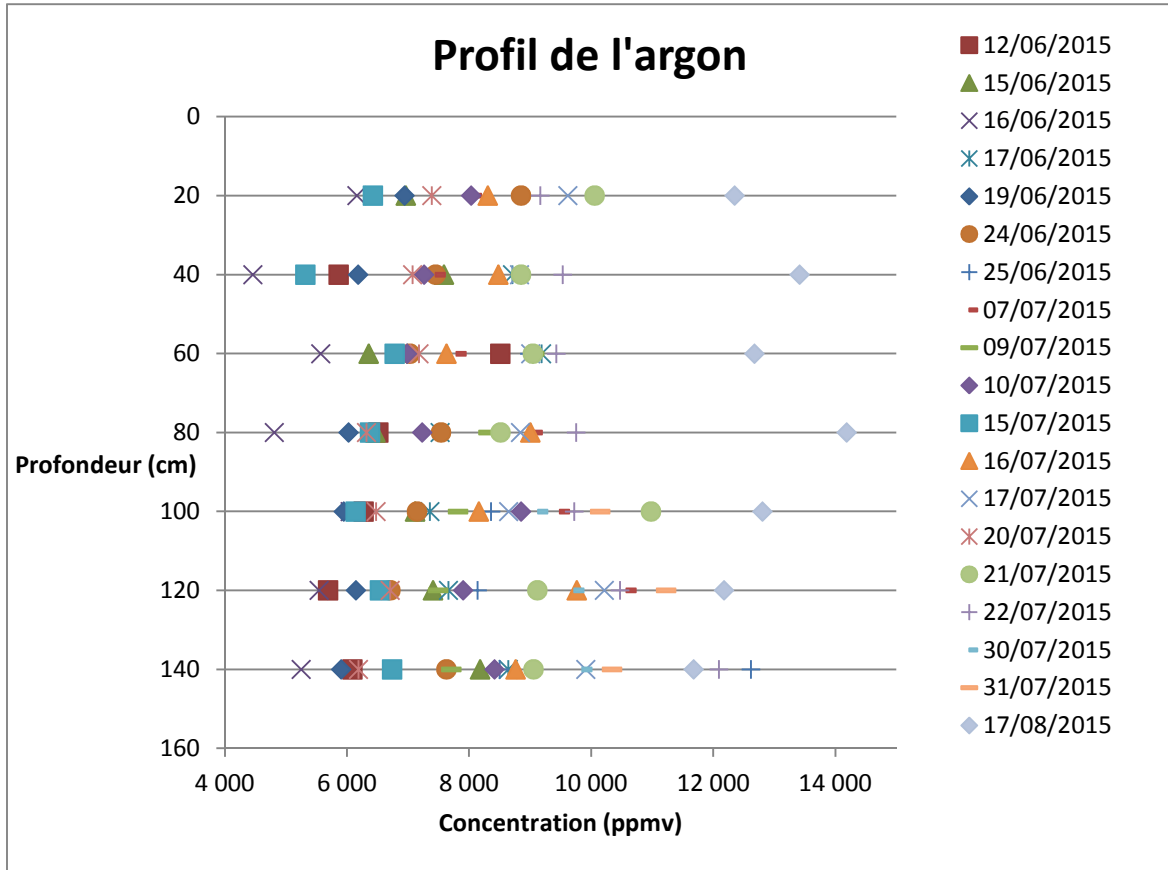


Figure 35: Evolution des concentrations en argon en fonction de la profondeur

Le diazote (Figure 36) non plus ne semble pas influencé par la profondeur. Sous 20 cm de la surface, ses concentrations sont comprises entre 650 000 et 950 000. Tandis qu'à 140cm de profondeur, elles varient entre 600 000 ppmv et 920 000 ppmv. Seulement, à 40 cm de profondeur, les concentrations diminuent légèrement par rapport au reste du profil (entre 590 000 ppmv et 860 000 ppmv si on ne tient pas compte du dernier point qui dépasse les 1000 000 ppmv).

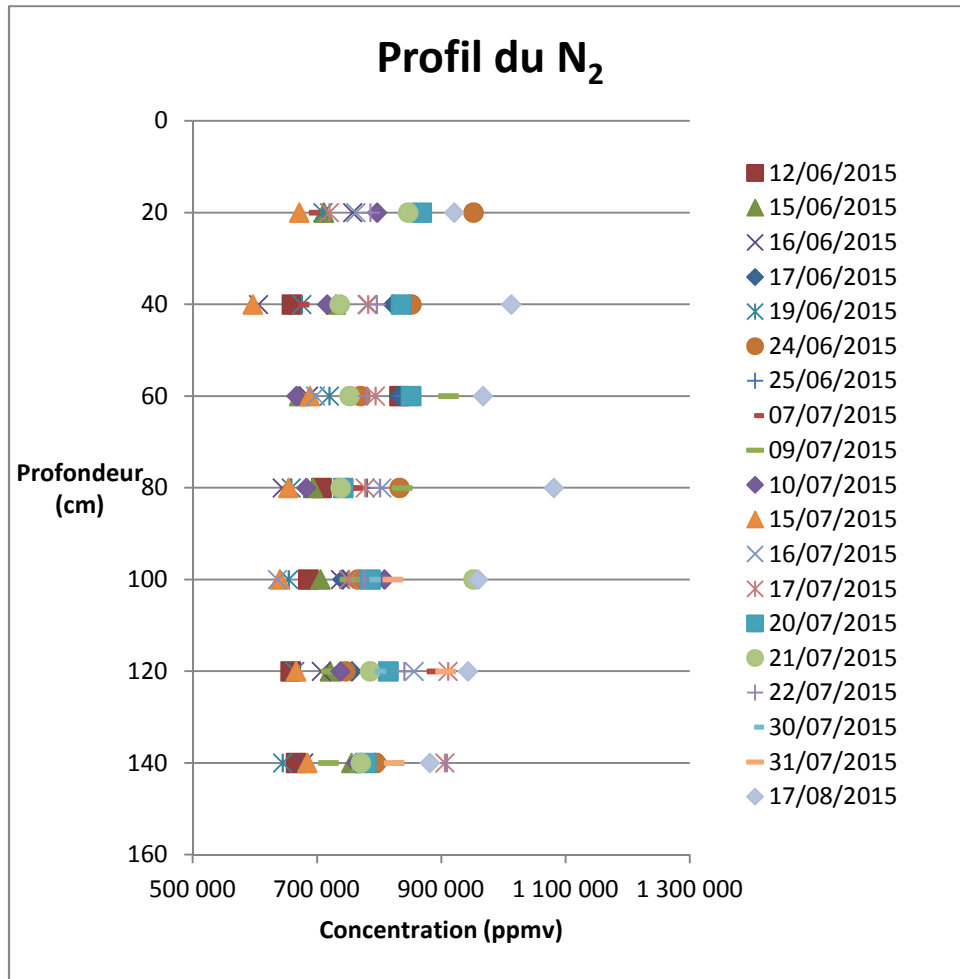


Figure 36: Evolution des concentrations du diazote en fonction de la profondeur

3.2. Evolution des gaz

a) Chroniques des concentrations pour un même gaz

Pour traduire et étudier l'évolution de chaque gaz à toutes les profondeurs, des chroniques des concentrations sont tracées, et comparées avec les précipitations afin d'en déduire s'il y a bien un impact.

Les concentrations en CO₂ (Figure 37) suivent la même évolution à toutes les profondeurs. Un pic de concentration apparaît aux alentours du 13/06-15/06 pour ensuite diminuer et se stabiliser. Un évènement important de pluie (0,55mm/h) a eu lieu le 10/06, pouvant donc expliquer ce pic. Par la suite, les précipitations diminuent jusqu'à être inférieures à 0,05 mm/h et varient peu, ce que traduit la stabilisation des concentrations. Lors des dernières valeurs, l'intensité de la pluie augmente, on peut donc faire l'hypothèse d'une légère hausse des concentrations en réponse quelques jours après.

Les concentrations les plus élevées sont situées à 140 cm de profondeur, et décroissent en fonction des paliers de profondeur. Celui de 20 cm présente ainsi les concentrations en CO₂ les plus faibles.

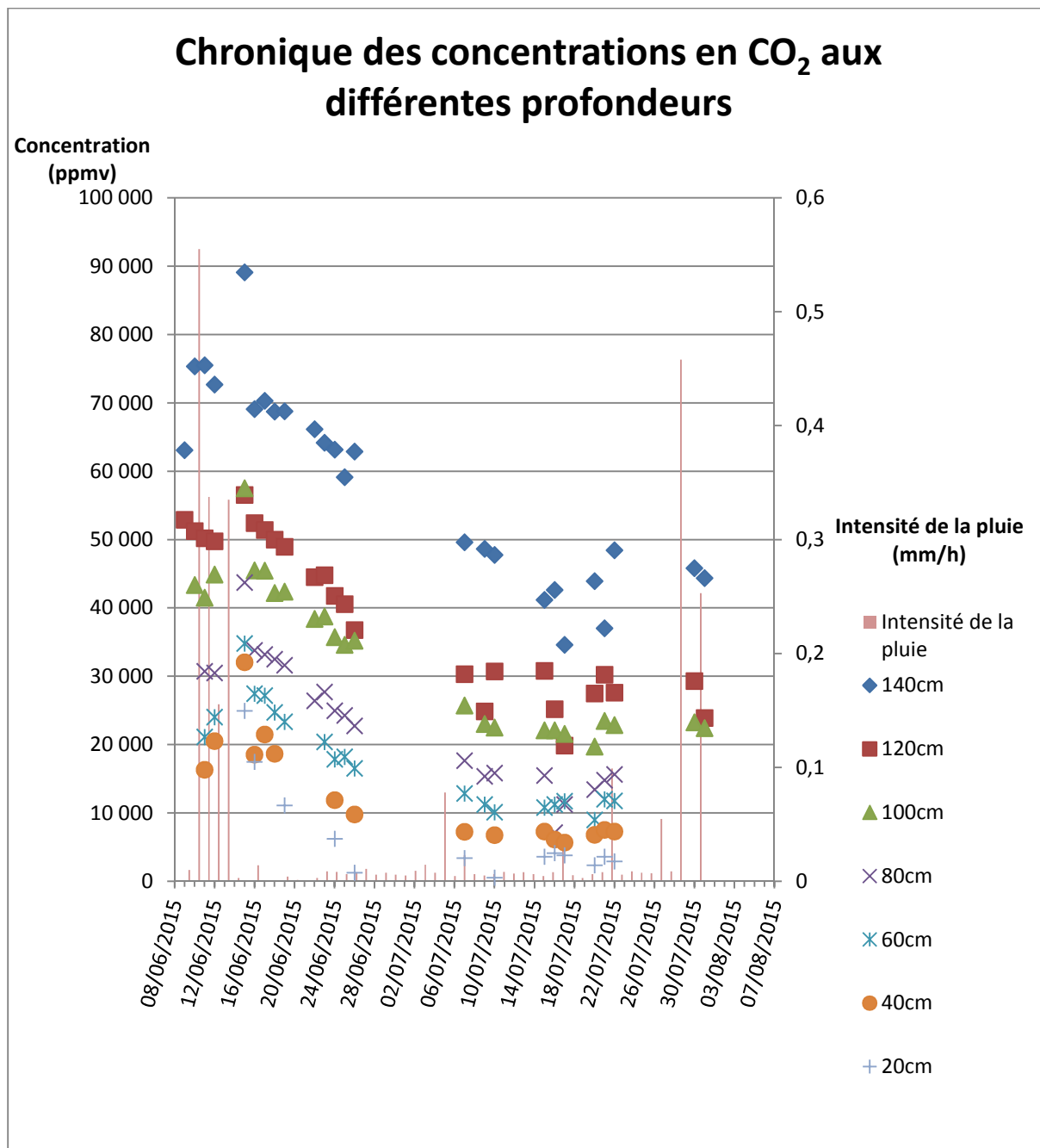


Figure 37: Evolution des concentrations en CO₂ aux différentes profondeurs

Les évolutions du dioxygène sont moins marquées que celles du CO₂, cependant une certaine dynamique ressort du graphique (Figure 38) Ainsi, à l'inverse du CO₂, les concentrations en dioxygène augmentent avec une faible pluviométrie. En effet, un jour après la plus forte intensité de pluie (0,55 mm/h) le 10/06, toutes les concentrations d'O₂ diminuent, jusqu'à ce que les précipitations soient peu importantes. A partir de ce

point, les concentrations se remettent à croître. Les précipitations du 29/07 (0,46 mm/h) sont suivies deux jours après par une nouvelle baisse des concentrations.

A l'inverse du CO₂, l'O₂ a ses concentrations les plus faibles au niveau des 140 cm de profondeur.

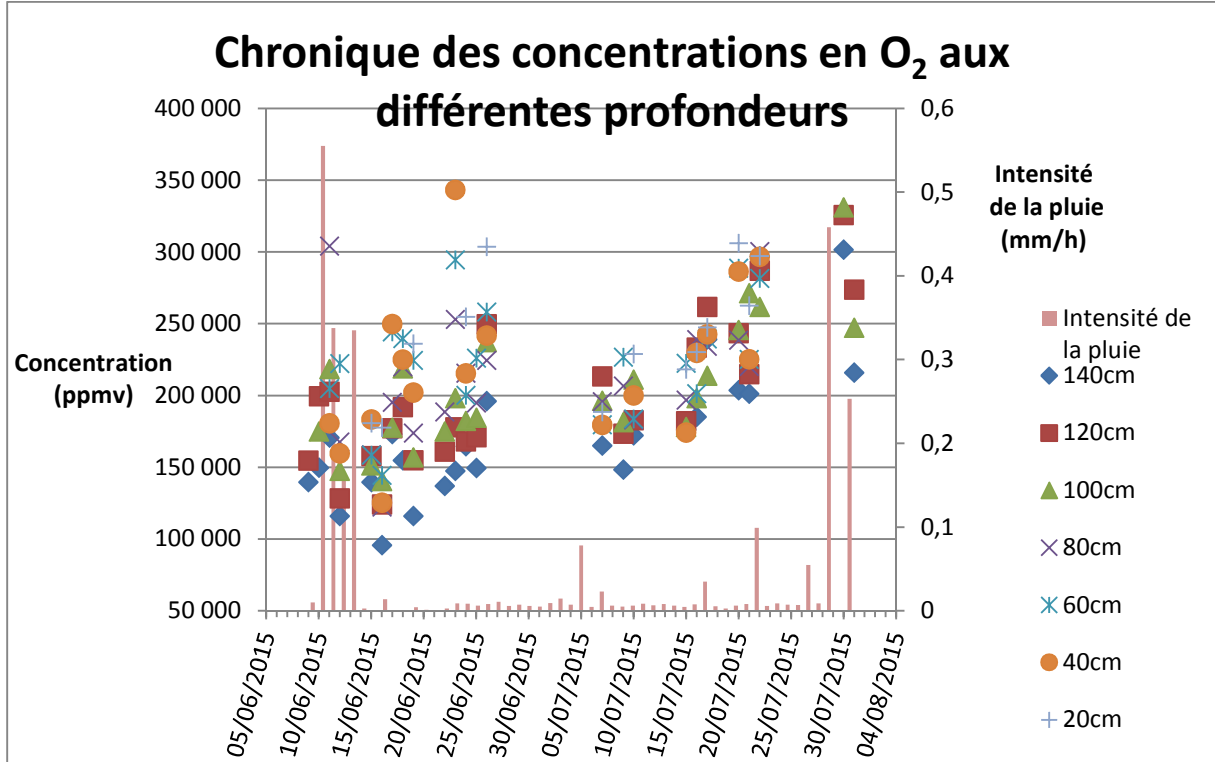


Figure 38: Evolution des concentrations en O₂ aux différentes profondeurs

A plus faible échelle, l'argon semble légèrement influencé par la présence d'eau (Figure 39). En effet, ses concentrations diminuent entre le 10/06 et le 16/06 après l'apparition de pluie. Mais le manque de données entre le 25/06 et le 06/07 ne permettent pas d'établir des conclusions avec certitude.

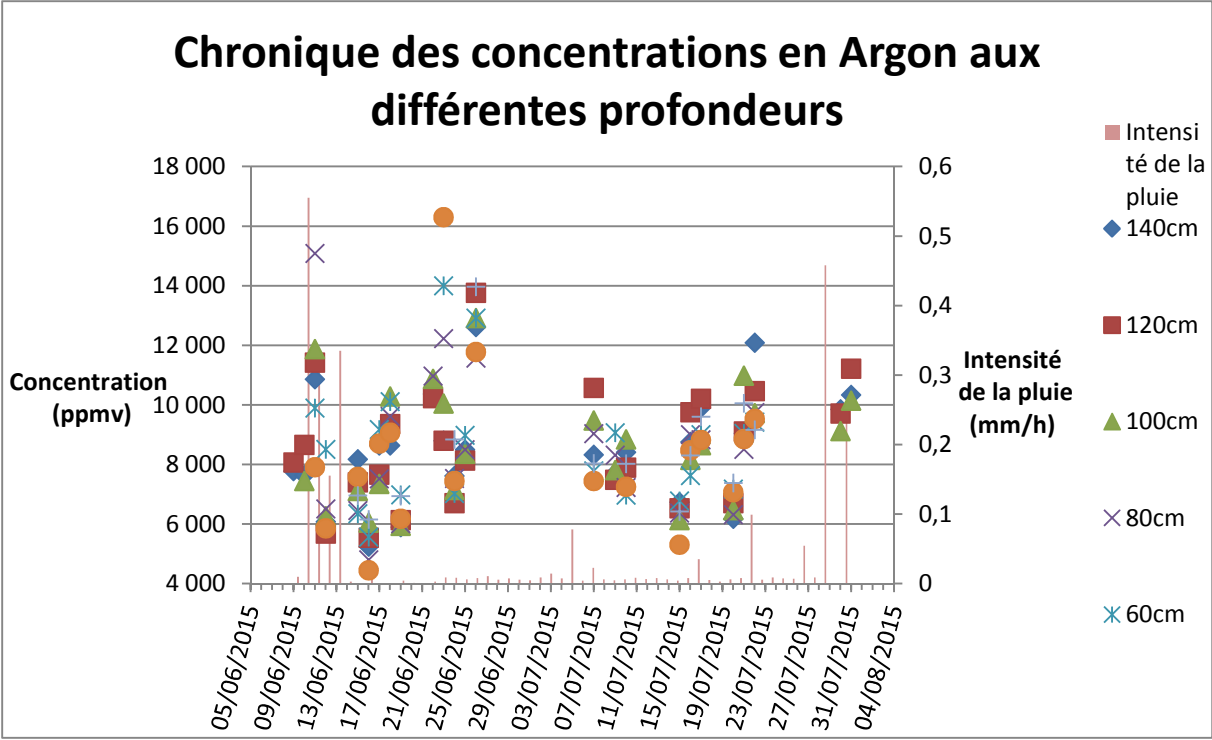


Figure 39: Evolution des concentrations en argon aux différentes profondeurs

L'évolution de l'azote ne semble pas être perturbée par les variations de pluviométries et donc de la présence d'eau dans le sol (Figure 40). Ses concentrations oscillent entre 600 000 ppmv et 1 000 000 ppmv.

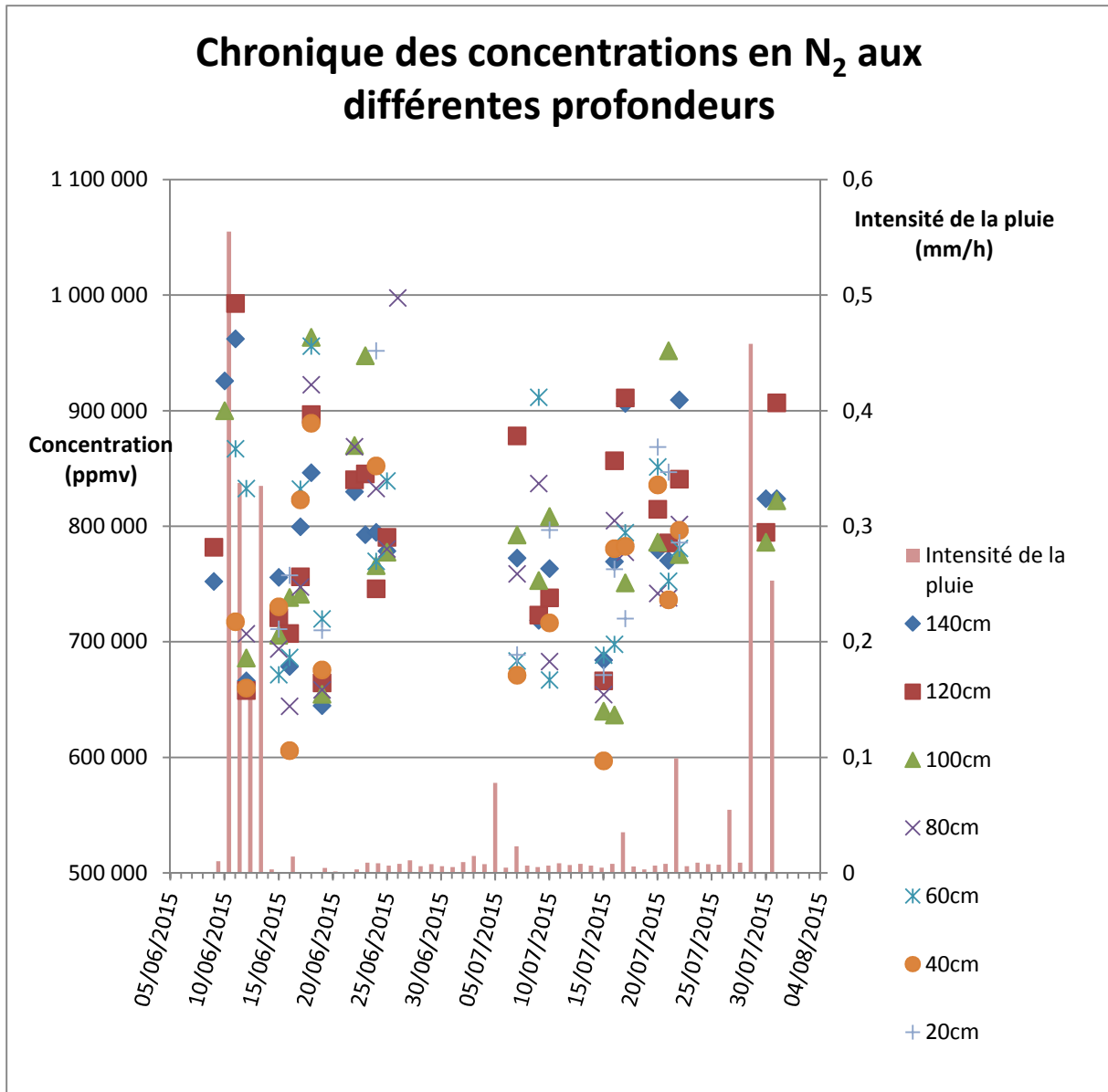


Figure 40: Evolution des concentrations en N₂ aux différentes profondeurs

b) Chroniques des concentrations pour une même profondeur

Afin de comparer les évolutions des concentrations aux différentes profondeurs, les graphes ci-après (Figure 41, Figure 42, Figure 43, Figure 44, Figure 45, Figure 46, Figure 47) sont tracés.

Plus l'on s'approche de la surface, plus l'influence des précipitations se fait sentir pour l'O₂ et le CO₂ : par exemple pour le CO₂, son pic de concentration identifié précédemment n'est bien observable qu'à partir de 80cm de profondeur.

Les concentrations d'argon sont assez stables, elles évoluent autour de 10 000 ppmv tout au long des prélèvements.

Les concentrations du diazote sont tout à fait stables pendant la période des prélèvements, et oscillent autour de 800 000 ppmv.

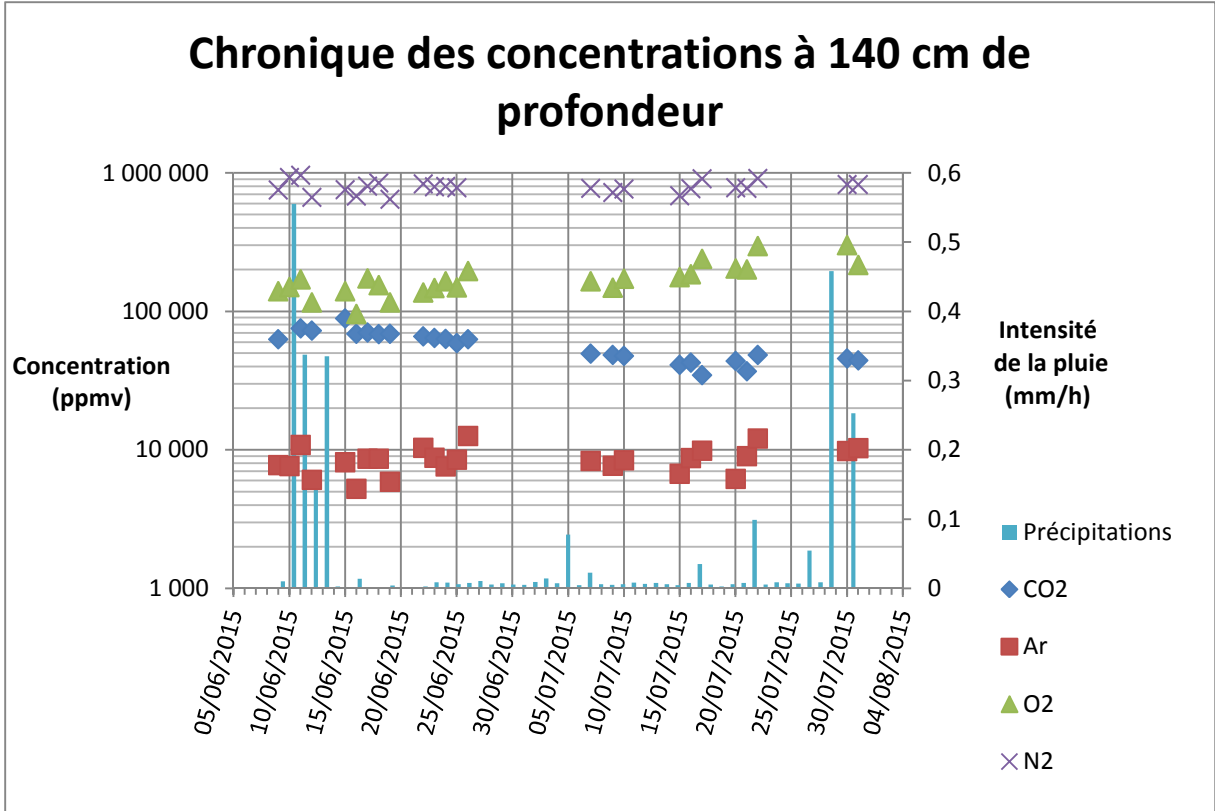


Figure 41: Evolution des concentrations des différents gaz à 140cm de profondeur

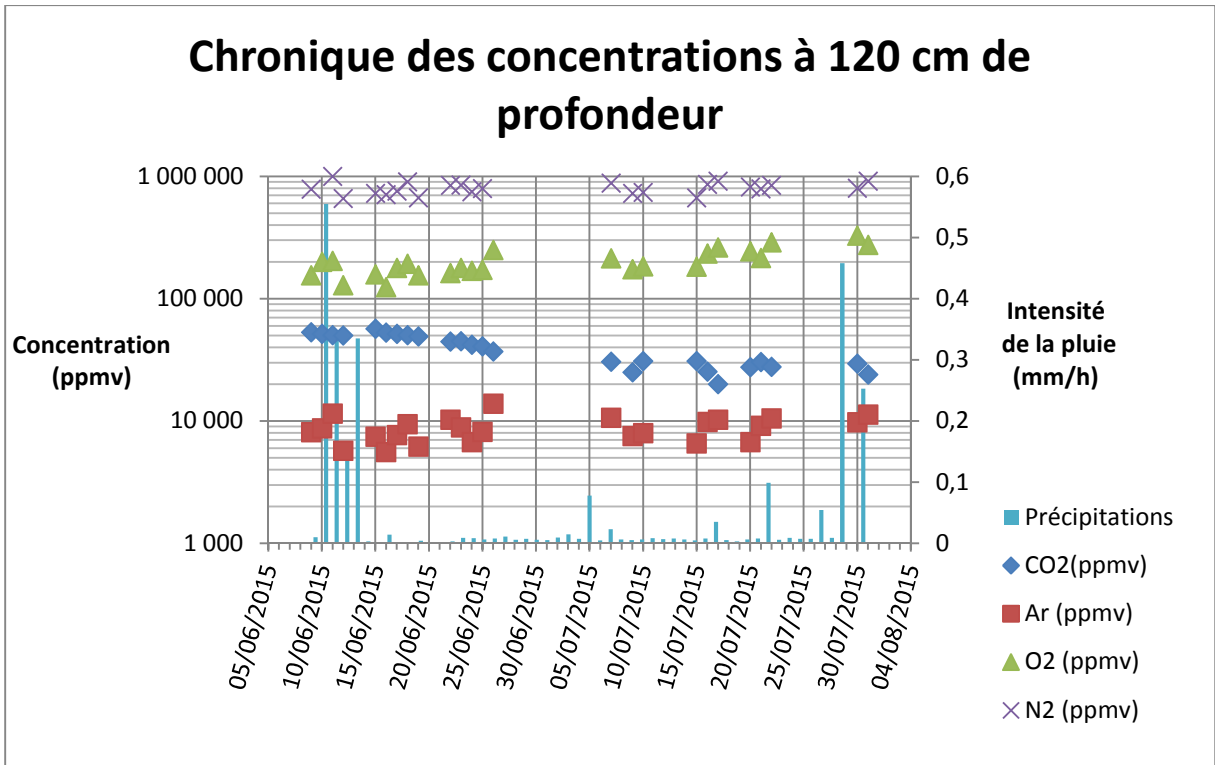


Figure 42: Evolution des concentrations des différents gaz à 120cm de profondeur

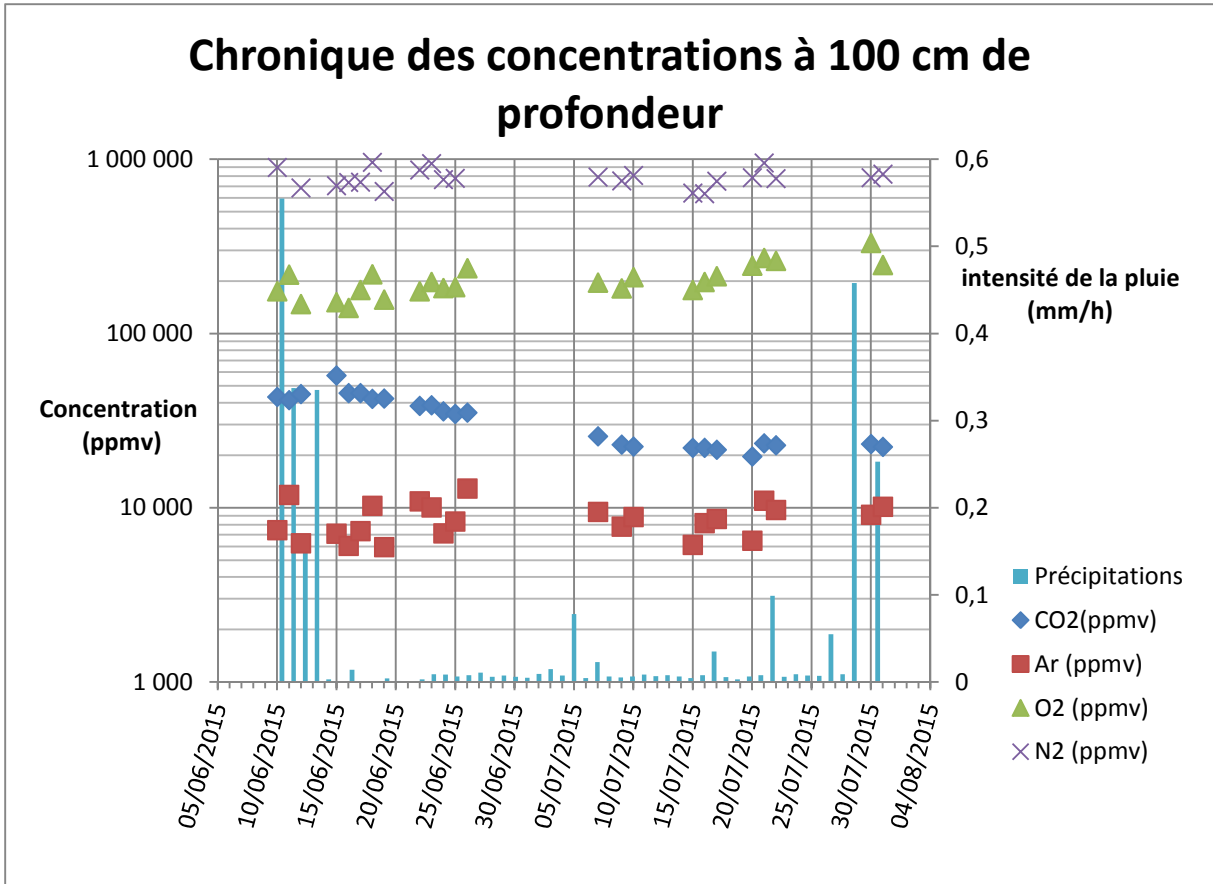


Figure 43: Evolution des concentrations des différents gaz à 100cm de profondeur

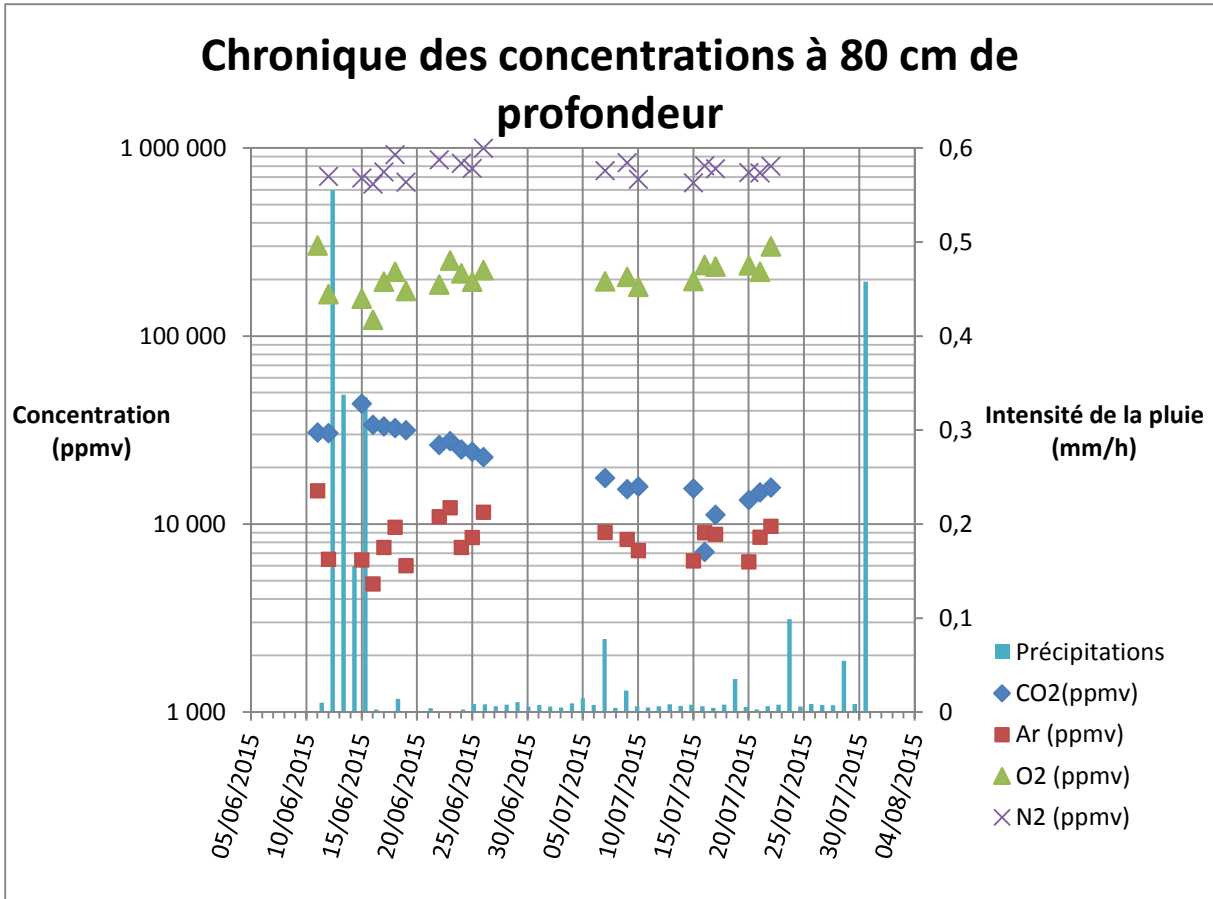


Figure 44: Evolution des concentrations des différents gaz à 80cm de profondeur

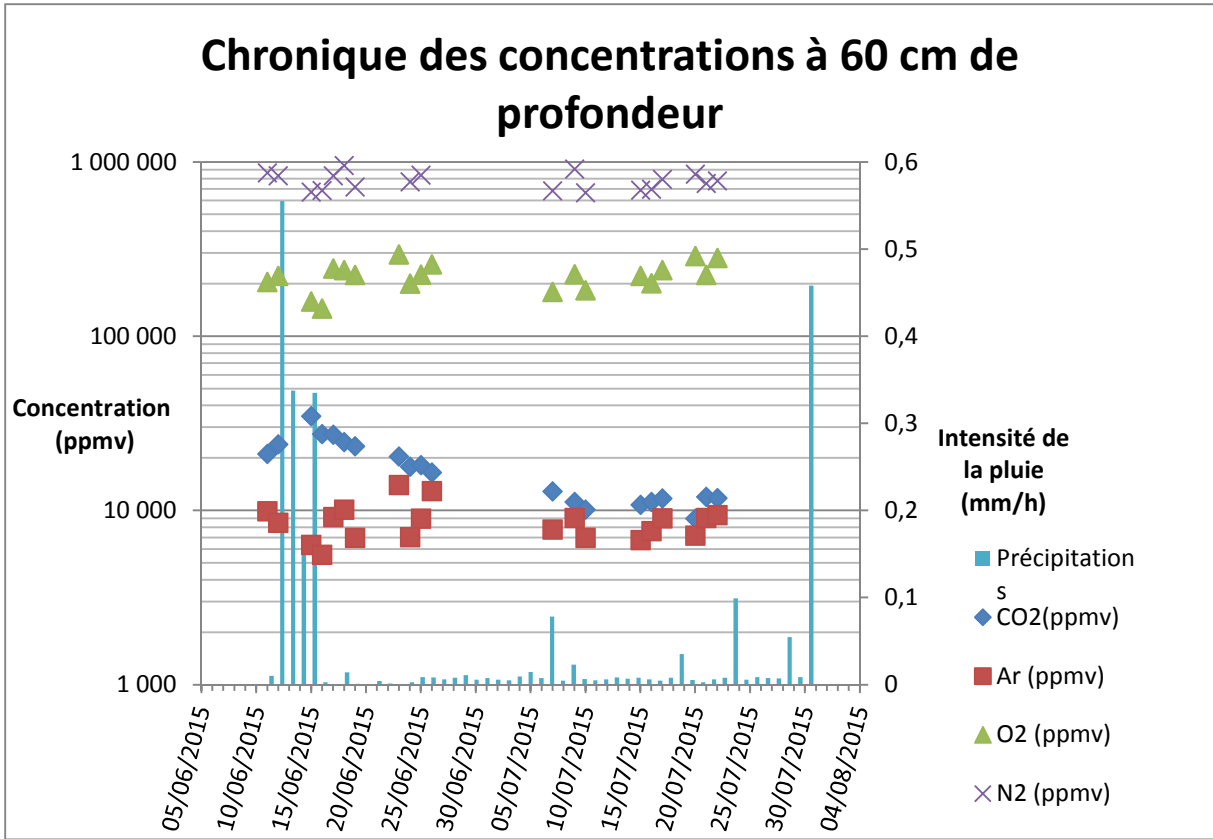


Figure 45: Evolution des concentrations des différents gaz à 60cm de profondeur

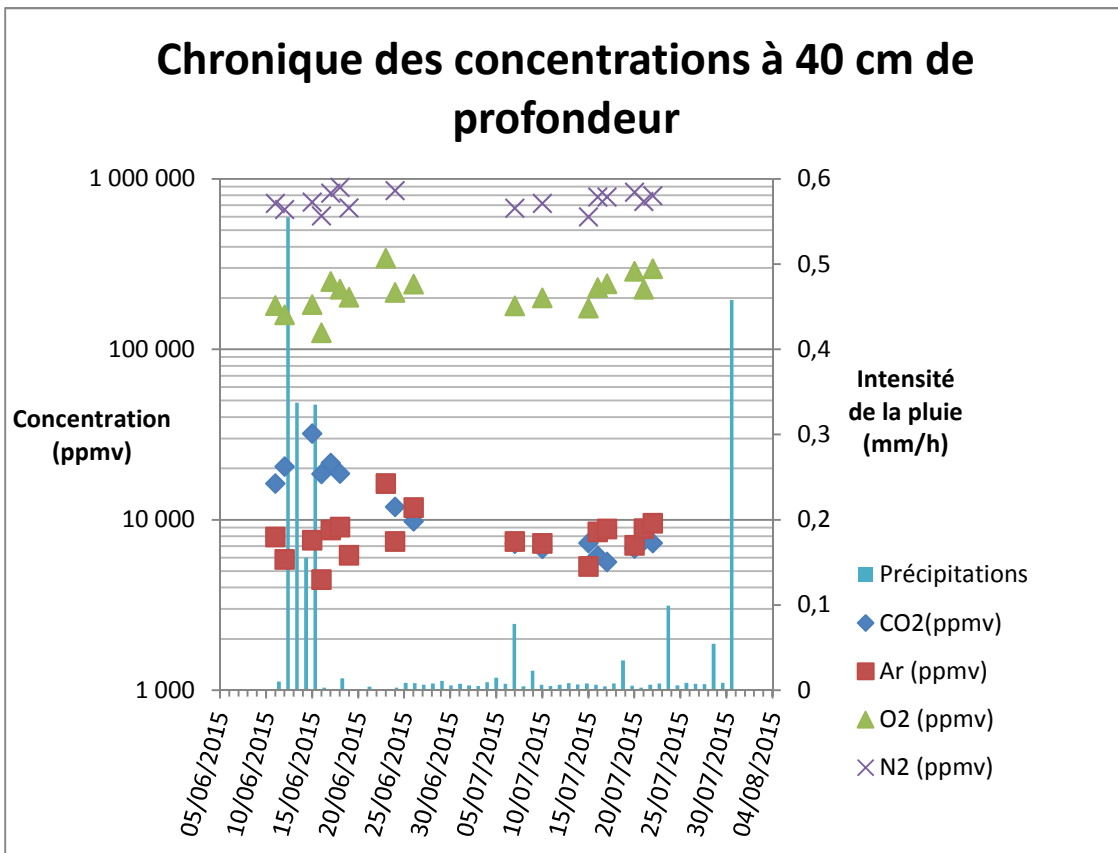


Figure 46: Evolution des concentrations en différents gaz à 40cm de profondeur

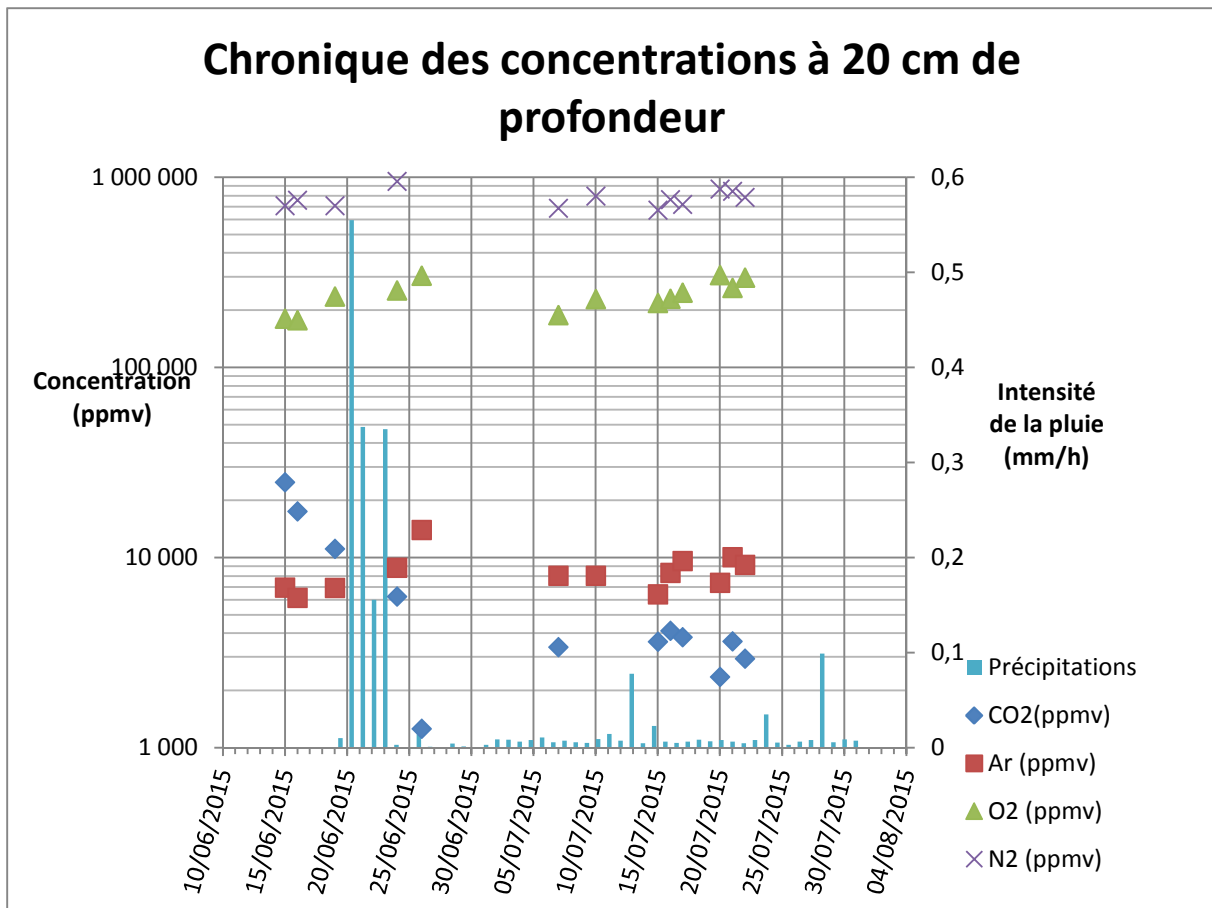


Figure 47: Evolution des concentrations en différents gaz à 20cm de profondeur

4. Analyses chromatographiques avec la GC-FID

Des analyses ont été réalisées sur des gaz prélevés avec la méthode des sacs Tedlar - cloche à vide sur le profil C à 160 cm et 140 cm de profondeur. Les chromatogrammes ne révèlent pas de pics particuliers. Le n-butyle acétate n'est pas détectable à la GC. Il est alors impossible de déterminer la concentration de ce solvant dans le sol avec cette technique.

5. Résultats du PID

Les résultats obtenus avec le PID ne sont pas concluants, les valeurs obtenues sont très faibles.

B) Résultats du site contaminé

1. Prélèvements d'air

1.1 Résultats d'analyse à la μ GC

		CO ₂						Ar						O ₂						N ₂					
Date	Point de mesure	1	2	3	Moy	Ecart-type	C (ppmv)	1	2	3	Moy	Ecart-type	C (ppmv)	1	2	3	Moy	Ecart-type	C (ppmv)	1	2	3	Moy	Ecart-type	C (ppmv)
24/07	sp3_1	1,01	1,37	1,11	1,16	0,15	581,85	1,14	0,896	0,964	1,00	0,10	8 019,24	34,7	28,8	30,5	31,33	2,48	281 759,73	52,7	43,9	46,3	47,63	3,71	729 385,82
24/07	sp1_3	1,13	2,37	4,41	2,64	1,35	1 380,52	0,938	0,962	0,995	0,97	0,02	7 734,99	29,3	29,7	30,6	29,87	0,54	268 211,07	44,4	45,2	47,2	45,60	1,18	702 005,38
24/07	A1	52,4	111	114	112,5	28,36	58 852,94	1	0,992	1,01	1,00	0,01	8 024,66	24,1	17,7	17,7	17,70	3,02	155 818,77	47,3	47	47,4	47,23	0,17	723 999,51
24/07	sp1_3	38,6	47,9	47,9	47,90	4,38	24 150,32	1,01	1,03	1,01	1,02	0,01	8 154,60	26,6	27,1	26,9	26,87	0,21	240 497,90	47,3	47,9	47,4	47,53	0,26	728 039,24
24/07	A2	98,8	229	235	232	62,8	123 047,41	1,05	1,1	1,07	1,07	0,02	8 614,82	22,4	11,8	11,3	11,55	5,12	99 006,77	48,5	50	49	49,17	0,62	750 033,37
24/07	sp2_2	65,4	55	62,3	60,90	4,36	31 133,82	0,979	1	1,05	1,01	0,03	8 097,75	24,6	26,1	26,8	25,83	0,92	230 952,25	45,9	46,7	49,8	47,47	1,68	727 141,52
24/07	Sp3_1	63,3	114	116	115	24,4	60 195,92	1,06	1,01	1,05	1,04	0,02	8 344,11	26	20,5	21	20,75	2,48	183 993,82	49,3	47,1	48,2	48,20	0,90	737 016,44
24/07	Sp2_3	39,2	70,2	71	70,60	14,81	36 344,58	1,04	1,03	1,01	1,03	0,01	8 235,82	28	25,2	24,8	25,00	1,42	223 254,15	48,8	48	47,5	48,10	0,54	735 669,86
24/07	Sp1_2	41,7	45,5	45,4	45,45	1,77	22 834,20	1,01	1,03	1,03	1,02	0,01	8 208,75	27,1	28,2	27,7	27,67	0,45	247 888,07	46,9	49,7	48,7	48,43	1,16	740 158,46
24/07	A3	55,3	67,3	67,9	67,60	5,80	34 733,00	1,06	1,1	1,08	1,08	0,02	8 668,97	27,1	26,7	26,3	26,70	0,33	238 958,28	49,1	50,5	49,6	49,73	0,58	757 663,99
24/07	Sp2_1	49,9	92	94,5	78,80	20,5	40 749,56	1,07	1,07	0,998	1,05	0,03	8 392,83	27,2	23,3	22	24,17	2,21	215 556,04	49,1	49,2	47	48,43	1,01	740 158,46
24/07	Sp1_1	21,9	37,2	36,7	31,93	7,10	15 573,15	1,01	1,06	0,993	1,02	0,03	8 189,80	28,9	29,8	27,4	28,70	0,99	257 433,72	47	50,3	46,4	47,90	1,71	732 976,70
24/08	Sp1_1	16,8	26,4	26,7	23,30	4,60	10 935,39	0,997	0,854	0,869	0,91	0,06	7 261,24	32,2	28,6	27,8	29,53	1,91	265 131,82	57,2	53,6	51,9	54,23	2,21	818 260,05
24/08	Sp1_2	24,6	27,1	27,1	26,27	1,18	12 529,06	0,943	0,9	0,942	0,93	0,02	7 437,20	29,9	28,9	29,7	29,50	0,43	264 823,90	55,1	54	55,4	54,83	0,60	826 339,52
24/08	Sp1_3	2,02	1,33	1,62	1,66	0,28	849,28	0,9	0,921	0,91	0,91	0,01	7 291,02	32,3	32,8	32,5	32,53	0,21	292 844,99	54,4	54,8	54,3	54,50	0,22	821 850,93
24/08	Sp2_1	11,4	24	24,6	20,00	6,09	9 162,65	1,01	1,05	1,05	1,04	0,02	8 317,03	31,6	27,6	27,6	28,93	1,89	259 589,19	60,1	60,5	60,5	60,37	0,19	900 850,24
24/08	Sp2_3	16,6	26,7	27,3	23,53	4,91	11 060,73	1,07	1,09	1,09	1,08	0,01	8 696,04	31,4	27,9	27,7	29,00	1,70	260 205,04	62,7	62,5	61,9	62,37	0,34	927 781,82
24/08	Sp3_1	1,84	1,57	1,54	1,65	0,13	845,66	0,88	0,987	0,994	0,95	0,05	7 642,95	31	34,4	34,6	33,33	1,65	300 235,17	52,4	57,6	57,9	55,97	2,52	841 600,75
24/08	Sp3_2	15,3	34,3	35,1	28,23	9,15	13 585,54	0,974	1,06	1,09	1,02	0,04	8 157,31	30,4	27,9	28,4	28,90	1,08	259 281,27	57,2	60,9	61,9	60,00	2,02	895 912,78

Figure 48: Résultats d'analyse à la µGC des prélèvements de gaz sur le site contaminé

Les concentrations en CO₂ des échantillons prélevés aux sacs Tedlar (Figure 48) sont très dispersées, elles sont comprises entre 800 ppmv et 124 000 ppmv. Les concentrations des analyses du mois de Juillet sont beaucoup plus élevées que celle d'Août.

Les concentrations en argon sont stables, et oscillent entre 7 000 ppmv et 8 000 ppmv.

Les concentrations du dioxygène varient entre 100 000 ppmv et 300 000 ppmv. Elles sont plus faibles lors de l'analyse du 24/07 que lors de celle du 24/08.

Enfin, les concentrations de diazote sont assez stables, entre 700 000 ppmv et 800 000 ppmv pour la première campagne et 800 000 et 900 000 ppmv pour la deuxième campagne.

1.2 Résultats d'analyse à la GC-FID

Les chromatogrammes des sacs Tedlar présentent les mêmes pics que ceux de l'air ambiant (Figure 49). Les polluants ne sont donc pas visibles.

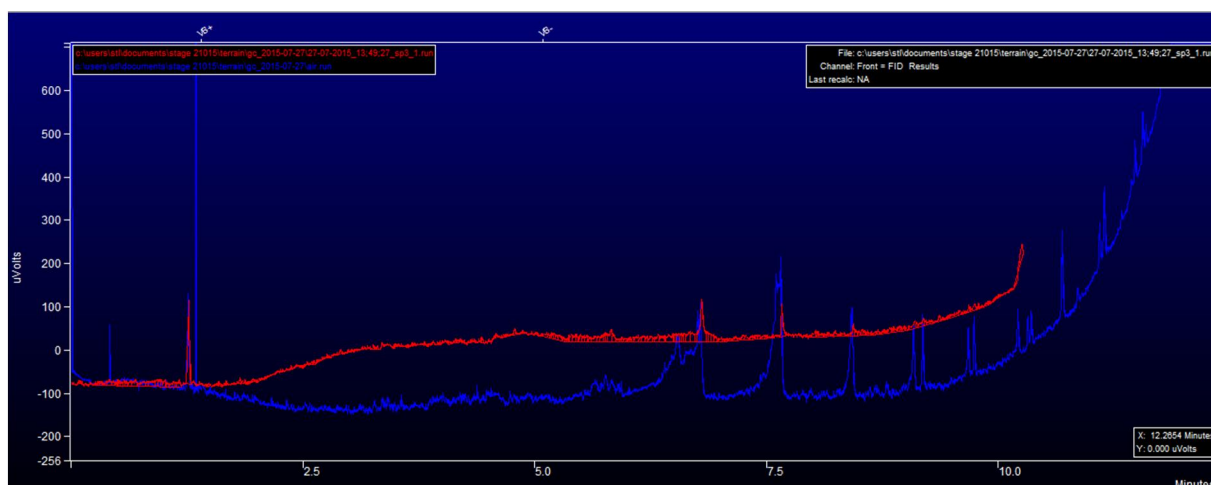


Figure 49: Comparaison d'un chromatogramme issu de l'air ambiant (en bleu) avec un chromatogramme issu d'une aiguille de sparging (en rouge)

2. Prélèvements d'eau

Les analyses sont réalisées à la GC-FID en headspace. Les piézomètres Pz2, Pz3 et Pz4 ne présentent pas de pics témoignant de la présence d'un composé. Le piézomètre Pz1 présente un faible pic

Seul S4 possède un chromatogramme sur lequel apparaît un pic de 249 mVs, à un temps de rétention de 4,08 min. Le composé est en cours d'identification. Il ne s'agit ni

de pentane (temps de rétention à 3,17 min), ni de benzène (temps de rétention à 4, 51 min) et ni d'hexane (temps de rétention à 3,80 min).

3. PID

Les concentrations en polluants enregistrées par le PID pendant presque 3 jours (du 24/07 à midi au 27/07 à 10h) sont quasi-nulles, avec un pic légèrement supérieur à 0,1 ppm dans la journée du 26/07 à midi. Lors de la deuxième journée de campagne, il a été décidé de laisser le PID pendant cinq jours, du lundi 24/08 au vendredi 28/08. Les résultats sont attendus pour fournir une meilleure interprétation.

Lors des prélèvements d'air dans les piézaires, les concentrations relevées avec le PID lors de la purge n'étaient pas très élevées, aux alentours de 0,1 ppm. Seuls les points Sp1-3 et Sp3-1 ont eu un pic à respectivement 16,2 ppm et 19,7 ppm, pour ensuite redescendre à 0,1 ppm. La deuxième campagne permettra de fournir un enregistrement de ces purges.

IV. Discussion

A) Résultats du lysimètre

1. Profil de CO₂ et d'O₂

Le profil du CO₂ croît avec la profondeur tandis que celui de l'O₂ diminue. Cette évolution du CO₂ et de l'O₂ est caractéristique de l'air du sol. En effet, la composition de celui-ci diffère à mesure que l'on s'éloigne de la surface, et varie selon les processus biologiques qui ont lieu, ainsi qu'avec les échanges avec l'atmosphère. La consommation d'oxygène dans le sol s'accompagne d'une production de CO₂.

2. Evolution des gaz

La teneur en eau du sol est aussi un paramètre capable d'influencer la composition de l'air du sol en jouant un rôle dans l'intensité de l'activité biologique, et va donc modifier les taux d'O₂ et de CO₂. En effet, on s'aperçoit ici que les concentrations en O₂ et CO₂ varient effectivement en fonction des précipitations.

Ainsi, la présence d'eau est un obstacle au transport de l'oxygène dans le sol. En effet, l'eau vient boucher les pores, le sol connaît alors un état d'asphyxie. Cela permet de mieux expliquer le fait que les sols très hydratés constituent des sols en anaérobie : il y aura peu d'oxygène dans ces sols. La biodégradation sera alors plus lente.

La constante croissance de l'O₂ et la stabilisation du CO₂ durant le mois de juillet sont aux mêmes périodes que les plus fortes températures enregistrées pendant l'expérience. La température est un facteur d'influence pour la volatilisation (Atteia, 2010). Si la chaleur de l'air extérieur a suffisamment chauffé le sol, on peut émettre l'hypothèse que ce processus était très actif à cette période.

3. Critiques et difficultés

La première critique peut être faite par rapport à l'étalonnage de la μGC : en effet, certains jours des résultats surprenants apparaissent. Par exemple la journée du 26/06 où les concentrations de diazote dépassent les 1 000 000 ppmv. Ceci peut s'expliquer par un mauvais étalonnage. En outre, celui-ci n'est pas constant jours après jours. Les coefficients directeurs varient beaucoup (annexe), entraînant alors une différence au niveau des résultats. De plus, lors des analyses, les surfaces des pics ne sont elles aussi pas répétables dans le temps pour un même gaz lors d'une même journée. Pour atténuer ces effets, c'est la moyenne des trois analyses qui est prise. Ces mauvaises répétabilités changent apportent donc une incertitude sur l'interprétation des résultats.

Le CO₂ reste tout de même le gaz présentant les mesures les plus répétables.

Une observation est aussi faite quant à l'impact de la cellule de prélèvement : les résultats diffèrent lors d'une analyse de l'air ambiant libre et d'une analyse de l'air

ambiant prélevé dans la cellule. Les surfaces des pics des chromatogrammes des gaz de l'air ambiant en cellule sont supérieures que celles de l'air ambiant dans la pièce. Ceci va donc rajouter une imprécision sur les concentrations obtenues par la suite.

Une contrainte majeure est apparue au cours du stage : une panne de la climatisation du laboratoire où les analyses étaient faites. Il a fallu trouver une autre salle pouvaient à nouveau être réalisées, ce qui explique par moment l'absence de mesures pour la présentation des résultats (entre le 30/06 et le 06/07).

Une autre contrainte importante s'est posée. L'introduction du PID dans une mauvaise sonde, entraînant la dégradation de l'appareil. Le temps d'en recevoir un nouveau a joué sur le nombre de mesures réalisées.

Le manque de précipitations a aussi joué un rôle dans les manipulations. L'eau étant un paramètre important dans la composition de l'air du sol, son effet n'aura pas pu être clairement mis en évidence.

B) Résultats du site contaminé

1. Prélèvements

La pollution de ce site n'a pas pu être clairement mise en évidence. Les analyses de l'air à la GC-FID ne sont pas concluantes. Cependant, le composé qui apparaît dans l'analyse de l'eau de S4 prouve le contraire. Il est situé près de la source de pollution située sous la maison.

2. Critiques

Lors de l'utilisation du PID pour l'enregistrement des purges des piézaires, il est apparu qu'il existait un bruit de fond de 0,2 ppm pour les mesures. Ceci est dû à l'utilisation de tubes en plastique, qui retiennent les polluants. Ainsi, les enregistrements réalisés sont faussés par ce bruit de fond.

Il existe une différence de concentrations entre les échantillons prélevés avec le sac Tedlar et ceux prélevés avec une cellule. La différence est flagrante au niveau des concentrations en CO₂. Elle peut être due au fait que les sacs Tedlar sont perméables au CO₂ (d'après leurs caractéristiques). Les cellules perdent aussi leur étanchéité au cours du temps.

Conclusion

Les COV originaires de pollutions organiques contaminent les nappes souterraines et sont retenus dans la ZNS. La volatilisation de ces composés est un problème majeur pour la qualité de l'air. Particulièrement en cas de construction de bâtiments localisés au-dessus d'eux (Rivett, 2011). Des processus permettent au sous-sol d'atténuer naturellement cette pollution, comme par exemple la biodégradation ou la volatilisation (Pasteris, 2002).

La démarche décrite dans le cadre de cette étude permet d'en apprendre davantage sur le trajet de ces composés volatils.

La procédure consiste à mettre en place un lysimètre avec comme contaminant du n-butyle acétate, permettant de suivre l'évolution de différents paramètres (concentrations des gaz, teneur en eau, niveau du solvant et niveau piézométrique...). Un suivi journalier de tous ces paramètres ainsi qu'une étude analytique sont réalisés afin de faire le lien entre eux.

Les résultats d'analyse de l'air prélevé dans le lysimètre donnent les concentrations en gaz à différentes profondeurs. Celles-ci sont comparées aux données hydrologiques du système. Il en ressort que l'O₂ et le CO₂ sont particulièrement influencés par la teneur en eau du milieu. A l'inverse du CO₂, le dioxygène est gêné dans sa progression par la présence d'eau. La biodégradation est alors ralentie, et le transport gazeux pourra prendre le dessus.

La température du sol étant aussi un facteur influençant les processus internes du sol, il aurait été intéressant de compléter l'étude avec des thermocouples. Ceux-ci étaient prévus mais étaient malheureusement indisponibles lors du stage. Poursuivre l'étude avec ces instruments apporterait des informations complémentaires.

Bibliographie

➤ Articles

G. Pasteris, D. Werner, K. Kaufmann and P. Hohener, Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: a large scale lysimeter experiment, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 30-39.

Y. Yao, R. Shen, K.G. Pennell and E.M. Suuberg, A review of Vapor Intrusion, *Environmental Science & Technology* 47 (2013) 2457-2470.

O. Atteia and P. Honener, Semianalytical model predicting transfer of volatile pollutants from groundwater to the soil surface, *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 6228-6232.

M. O. Rivett, G. P. Wealthall, R. A. Dearden, T. A. McAlary, Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones, *Journal of contaminant hydrology* 123 (2011) 130-156.

H. K. Karapanagioti, P. Gaganis, V. N. Burganos, Modeling attenuation of volatile organic mixtures in the unsaturated zone : codes and usage, *Environmental Modelling & Software* 18 (329-337).

T. Abbas, J. Yu, C. Fen, H. Yeh, L. Yeh, Modeling volatilization of residual VOCs in unsaturated zones: A moving boundary problem, *Journal of Hazardous Materials* 219-220 (2012) 231-239.

Z. Liu, W. Ye, J. C. Little, Predicting emissions of volatile and semivolatile organic compounds from building materials: a review, *Building and Environment* 64 (2013) 7-25.

➤ Livres

MUSY André, SOUTTER Marc, 1991. *Physique du sol*, Volume 6 de Collection Gérer l'environnement. Ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR). ISBN 2880742110, 978-2880742119.

CALVET Raoul, 2003. *Le sol : propriétés et fonctions*, Tome 2, Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales. Ed France Agricole. ISBN 2855570840, 9782855570846

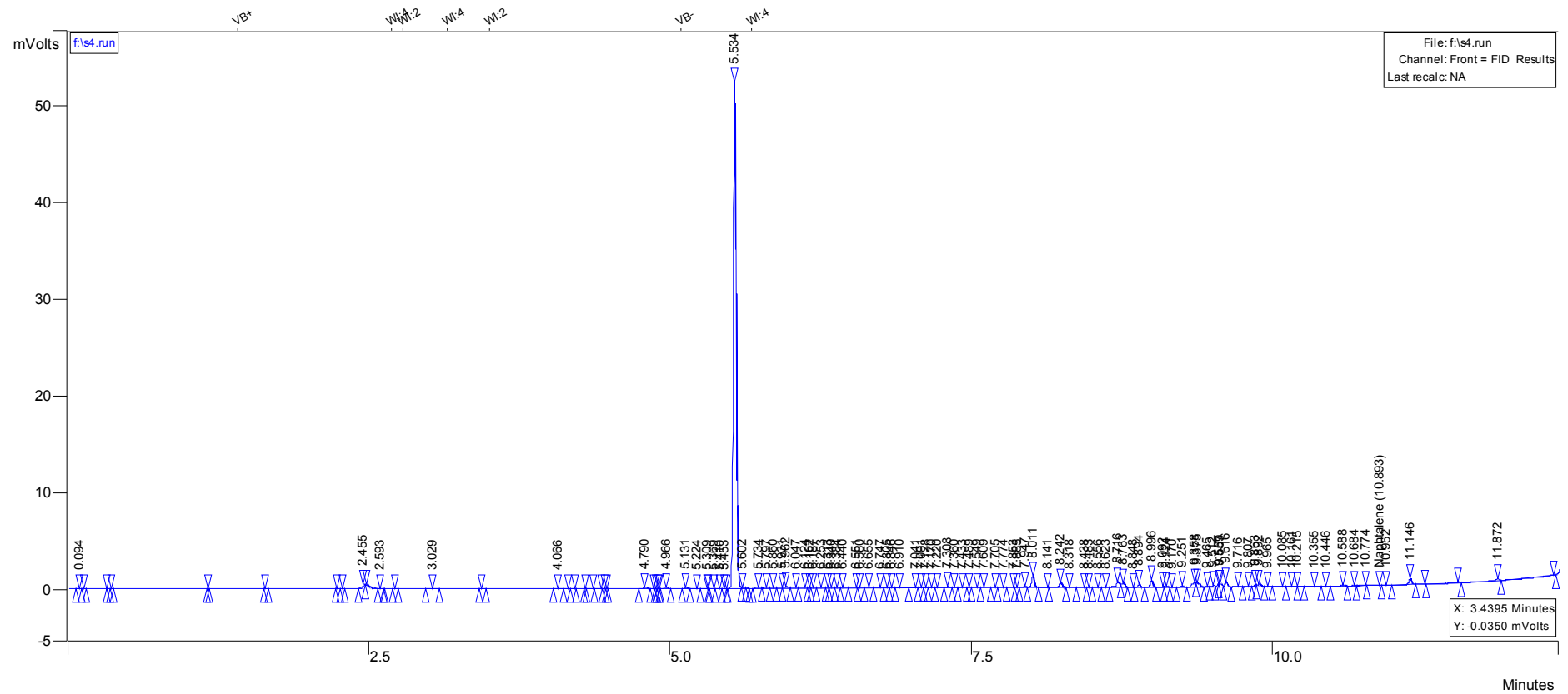
➤ Sites web

Propriétés du n-butyle acétate: www.inrs.fr/ft31 (07/15)

Principe du PID : www.formation.sdis42.fr (08/15)

Caractéristiques des sacs Tedlar : www.restek.fr (08/15)

Annexe 1: Analyse du prélèvement d'eau en S4 sur le site contaminé: pic à 5,53min de 87,7 mVs



Annexe 2: Emplacement des différents ouvrages sur le site contaminé

Référence de l'ouvrage		PzA	Pz1	Pz2	Pz3	Pz4	S4
Coordonnées	x	408 630	408 597	408 600	408 610	408 611	408 610
	y	6 428 481	6 428 477	6 428 490	6 428 473	6 428 483	6 428 474
Référence de l'ouvrage		A1	A2	A3	A5	S1	SP1
Coordonnées	x	408 613	408 614	408 613	408 598	408 613	408 614
	y	6 428 482	6 428 479	6 428 476	6 428 476	6 428 480	6 428 475
Référence de l'ouvrage		SP2	SP3	CF1			
Coordonnées	x	408 612	408 611	408 615			
	y	6 428 475	6 428 475	6 428 477			

ANNEXE 4.5

Article

Bibliométrie sur l'utilisation de biotests norms dans les études de sites et sols pollués

Publié dans Environnement et Technique

Aout 2015

BIBLIOMÉTRIE SUR L'UTILISATION DE BIOTESTS NORMÉS DANS LES ÉTUDES DE SITES ET SOLS POLLUÉS

JF. LASCOURREGES, R. PEIFFER, APESA - Fondation Innovasol

O. ATTEIA, ENSEGID - Fondation Innovasol

avec la contribution de JL CRABOS, Prism Environnement - Fondation Innovasol
et JF MASFARAUD, UMR CNRS 7360 LIEC Université de Lorraine

Dans la gestion des sites et sols pollués, l'analyse chimique est un prérequis indispensable presque toujours réglementaire. Cependant, à elle seule, l'approche "substance" (analyses physicochimiques et comparaison avec les banques de données toxicologiques) ne suffit pas à évaluer le risque généré par la concentration d'un contaminant (souvent d'un mélange de contaminants) dans un sol donné. L'utilisation d'outils biologiques testant directement le sol (approche

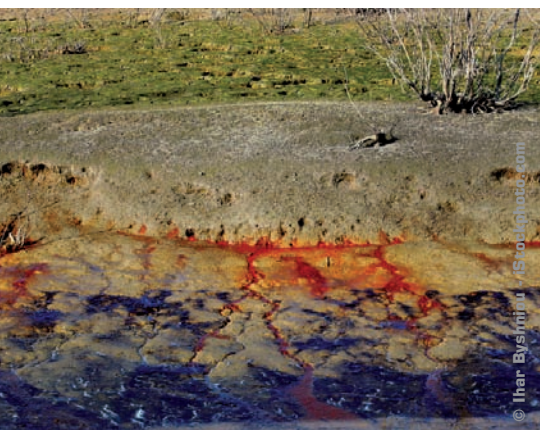
intégrée dans des démarches d'évaluation des risques environnementaux (TRIAD⁽¹⁾, DSS⁽²⁾) et on pourrait imaginer à l'avenir avoir des prescriptions pour une caractérisation écotoxicologique d'échantillons de sols comme il est demandé aujourd'hui une caractérisation physicochimique. Les professionnels, face à l'offre disponible, peuvent alors se demander quels sont les outils réellement pertinents et ceux ayant fait l'objet d'un grand nombre d'expérimentations.

Une bibliométrie de la littérature scientifique a permis d'évaluer le niveau d'utilisation d'un certain nombre de biotests recouvrant les principaux groupes biologiques du sol : bactéries, végétaux et invertébrés. Les publications ont été recherchées à partir des moteurs Internet des trois principaux éditeurs scientifiques : Elsevier (science direct), Wiley et Springer. Afin de pouvoir étudier en détail un nombre raisonnable de publications, et de s'assurer qu'il ne s'agissait pas de simples citations du biotest mais de son utilisation effective, cinq normes ISO ont été entrées comme mots clés : ISO 11269-1, ISO 11269-2, ISO 11348, ISO 11268-1, ISO 17512-1. Ont été sélectionnées les publications comprises entre 1999 et mars 2014. En effet, les biotests

peu utilisés dans les années 90, se sont beaucoup développés à partir des années 2000. D'autre part, les premières versions de ces normes ISO datent de 1998. Ainsi, 144 publications ont été étudiées et les informations reportées dans une base de données structurée en 32 champs (norme, critère mesuré, espèce, contamination, type de site, type de sol...) et 2.232 lignes portant les différentes valeurs que pouvaient prendre chaque champ. Une recherche croisée à partir des publications les plus récentes nous a permis de nous assurer de l'exhaustivité de notre démarche.

Biotests et critères les plus utilisés

Le nombre de travaux ayant utilisé au moins un des biotests concernés par les 5 normes susmentionnées est reporté sur la Figure 1. Les deux biotests normés les plus utilisés depuis 1999 sont la biomasse végétale et le test bactérien d'inhibition de la luminescence (dont le plus répandu est Microtox®). Vient ensuite la mesure de la mortalité sur ver de terre. Concernant les essais sur végétaux, la germination apparaît fréquemment du fait de sa mesure préalable à celle de la biomasse dans le cadre de la norme ISO 11269-2 (sa prise



"matrice sol") peut mettre en évidence les effets induits sur les organismes par le sol dans son entier. A l'origine, ces biotests n'étaient pas destinés à évaluer des sols pollués mais des substances susceptibles de se retrouver dans les sols. Leur utilisation a été petit à petit

en compte est cependant 40% moindre que la biomasse). La longueur de tige est le critère le moins utilisé. Il s'agit d'un critère non obligatoire à la norme 11269-1 donc potentiellement moins mesuré. L'autre critère très peu pris en compte est la mesure de la biomasse du ver de terre qui est réalisée sur les survivants après décompte de la mortalité. Pour les sols moins contaminés, le test d'évitement considéré comme sensible et rapide (introduction à la norme 17512-1) est préféré.

Dans certains des travaux, des biotests complémentaires correspondant à d'autres critères et/ou normes ont été associés aux normes déjà citées :

Utilisation des biotests selon le contaminant

Comme illustré sur la Figure 2, les biotests bactériens type Microtox® ont été utilisés majoritairement sur métaux et hydrocarbures ou sur des mélanges de ces contaminants. Contrairement aux deux autres groupes d'organismes (ver de terre et végétaux), ce type de biotest bactérien est peu appliqué à l'étude de l'écotoxicité des biocides (insecticides, fongicides, herbicides). Pour les biotests sur ver de terre, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur sols contaminés par des biocides. Les biotests de mortalité et d'évitement ont tous les deux

travaux ayant mis en œuvre les biotests correspondant aux 5 normes étudiées ont été réalisés sur sols artificiellement contaminés. Cela peut être mis en relation avec l'origine de ces biotests conçus au départ pour l'évaluation de la toxicité de substances, et non de sols. Si l'on se limite aux essais mis en œuvre pour évaluer des sols réels prélevés sur sites (Figure 2 à droite), on constate que les plus fréquemment appliqués sont :

- L'inhibition de luminescence bactérienne pour des contaminations par métaux (par hydrocarbures ou mélanges dans une moindre mesure)
- La biomasse végétale et longueur racinaire pour des pollutions métalliques
- La mortalité du ver de terre pour des contaminations par métaux ou hydrocarbures
- L'évitement du ver de terre pour des contaminations par métaux ou biocides

Concernant les biocides et quelques autres molécules moins étudiées (acides organiques, produits pharmaceutiques...), les études ont été réalisées dans moins de 36% des cas (et souvent jamais) sur sols réels.

Utilisation des biotests en batterie

Les biotests végétaux pouvant avoir un grand nombre d'espèces cibles, il a été évalué combien d'espèces étaient utilisées simultanément pour leur réalisation. La biomasse végétale est mesurée pour moitié des cas sur 2 espèces, conformément à la norme qui préconise l'utilisation d'une espèce monocotylédone (céréales) et d'une espèce dicotylédone (légumineuses, crucifères...). Un quart des travaux sont cependant réalisés avec une seule espèce et quelques études comparent l'effet sur 3 ou 4 espèces. Pour le critère racine, presque toutes les études sont réalisées sur une seule espèce, alors que la tige est mesurée majoritairement sur 2 espèces → →

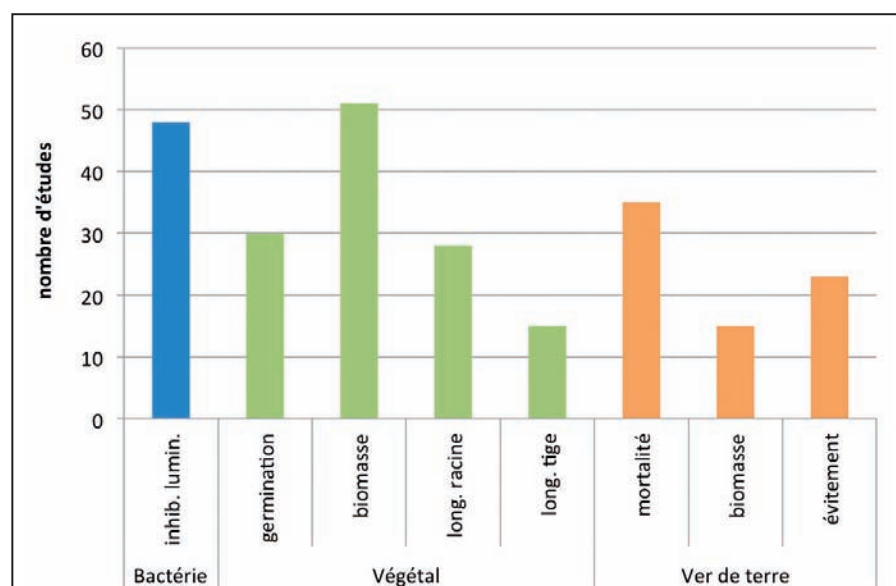


Figure 1 : Nombre d'études ayant utilisé au moins un des biotests

reproduction du ver de terre (20), test daphnie (17), test sur microalgues (11), test de génotoxicité (7). Les tests sur daphnies et microalgues restent moyennement ou peu utilisés, visant spécifiquement la caractérisation de la fraction toxique mobile et transférable aux masses d'eau. La génotoxicité, souvent appréciée par le test d'Ames sur *Salmonella*, est très peu étudiée, seulement déterminée pour les sites où une contamination par des Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique (CMR) est suspectée.

été appliqués sur sols contaminés par des métaux ou biocides alors que seulement le premier a été mis en œuvre pour évaluer des pollutions par hydrocarbures. Concernant les biotests sur végétaux, il y a une utilisation prépondérante des critères biomasse (quel que soit le contaminant) et longueur de racine (pour les contaminations métalliques). On notera que dans le cas des biocides, le critère racine n'est pas du tout utilisé. D'autre part, si l'on considère la nature de la matrice, plus de la moitié (52%) des

→ → (soit pour pallier à une plus grande variabilité, soit par association avec la mesure de biomasse). On notera pour le critère "racines" que 5 études distinctes ont concerné simultanément de 3 à 6 espèces végétales. Bien que le choix des végétaux testés soit large, il est limité à la vingtaine d'espèces, recommandées par la norme, toutes d'intérêt agronomique, et pas de plantes sauvages. La pratique met en évidence quelques espèces préférentielles. Globalement, le blé est l'espèce cible la plus régulièrement employée. La navette

(famille des choux) est très utilisée pour les mesures sur biomasse et tige. On trouve également parmi les plus fréquentes, l'avoine, la laitue, la tomate, le cresson. D'autre part, la plus grande variété d'espèces est testée sur le critère biomasse (21) devant le critère racine (16) et le critère tige (11), ce qui reflète la fréquence d'utilisation des biotests.

S'il est reconnu à travers certains travaux et dans les conclusions de nombreuses conférences qu'une meilleure évaluation du risque écotoxicologique passe par l'utilisation

simultanée de biotests en batterie, force est de constater que 80% des études n'ont porté que sur un seul biotest (dont 16% avec la mesure de 2 critères). Moins de 19% des travaux ont concerné l'application simultanée de 2 ou 3 normes différentes. Seules 2 publications rapportent des expérimentations sur 4 critères et les 3 groupes d'organismes comme la batterie de biotests en cours d'évaluation par InnovaSol (biomasse et racine sur végétal + biomasse du ver de terre + microtox).

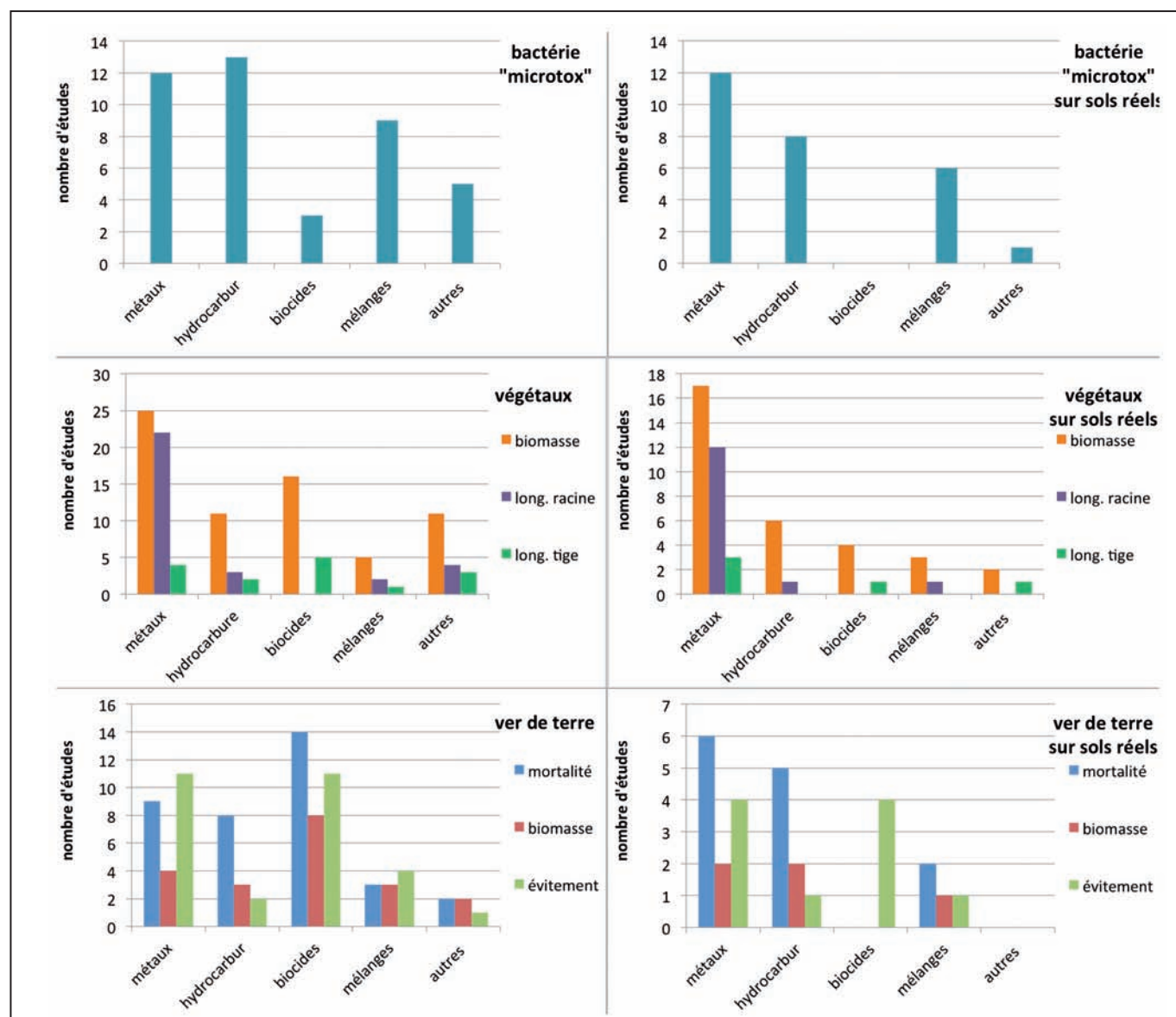


Figure 2 : Utilisation des différents critères et biotests en fonction du type de contaminant. A gauche : sur sols artificiellement contaminés et sols réels ; à droite : sur sols réels prélevés sur site. Le terme mélanges désigne le plus souvent une contamination mixte métaux+hydrocarbures

Origine et type d'études

Si l'on s'intéresse aux équipes ayant mis en œuvre ces biotests et l'objectif de leur étude, 75% des travaux proviennent d'Europe, notamment d'Allemagne mais aussi du Portugal, de France et de Finlande. Au niveau mondial, la Chine a réalisé un bon nombre d'études s'appuyant sur ces normes ISO, mais essentiellement pour l'évaluation de la toxicité de substance dans les sols. Pour le continent américain, le Brésil apparaît comme le principal contributeur à ce type de travaux. Curieusement, les USA et le Canada apparaissent quasi-absents de la littérature étudiée. A cela deux raisons : leur utilisation de normes et guides propres à l'USEPA⁽³⁾ et à Environnement Canada et l'antériorité des travaux menés sur la standardisation de tels biotests. Concernant leur(s) objectif(s) (Figure 3), les études ont été regroupées selon qu'elles avaient été menées en laboratoire ou dans le but de caractériser de façon plus ou moins étendue l'écotoxicité d'un site. L'objectif principal de l'étude (parfois 2) a été recherché : évaluation de la toxicité d'une substance ou d'un produit d'épandage (amendements, effluents de traitement, sédiments...), évaluation de la réponse d'un biotest, rôle des caractéristiques des sols, suivi d'un procédé de (bio)remédiation. La majorité (85%) des publications correspond à des travaux en laboratoire dont la moitié concerne des évaluations de substances et un quart des études des développements ou des essais de biotests. Environ 15% des publications concernent l'évaluation écotoxicologique d'un site essentiellement lors du suivi d'opérations de restauration (à l'échelle du site ou à l'échelle de pilote) et dans le cadre de démarches d'évaluation de risques environnementaux. Dans la mise en œuvre de ces biotests, nous avons pu déterminer qu'un quart avait été réalisé selon la norme concernée et que dans 52% des cas la méthodologie n'était qu'inspirée de la norme avec plus ou moins d'adéquation. Le reste des travaux ne donnait pas d'indications permettant de conclure au respect ou non de la norme.

Exploitation des données d'écotoxicité des "matrices" étudiées

Toutes les publications ont été regroupées en fonction de l'exploitation qui a été faite des résultats des essais d'écotoxicité. Le tableau 1 montre que pour plus de la moitié des publications, une comparaison de l'écotoxicité → →

OFFRES D'EMPLOI



Responsable Service Assainissement Non Collectif H/F

Fonctionnaire titulaire / contractuel, Rhône-Alpes, L'Arbresle

Contexte : Communauté de Communes • Nord Ouest de Lyon • 17 communes • 3 000 installations.

Mission : Animation du SPANC : orientations en matière de contrôle • mise en œuvre des ANC • conseils aux élus • évaluation de la politique publique • évolution du service. Gestion du SPANC : budget • redevance • subventions • tableau de bord • actes administratifs • encadrement d'un technicien • relations partenaires, usagers et communes • référent technique • veille juridique. Contrôles et suivi : conformité ANC • travaux • plannings • base de données ANC • autorisations d'urbanisme. Opérations de réhabilitation ANC : mise en œuvre, soutien technique, suivi, financement. Dossier Rivière & Inondation.

Profil : bac+2 mini en eau et assainissement • 3 à 5 ans d'exp. similaire + connaissance des collectivités • permis B.

Candidature : delphine.rosalie@paysdelarbresle.fr.

CARRIÈRE ASCENSIONNELLE !



→ → de plusieurs échantillons est réalisée, aboutissant à une classification relative selon leur écotoxicité. Pour un quart des études, l'écotoxicité est appréciée par rapport à une référence interne ou externe permettant de qualifier le degré de toxicité des échantillons : très, moyennement, peu ou pas toxique. Pour 7% des cas, une comparaison de l'écotoxicité avant et après un traitement de sols contaminés était privilégiée. Enfin, pour quelques travaux l'objectif ne concernait pas directement l'appréciation de l'écotoxicité d'un substrat mais par exemple le développement d'une méthodologie. Sur les 144 publications, seulement 2 avaient rapporté des études menées en parallèle sur sols réels et sols artificiellement contaminés pour une même contamination (pétrole dans un cas, sel dans l'autre cas). Cependant la comparaison est restée essentiellement qualitative montrant un effet similaire des contaminants sur les organismes.

Conclusion et recommandations

Cette bibliométrie a mis en évidence que même si la moitié des études étaient réalisées sur sols artificiellement contaminés, l'utilisation des biotests répondait parfaitement à leur objectif d'évaluer l'écotoxicité relative ou absolue des sols prélevés sur le terrain. Une étude sur 7 correspond à une démarche d'estimation à l'échelle d'un site contaminé mais les retours d'expérience sont peu diffusés et il reste à encourager les équipes à publier ce genre de travaux dans les revues scientifiques. Plusieurs questions relatives à l'application de ces normes méritent d'être discutées : Quel système de décision conduit à appliquer ou non une norme ? Lorsque la norme n'est pas suivie, est-ce que cela entraîne des biais dans les résultats ? Est-ce que l'ajustement des normes favoriserait leur utilisation pour

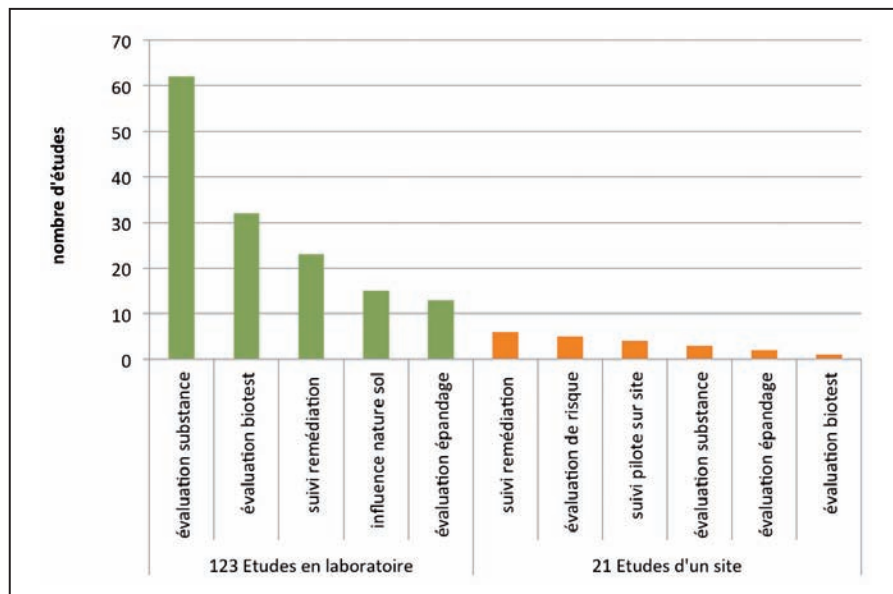


Figure 3 : Nombre d'études en fonction de l'objectif recherché

Toxicité relative des échantillons	55%
Toxicité "absolue" des échantillons	23%
Toxicité avant/après traitement	7%
Non concerné /non indiqué	14%

Tableau 1 : Interprétations des résultats fournis par les biotests sur l'écotoxicité des sols/substances étudiés

l'évaluation de sites ? Quels sont les ajustements nécessaires pour améliorer la pertinence des outils existants en vue de leur application aux sites et sols pollués (SSP) ? Les questions récurrentes portent sur l'influence des caractéristiques du sol sur la biodisponibilité et l'écotoxicité des polluants, sur les effets combinés de mélanges, et le choix des matrices choisies comme références. Concernant les contaminations étudiées, l'utilisation de biotests a concerné le plus fréquemment les métaux et les hydrocarbures, ce qui reflète dans une certaine mesure les préoccupations des 20 dernières années.

On peut supposer qu'il en sera encore longtemps ainsi, même si l'évolution des activités conduira à évaluer l'écotoxicité de

contaminations nouvelles (nanomatériaux, dérivés pharmaceutiques...) ou non répertoriées (multiples, proches du bruit de fond anthropique). Le critère le plus souvent mesuré dans l'application des biotests est la biomasse végétale, devant l'inhibition de la luminescence bactérienne et la mortalité du ver de terre. Cependant, l'utilisation de ces biotests en batterie reste très peu fréquente malgré l'intérêt reconnu. Il serait intéressant de développer les approches permettant d'établir un indice d'écotoxicité de sols basé sur la réponse de plusieurs organismes. ●

Notes :

⁽¹⁾ TRIAD : approche par niveaux d'investigation intégrant les caractérisations chimiques, écotoxicologiques et écologiques

⁽²⁾ DSS : outil d'aide à la décision pour l'évaluation du risque écologique pour un site

⁽³⁾ USEPA : United States - Environmental Protection Agency

ANNEXE 4.6a

Rapport

Localisation des prélèvements sur site pour les bio-essais

1. Site de Bretenoux

1.1. Objectifs

Comme nous l'avons indiqué en introduction, le site SNCF de créosotage de Bretenoux-Biars est un terrain d'application qui va nous permettre une première évaluation des biotests sélectionnés.

Il s'agit à la fois de s'assurer de l'applicabilité de certains biotests (toxi-screening kit, phytotox kit) et d'évaluer la cohérence de l'ensemble des essais.

1.2. Prélèvements et préparation des sols

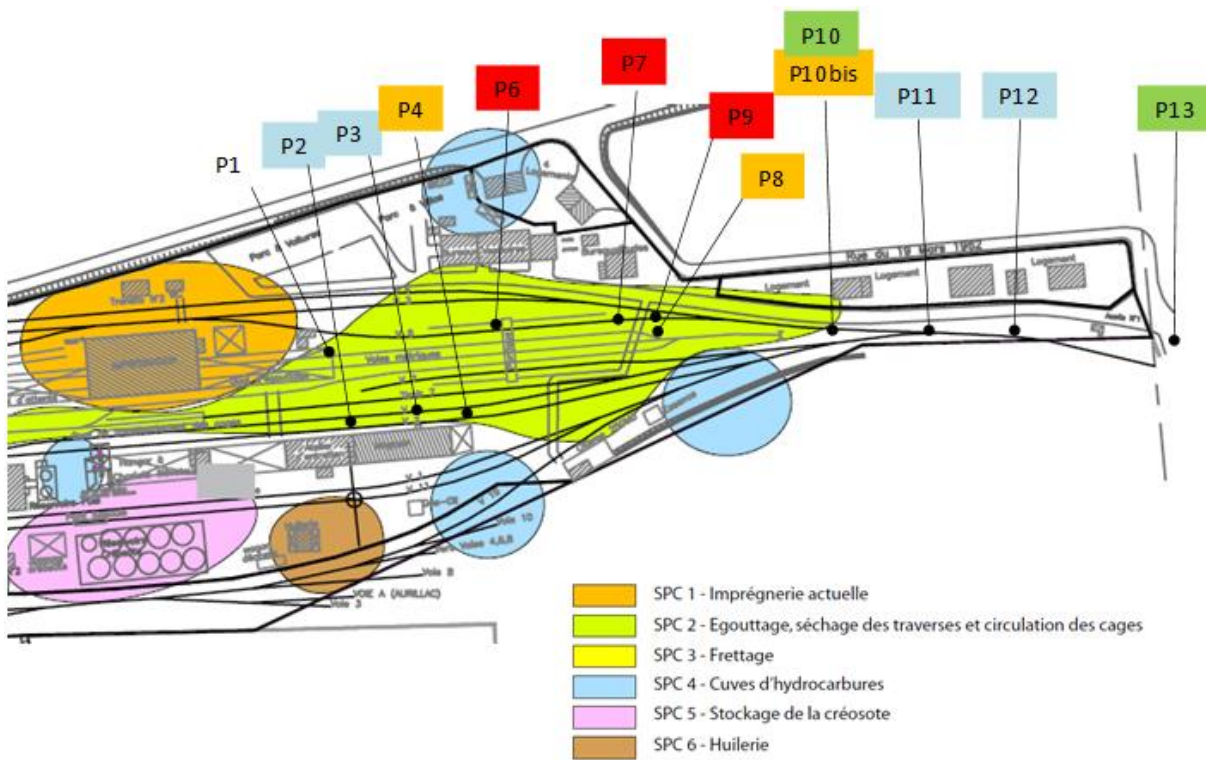
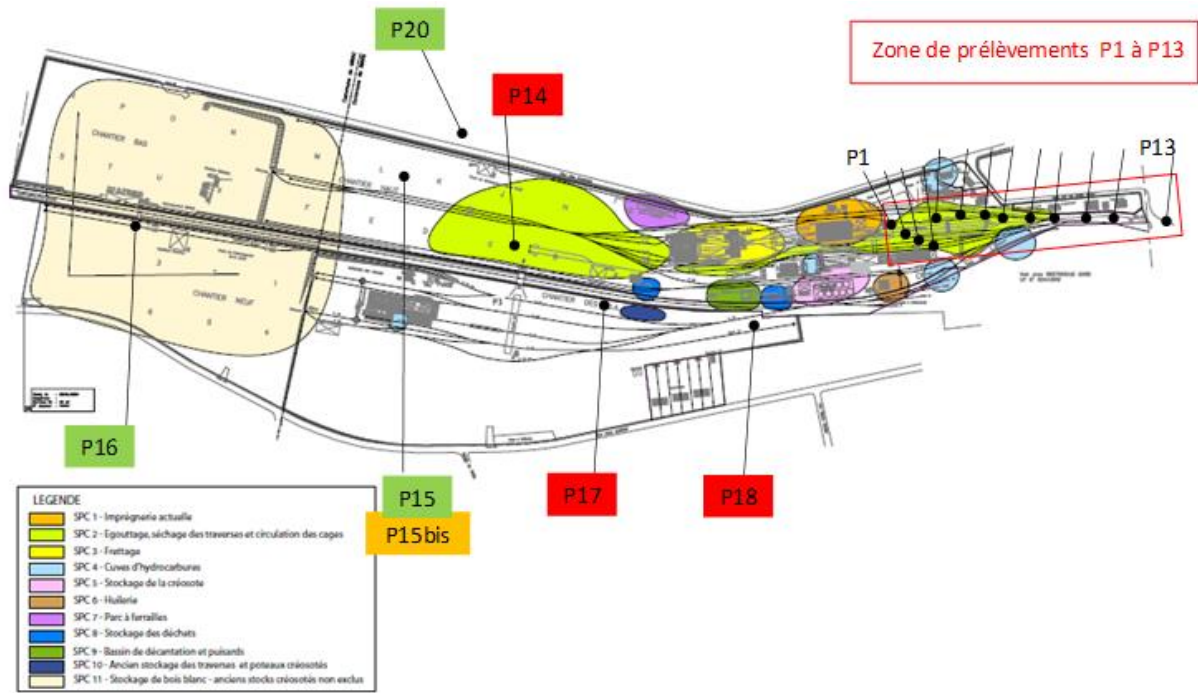
Les prélèvements ont été réalisés le 25 juin en différents points du site (tableau 2) dont la localisation sera détaillée dans le prochain rapport. Pour chaque point, une trentaine de kilos de sol ont été prélevés à la pelle, tamisés sur place à 1 cm puis conditionnés en bidon de transport.

Le lendemain, ils ont été étalés en extérieur et séchés pendant 3 jours. Après tamisage à 4mm, ils ont été stockés en chambre froide à 6°C avant expérimentation.

Sols	Localisation	Contamination estimée	Végétation observée
P1	Sortie des cuves de créosotage	Créosote pure sur cailloux	Non
P7	Zone d'égouttage entre les rails	très chargé en créosote	Non
P9	Zone d'égouttage entre les rails	très chargé en créosote	Non
P3	A proximité des traverses à égoutter	créosote récente	Non
P6	A proximité des traverses à égoutter	créosote récente	Non
P14	A proximité des traverses à égoutter	créosote récente	Non
P15bis	Stockage bois non traité	créosote ancienne (en dessous premiers cm de sols)	Non (cf. P15=surface)
P10bis	A côté des voies	créosote ancienne (en dessous premiers cm de sols)	Non (cf. P10=surface)
P2	A proximité des traverses à égoutter	niveau de contamination incertain	Quelques plantes
P4	A proximité des traverses à égoutter	niveau de contamination incertain	Quelques plantes
P8	A côté des voies	niveau de contamination supposé faible	Quelques plantes
P10	A côté des voies	niveau de contamination supposé faible	Quelques plantes
P11	A côté des voies	niveau de contamination supposé faible	Quelques plantes
P12	A côté des voies	niveau de contamination supposé faible	Quelques plantes
P15	Stockage bois non traité	niveau de contamination supposé faible	Quelques plantes
P16	Stockage bois non traité	Pas de créosote	Quelques plantes
P17	Pas d'activité récente	Pas de créosote mais remblais de mâchefers	Rare
P18	Pas d'activité récente	Pas de créosote mais remblais de mâchefers	Rare
P13	friche extérieur site	Témoin non contaminé	abondante
P20	prairie proche site	Témoin non contaminé	abondante

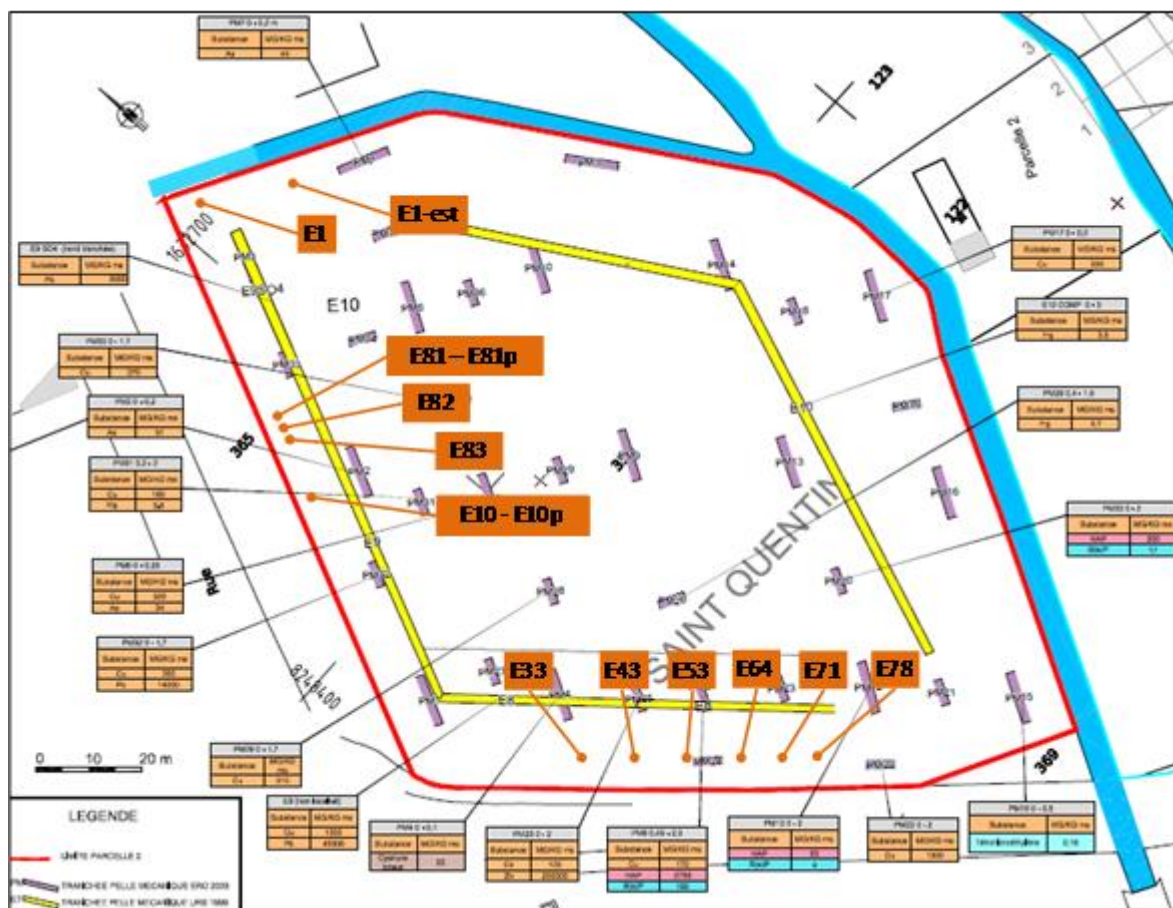
Tableau 2 : description des points de prélèvements sur le site de Bretenoux

Localisation des prélèvements



2. Site de Beauvais

Localisation des points de prélèvements sur le site de Beauvais



Tous les prélèvements ont été réalisés à 3 m de la clôture sauf E1 (4m) et E1-est (15m). Après déblaiement de la couche superficielle de débris végétaux, l'horizon de surface 0-20 cm a été prélevé. Une couches plus profonde (30-50 cm) a été récoltée pour les sols E81p et E10p.

Les distances à la limite de la parcelle sont reportées ci-dessous :

sols	Distance à la rivière au Nord
E1	4 m
E1-est	4 m
E81	41 m
E81p	41 m
E82	42 m
E83	43 m
E10	50 m
E10p	50 m

sols	Distance à la clôture à l'Ouest
E33	33 m
E43	43 m
E53	53 m
E64	64 m
E71	71 m
E78	78 m

3. site de Lacq

Deux zones ont été échantillonnées le 5/8/2014 : La zone usine en cours de réhabilitation et une zone extérieure appelée « la saligue ».

Les sols ont été prélevés avec des outils manuels (pioche, pelle, râteau) sur les 25 premiers centimètres (sauf mention contraire) et tamisées sur place à 5 mm. Conditionnés en bidon de transport ils ont ensuite été séchés à l'air libre avant expérimentation. Le restant est conservé en bidon à température ambiante dans une halle.

2.1. La Saligue

La saligue est une zone alluviale de forêt et de prairie en bordure du gave de Pau qui supporte l'exploitation des canaux de rejets transportant les effluents aqueux issus de l'UDL vers le gave après traitement par la station d'épuration.

Cinq points ont été présélectionnés en fonction de la synthèse écotoxicologique réalisée par l'URS (avril 2014) et de l'étude de la nématofaune effectuée par Elisol (mars 2014).

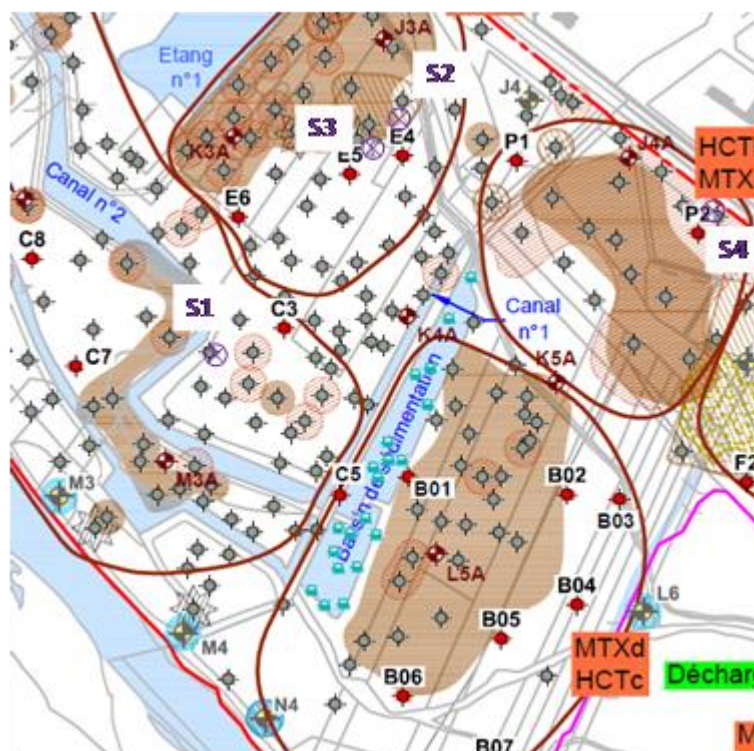


Figure 1 : Emplacement des points S1, S2, S3, S4 de prélèvements de sols sur la zone de la saligue

La présence de ronciers importants n'a pas permis de pénétrer à l'emplacement exact des points repérés et les prélèvements ont été réalisés en bordure de chemins d'accès ou en sous-bois. La Figure 1 porte les emplacements des points prélevés. Un point témoin a été prélevé sur une zone de saligue très semblable, situé à Artix et distant d'environ 6km.

Une description des différents points est donnée sur le Tableau 1 :

Tableau 1 : Description des points de prélèvement de sols sur la saligue

Points	Description	Coordonnées (Lambert 93)
--------	-------------	--------------------------

		X	Y
S1	Lisière de bois en contrebas intérieur du talus. 5-20cm sous la litière et quelques orties et autres herbacées	404456, 32	626278 3,81
S2	Bordure du chemin d'accès. Zone superficiel 5-10 cm au dessus d'un remblai très compact. Echantillonnage moyen sur 3 points distants de quelques mètres	404613, 63	626300 4,44
S3	Sous-bois en bordure et léger contrebas du chemin d'accès au piézomètre K3A. 5-20 cm sous la litière. Mélange de sol de forêt et de galets	404593, 13	626298 0,02
S4	Bordure de prairie régulièrement débroussaillé et de roncier mélangé à d'autres espèces herbacées ou arbustives.	404850, 81	626289 5,91
TsA (Artix)	Entre sous bois et chemin d'accès remblayé mais couvert de végétation. 5-15 cm.	410666, 28	626061 2,35

2.2. L'usine de Lacq

Sur le lot 97 de l'usine de Lacq, 12 points ont été présélectionnés en fonction des concentrations en métaux, hydrocarbures, HAP, BTEX que ces sols pouvaient contenir (tableau des analyses fourni par RETIA). L'usine étant en réhabilitation, ce lot est constitué, en surface, de remblais datant de plusieurs années. La nature de ce substratum et le temps imparti n'ont permis de prélevés que 6 points choisis en fonction de la diversité des contaminations supposés, de la répartition sur le site et de l'aspect du « sol ».

Une question importante sera de déterminer si ces sols sont représentatifs de la contamination préexistante et des résultats d'analyse de RETIA ou bien de sols de type remblais industriels avec l'activité associé autour (circulation d'engins, résidus divers...)

La Figure 2 montre les points prélevés sur la zone et le Tableau 2 en donne un rapide descriptif.

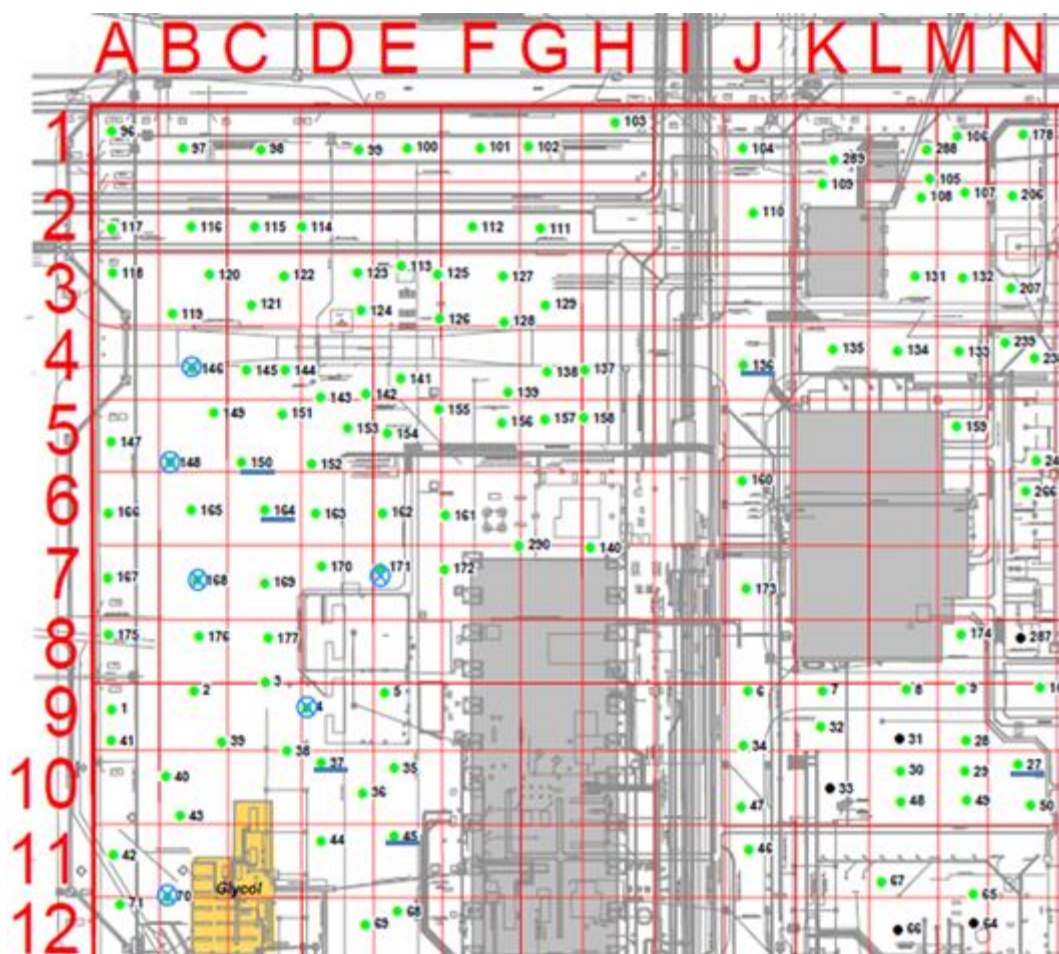


Figure 2 : Emplacements des points prélevés sur le lot 97 de l'usine de Lacq (cercles). Les points présélectionnés mais non prélevés sont soulignés.

Tableau 2 : Description des points de prélèvement de sol sur le lot 97 de l'usine

Points	Description	Type de contamination	Coordonnées (Lambert 93)	
			X	Y
146	Zone de remblai fortement compacté sans végétation. 0-10/15 cm.	HAP	405025,06	6263827,44
148	Zone très faiblement végétalisée. Remblai compact 0-20cm	Faible contamination (témoin pour site ?)	405018,10	6263817,39
168	Zone comportant quelques herbacées. 0-20 cm	Cr et Zn	405014,86	6263806,82
171	Zone comportant quelques herbacées 0-20 cm	As	405035,39	6263789,99
4	Zone comportant quelques herbacées 0-20 cm	Contamination moyenne en hydrocarbures	405019,71	6263779,98
70	Remblai gravillonné sans végétation 0-20 cm	BTEX	404987,90	6263763,64

4. site de Saumur

4.1. Contexte

Le site GDF-SUEZ de Saumur est une ancienne usine à gaz qui fait l'objet d'étude en vue de réhabilitation. Les éléments qui ont servi à préparer la campagne de prélèvements sont issus du rapport technique d'Egis Structures & Environnement datant de 2014 (W1100P01 v2). Les installations historiques et les principales investigations de 2013 (sondage, tranchées) sont reportées sur la Figure 3. Aucun travaux de réhabilitation n'ont été entrepris depuis.



Figure 1 : anciennes installations (violet) et principales investigations réalisées en 2013 (tranchées et sondages (Pm, SG, SAU))

La contamination est essentiellement due à des HAP (concentration maximale $\Sigma 16\text{HAP} = 36729\text{mg/kg}$), à des hydrocarbures (concentration maximale $\Sigma\text{HCT C10-C40} = 95528\text{ mg/kg}$) et localement à des ferrocyanures ferriques (jusqu'à 4780 mg/kg).

Pour déterminer l'emplacement des zones où prélever des sols, nous nous sommes référés aux concentrations en contaminants mesurées, aux synthèses pour le milieu sol et aux calculs de risque sanitaire de l'étude semi-générique pour les sols superficiels (0 à 1 m de profondeur).

Une douzaine de points pouvant constituer une gamme de contamination ont été présélectionnés (Tableau 1) ainsi que quelques autres points alternatifs pouvant être pris en cas d'impossibilité de prélever sur les premiers.

Tableau 1 : Présélection de points d'après le rapport technique 2014

Points sélectionnés	Benzène	Et-benzène	Naphtalène	16 HAPs	HCT (C10-C40)	Cyanures
	mg/kg MS					
PM59.4	11,3	1	4402	36729	95598	4780
PM66.5	57,2	9,38	5949	14620	20595	
PM42.1	0,05	0,05	20	6100		
PM16.1	0,07	0,05	470	4300		
SAU12	1	1	164	3020	2835	2,3
PM41.1	0,11	0,06	130	1700		15
PM21.1	1	0,1	42	1600		
SAU7	1	1	2,5	602	1323	4,19
PM58.1	0,1	0,1	2,5	153	600	807
SAU13	0,1	0,1	0,3	101	210	
PM40.1	0,05	0,05	0,05	0,17		1
PM3.1	0,05	0,05	0,05	4,7		1,9

Points alternatifs						
radier1	14	1,7	2000	5900		
PM9.1	0,05	0,05	71	3600		19
PM37.1	0,5	0,5	160	1500		120
PM45.1	0,05	0,05	5	830		
PM58.5	0,1	0,1	2,5	384	1370	2738
PM74.1	4,33	0,34	2,5	280	770	
PM25.1	0,05	0,05	2	170		340
PM12.1	0,05	0,05	1	18		1
PM7.2	0,05	0,05	0,05	0,02		

4.2. Réalisation des prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés le 1^{er} avril 2015. Les conditions météorologiques étaient clémentes après une période variable avec précipitations modérées sur les jours précédents. Les opérations se sont déroulées sans difficulté majeure. Les points situés à proximité des emplacements PM41, SAU12 n'ont pas été prélevés car recouverts d'enrobé. La zone autour de PM66.5 était très remaniée et peu identifiable. Le point proche de PM3 n'a pas été jugé intéressant car présentant un aspect visuel identique à d'autres points déjà échantillonnés (SR8, SR12).

Le Tableau 2 décrit le type de sol prélevé pour chaque point et la Figure 2 positionne les points sur une photo satellite par rapport aux précédentes investigations et zones présélectionnées. **La Erreur ! Source du renvoi introuvable.** illustre la nature de quelques sols

Tableau 2 : description des points prélevés sur l'AUG de Saumur

Points InnovaSol	Localisation et contexte	Lithologie
SR1	Point de surface (5-30cm). Remblai remanié	Sables et graviers gris (et un peu de sables roux)
SR2	Point de surface (5-30cm). Sol possiblement remanié par tranchée PM42	Sables grossiers sombres
SR3	Point de surface (5-30cm). Sol possiblement remanié par tranchées PM 73 et PM42	Sables grossiers sombres avec fragments goudronneux
SR4	Point de surface (5-30cm). Sol possiblement remanié par tranchées PM 74 et PM42	Sables grossiers sombres avec fragments goudronneux
SR5	Point de surface (5-30cm). Sol possiblement remanié par tranchées PM 72 et PM74	Sables grossiers sombres
SR6	Point en surface (5-30cm)	Sables grossiers jaunes et tuffeau
SR6p	Point profond (30-50cm)	Sables noirs gras
SR8	Point en surface (5-30cm). Remblais type	Sables grossiers jaunes
SR8p	Point profond (30-50cm)	Sables bruns à noirs
SR10	Sol remanié d'une précédente tranchée	Sables grossiers jaunes et noirs remaniés avec terres bleues
SR11	Point en surface (5-30cm) en bordure de la tranchée PM59	Sables bruns avec fragments goudronneux et odeur
SR12	Point en surface (5-30cm) en bordure de la tranchée PM59. Remblai type.	Sables grossiers jaunes
SR12p	Point profond (30-50cm)	Limons argileux gris à orange
SR14	Point en surface (5-30cm)	Terre sableuse brun clair. Nombreuses racines
SR15	Point de surface (5-30cm) sur un sol remanié d'une précédente tranchée. Fort couvert racinaire (lierre)	Sables remaniés avec petits fragments goudronneux et terres bleues

SR16	Point de surface (5-30cm) hors site (60m au NW de d'extrémité ouest du site)	Terre sableuse brune en remblais de bord de Loire
------	--	---



Figure 2 : positionnement des points prélevés sur l'AUG de Saumur

5. Site de St Cyprien

Les prélèvements InnovaSol ont été réalisés le 21 mai 2015, après un épisode de pluies orageuses pendant les 36 à 48 heures précédentes. Les conditions météorologiques sur site étaient clémentes et venteuses. Les opérations se sont déroulées sans difficulté majeure. Le jour de l'opération, l'accès à la cinquième parcelle nous ayant été refusé, nous avons finalement réalisé un échantillon moyen à forte contamination potentielle sur un des tertres de terres excavées les plus polluées. La Figure 3 présente la localisation des zones de prélèvement sur l'ensemble du site.

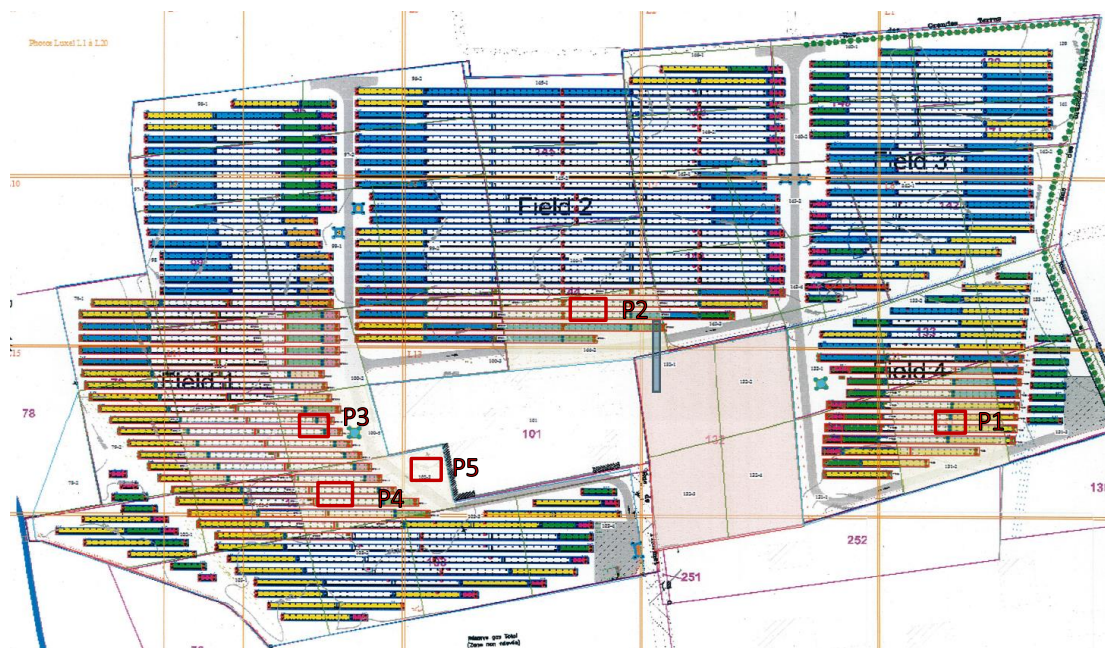


Figure 3 : localisation des points de prélèvements de sol sur le site de Saint-Cyprien. P1 à P4 parcelles prélevées par l'INERIS (avril-mai 2014) et InnovaSol (mai 2015). P5 échantillon récolté par InnovaSol sur le tertre de terres excavées.

Les sols, en partie abrités par les panneaux photovoltaïques, n'étaient pas détrempés mais humides à partir de quelques centimètres de profondeur ; ils ont pu être tamisés à 5mm directement sur place. Les sols sont apparus assez semblables, sablo-limoneux parfois caillouteux mais ceux de la parcelle P2 sont apparus nettement plus humides. Afin d'éviter toute interférence avec des éléments métalliques, il a été pris soin de prélever à distance des poteaux en métal soutenant les panneaux ainsi que des zones de gouttière entre ces derniers.

La manipulation de sols secs prélevés sur le tertre a nécessité le port d'un masque de protection contre les poussières et particules. Chaque point prélevé a été signalé d'une étiquette compte tenu de l'intervention dans les jours suivants de l'Université de Franche-Comté pour la pose de mésocosmes à escargot (projet TROPE).

Les prélèvements réalisés pour la fondation InnovaSol ont été réalisés juste à gauche de ceux effectués par l'INERIS en avril et mai 2014 dans la mesure où ceux-ci avaient beaucoup remanié la terre. La Figure 4 schématise le positionnement des deux séries d'échantillonnage et le Tableau 3 mentionne les coordonnées des sous-échantillons InnovaSol.

Les sols ont été ramenés le lendemain puis étalés à l'air ambiant en mélangeant de façon homogène les sous-échantillons de chaque parcelle. Ils ont été laissés à sécher en couche d'environ 2 cm d'épaisseur pendant 3 jours avant d'être stockés en bidon.

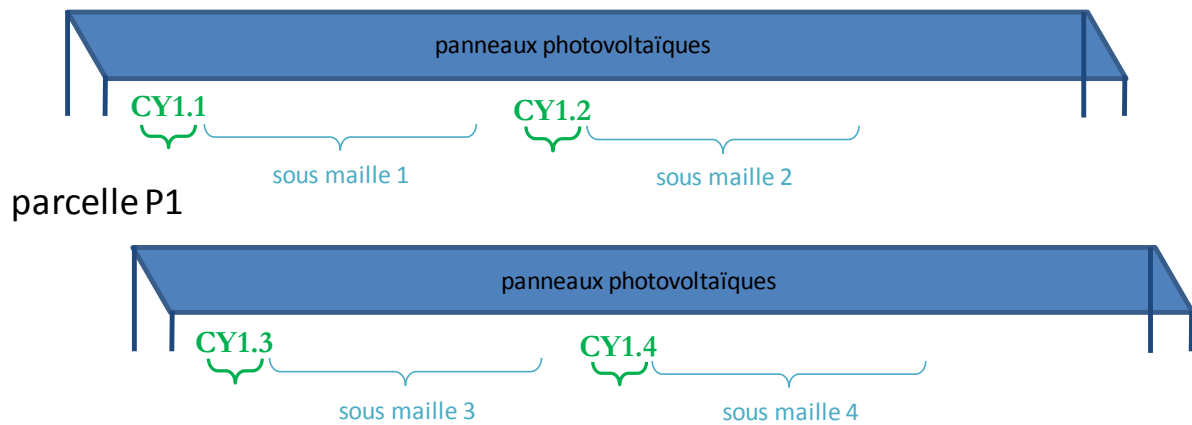


Figure 4 : Schéma du positionnement des prélèvements InnovaSol (CY) par rapport à ceux de l'INERIS (sous-maille)

Tableau 3 : coordonnées Lambert II étendu des points de prélèvements

parcelles	points	Est	Nord	points	Est	Nord
P1	CY 1.1	747481	2061997	CY 1.2	747468	2061999
	CY 1.3	747482	2062002	CY 1.4	747467	2062003
P2	CY 2.1	747278	2062051	CY 2.2	747270	2062053
	CY 2.3	747273	2062060	CY 2.4	747267	2062061
P3	CY 3.1	747116	2061997	CY 3.2	747106	2061996
	CY 3.3	747119	2062004	CY 3.4	747104	2062001
P4	CY 4.1	747136	2061960	CY 4.2	747125	2061958
	CY 4.3	747139	2061966	CY 4.4	747130	2061964
Tertre	CY 5	747174	2061968			

ANNEXE 4.6b

Rapport scientifique

Synthèse de l'application d'une batterie de biotests à l'étude 7 sites contaminés

1. Introduction

Dans le cadre du volet écotoxicologique de la fondation InnovaSol, l'année 2015 a été notamment consacrée à réaliser des études sur 4 sites afin de les intégrer et compléter le travail entamé à partir des 3 premiers sites : Bretenoux, Beauvais et Lacq

Ce rapport présente l'exploitation de l'ensemble des données recueillies sur les 7 sites

1.1. Les sites étudiés en 2015

Les 4 sites étudiés en 2015 sont les suivants:

- Le site GDF-SUEZ de Saumur est une ancienne usine à gaz qui a fait l'objet d'études en vue de réhabilitation. La contamination est essentiellement due à des HAP, à des hydrocarbures et localement à des ferrocyanures ferriques.
- Le site de Saint-Cyprien près de St-Etienne fait partie du réseau des sites ateliers. Il a été choisi afin de mener sur un même site une comparaison entre les données fournies par la batterie de biotests avec celles d'autres indicateurs notamment ceux issus des programmes « Bioindicateurs » de l'ADEME. Il est caractérisé par une contamination principale en PCB, dioxines et furanes. Un accord d'échange de données a été établi avec les programmes APPOLINE et TROPHÉ. Un rapport spécifique est consacré à ce travail.
- Le site EDF de Montereau près de Montereau-Fault-Yonne (77) comprend d'une part une centrale thermique en activité et d'autre part des terrains remaniés suite à la déconstruction de l'ancienne centrale thermique. C'est sur cette dernière zone que s'est déroulé l'opération de prélèvement de sols sur un tertre contenant un gradient de contamination en PCB et hydrocarbures.
- Le site SNCF de Bordeaux Gattebourse comportait un ensemble de bâtiments construits entre 1886 et 1950 dont l'activité était essentiellement liée à la manutention, à l'entreposage de matériel, de produits et déchets divers. Un ancien quai aux hydrocarbures, un parc à charbon et une forge étaient également signalés. Les analyses antérieures montraient une contamination principalement due aux métaux et ponctuellement par HAPs et hydrocarbures.

Pour ces sites comme pour les précédents, les points de prélèvement ont été choisis à partir des données disponibles sur des analyses et études antérieures de façon à couvrir un gradient de contamination incluant le point « le plus » contaminé, le point « le moins » contaminé et si possible un sol témoin hors site espéré comme non contaminé.

1.2. Rappel sur les biotests utilisés

Nous rappelons ici les biotests utilisés et les paramètres mesurés pour caractériser les sols prélevés sur les sites :

Biotests sur végétaux

La méthodologie utilisée est inspirée des normes ISO 11269-1 et 11269-2. Brièvement :

- La mesure de la biomasse aérienne fraîche de 6 espèces végétales (blé, moutarde, cresson, sorgho, laitue et tomate) est réalisée après 14 jours d'exposition en conditions contrôlées dans une enceinte phytotronique.
- Les longueurs de tiges et racines des 6 espèces végétales ont été mesurées après exposition en kits phytotox (MicrobioTests Inc.) placés pendant 5 jours (7 jours pour les laitues et tomate) dans une étuve à 25°C.
- Du terreau horticole est utilisé comme contrôle interne d'exposition.

Biotests sur ver de terre

Les essais de toxicité aiguë sur le ver de terre *Eisenia fetida* sont adaptés de la norme ISO 11268-1. Ce test vise à déterminer la mortalité observée sur le sol pur et sur le sol dilué de moitié par un sol témoin (sol ISO). En absence de forte mortalité, les vers sont pesés et la variation de masse est prise en compte. Dans le cadre des travaux de la fondation InnovaSol nous prenons en compte un indicateur synthétique de la variation de masse. Il s'agit de la moyenne, sur sol pur et sol dilué, des variations de masses corrigées de celle mesurée sur le sol ISO témoin.

Microtox®

Le test du Microtox® indique la toxicité d'un effluent ou d'un extrait de matrice solide en fonction de l'atténuation de la bioluminescence de la bactérie *Vibrio fischeri*. Ce test a été mis en œuvre selon le protocole en phase solide d'Environnement Canada. Une EC₅₀ à 20 min est déterminée à partir de dilutions d'un extrait de sol dont la concentration initiale est de 0,10 g/ml.

1.3. Autres paramètres étudiés

La démarche entreprise dans le cadre des travaux de la fondation InnovaSol est une approche « matrice » qui cherche à mettre en évidence les effets induits sur les organismes par le sol dans son entier. En cela elle est complémentaire de l'approche « substance » (analyses physicochimiques et comparaison avec les banques de données toxicologiques) souvent réglementaire mais qui ne suffit pas à évaluer le risque généré par la concentration d'un contaminant (souvent d'un mélange de contaminants).

Mais outre la contamination, des facteurs propres au sol peuvent influencer la réponse des organismes. C'est pourquoi les données obtenues par les biotests ont été confrontées à 2 paramètres essentiels du sol : le pH et la teneur en matière organique.

Enfin les résultats sont mis en perspective avec les analyses de contaminants.

2. Résultats sur les biotests végétaux

2.1. Classement des sols selon les variables normées

Les biotests sur les végétaux permettent de réaliser plus facilement un nombre de répétitions plus important pour une même modalité, de générer davantage de données et d'avoir un meilleur aperçu de la dispersion des données. Ainsi, lorsque la toxicité du sol n'est pas trop élevée et ne limite pas la germination des plantes, on recueille au moins 5 valeurs pour la biomasse, la longueur de tige et la longueur de racine.

Le traitement des données obtenues sur les 3 premiers sites a d'abord été réalisé à partir des valeurs centrées-réduites utilisant la moyenne et l'écart-type calculés sur l'ensemble des sols. Cela aboutissait à privilégier la variation inter-sites par rapport à la variation intra-site. C'est pourquoi nous avons préféré normer les données en rapportant les valeurs de chaque site aux valeurs correspondantes du témoin terreau d'exposition.

La Figure 1 présente le classement des sols en boxplot à partir des valeurs normées. Cinq sols placés à gauche du graphique (P6 à P17) présentent des valeurs très faibles correspondant à des sols toxiques. Ils appartiennent au site de Bretenoux (rouge) qui se positionne sur l'échelle avec le site de Montereau (bleu clair) parmi les sols les plus impactant. A l'opposé, la plupart des sols de Beauvais montrent peu d'effet, à part les sols E10p et E81p prélevés plus en profondeur et davantage contaminés par les métaux. Les sols de St Cyprien (violet) révèlent également peu d'effet sur les végétaux. Placés en milieu de gamme on trouve les sols de Bordeaux Gattebourse ainsi que les sols de Lacq (vert) prélevés sur la zone de saligue (LS). Les sols de Lacq provenant de la zone usine (LU) semblent montrer davantage d'impact. Enfin, on note que les sols du site de Saumur sont positionnés presque tout au long de l'échelle.

On remarque que lorsque des sols témoins « hors-site » ont pu être prélevés, ils présentent moins d'impact que les autres sols du site et que la plupart de tous les sols testés. C'est le cas pour : MOHS, GBHS, P13. Cependant, pour 3 autres sols témoins P20, SR16 et LTsa, le développement des végétaux n'a pas été optimal. Cela peut être en raison du contexte local (par exemple résidus de biocides à proximité de parcelles agricoles) et rend compte de la difficulté connue en écotoxicologie de terrain à trouver un réel sol témoin.

Ce classement met ainsi en évidence aussi bien des variations inter-sites dues à la fois à la contamination et au contexte pédologique que des variations intra-sites dues pour l'essentiel au gradient de contamination. Cependant, l'existence d'une assez forte dispersion des données pour chaque sol (avec la présence d'outliers) aboutit à une discrimination peu aisée sur l'échelle verticale et la séparation entre niveaux d'impact n'est pas aisée dans la zone intermédiaire.

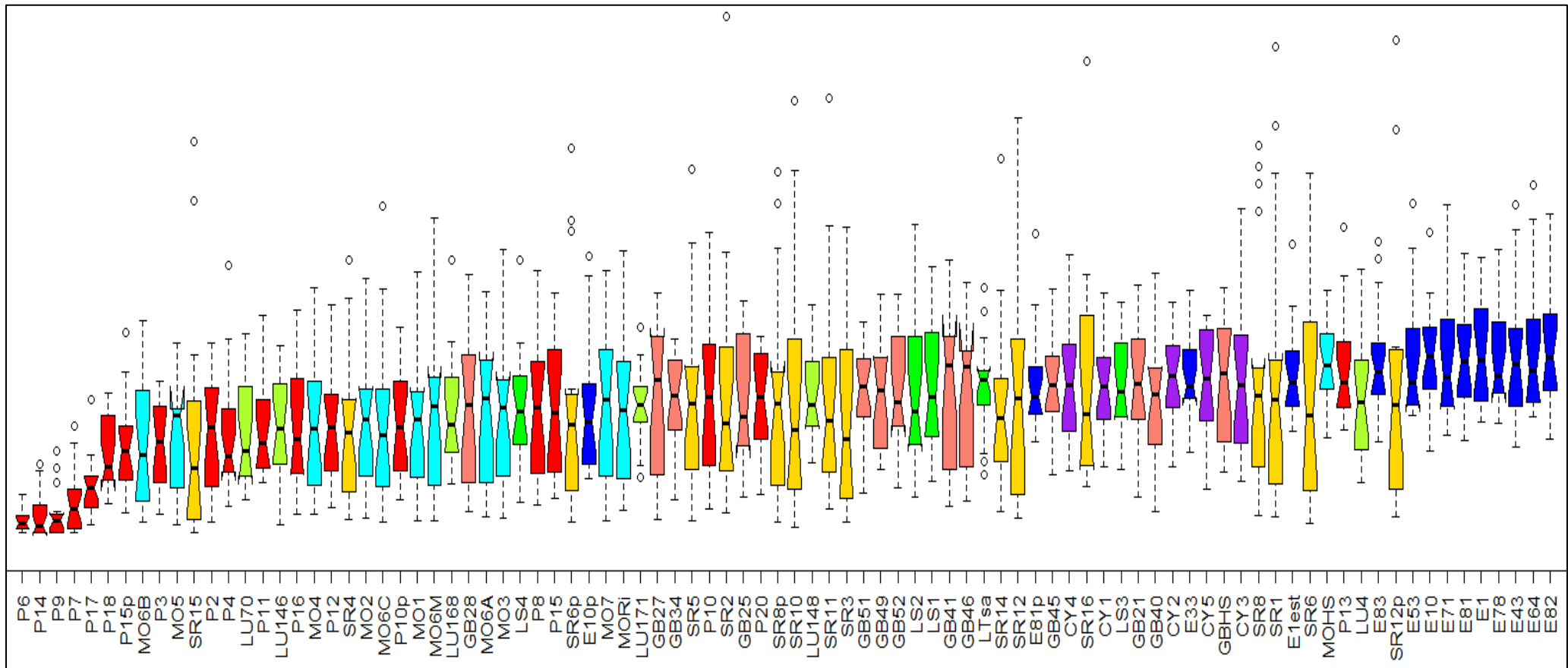


Figure 1 : Boxplot des sols issus des 7 sites étudiés à partir des variables normées par les valeurs obtenues sur terreau. Classement dans l'ordre des moyennes croissantes. P en rouge : Bretenoux ; MO en bleu clair : Montereau ; SR en jaune : Saumur ; L en vert : Lacq ; GB en rose : Bordeaux Gattebourse ; CY en violet : St Cyprien ; E en bleu foncé : Beauvais

2.2. Rapport tige/racine

Une approche utilisée en biologie végétale consiste à observer le rapport entre la tige et la racine ce qui peut fournir des indications sur la stratégie de la plante pour l'allocation de ces ressources en réponse à un stress, ici de contamination. Des essais ont été menés apportant quelques informations complémentaires. Cependant, la durée d'exposition (5 à 7 jours) avant la mesure des longueurs a été jugée trop courte. En effet, la plantule juste germée dépend encore en grande partie des réserves de la graine et les mécanismes de croissance mis en jeu ne sont pas les mêmes. On a donc préféré ne pas interpréter les données des rapports tige/racine, mais les observations sont fournies à titre indicatif en annexe.

2.3. Analyse statistique des données sur végétaux

Les données de plante concernent la biomasse, la longueur des tiges et des racines pour 6 espèces : blé (B), tomate (T), cresson (C), laitue (L), moutarde (M), sorgho (S), soit 18 variables. Les variables ont été normées par les valeurs obtenues pour le Terreau sur chaque site. Les données ont été acquises sur 7 sites pour un total de 90 sols. La visualisation de ces résultats a été effectuée dans un premier temps grâce à une ACP (Analyse en Composantes Principales). Il apparaît assez clairement (Figure 2) que les différents sites sont bien séparés par l'ACP. Sachant que les sites ont été prélevés pour comporter un gradient de contamination, ceci conduit à penser qu'une partie significative de l'ACP provient soit des différences de type de sol entre les sites soit de niveaux de réponse différents entre des contaminations différentes. Mais la première hypothèse semble confirmée par le positionnement des variables pH et matière organique (OM), qui sont dirigées dans le sens de la différenciation des sites.

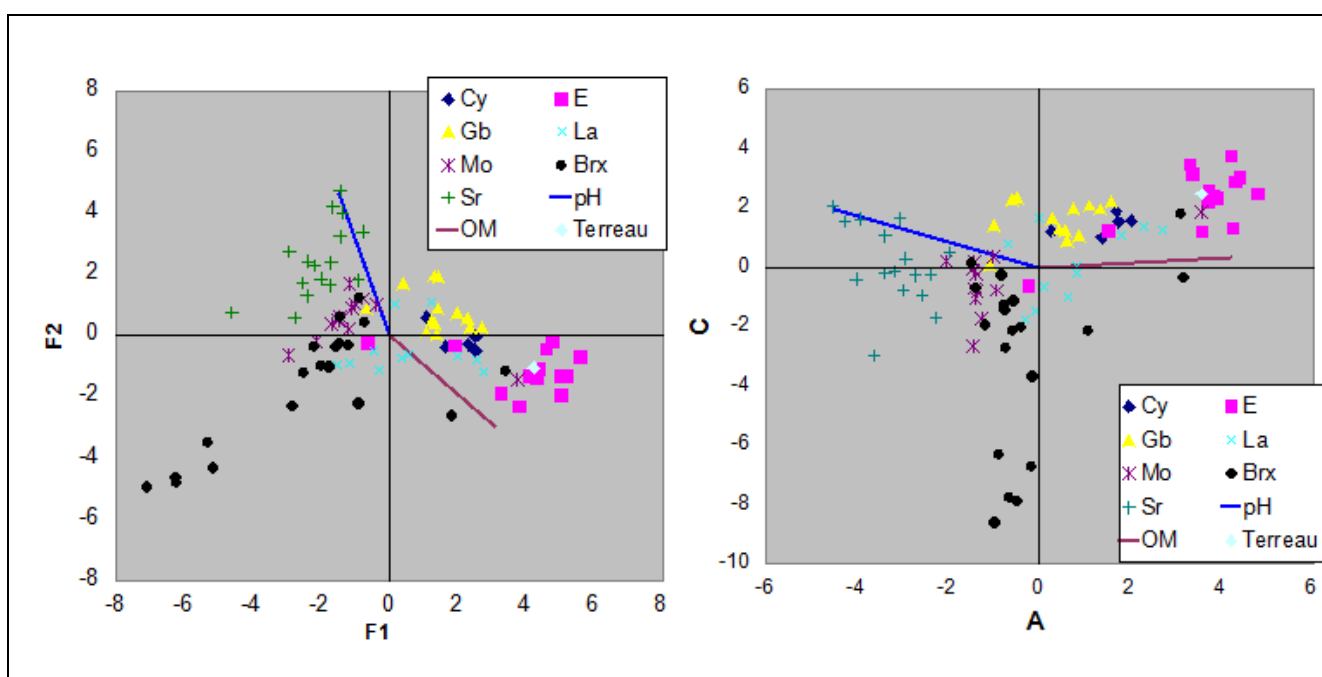


Figure 2 : Résultats par site des deux premiers axes de l'ACP. A gauche sans rotation, à droite avec rotation

Nous voyons de plus qu'un site montre un gradient important le long d'un axe situé à environ 45° des axes majeurs. Ce site est celui de Bretenoux sur lequel la pollution la plus importante était facile à identifier pour les points P6, P7, P9, P14 proche de la zone source (égouttage de la créosote = HAPs) et avec un point sans aucune végétation constitué par du remblai de mâchefers (P17).

De façon à mieux séparer les effets, nous avons opéré une rotation des axes, afin d'avoir un axe F2 qui maximise l'effet contamination. Il est intéressant de constater que lorsque la rotation est effectuée pour identifier l'axe 2 à la contamination, le pH et la teneur en matière organique sont orientés selon l'axe 1. Nous pouvons donc estimer qu'après rotation, le premier axe, appelé A, rassemble la valeur agronomique du sol, alors que le deuxième, appelé C, représente la contamination. Nous pouvons constater qu'avec cette rotation, certains sites (Sr, Mo, La) montrent, de façon moins marquée que Bretenoux, un gradient de contamination. Il apparaît que le terreau est situé correctement : avec une bonne valeur agronomique et une contamination minimale. On remarque que les sols du site E (Beauvais) sont regroupés autour du terreau mettant en évidence comme sur la Figure 1 la très faible contamination de ce site. A l'opposé des sols E, les sols Mo montrent une composante affectée par des pH élevés.

L'interprétation des axes A et C après rotation est un peu complexe. Nous pouvons voir sur la Figure 3 que l'axe A est en grande partie composé des données biomasses, avec une opposition des valeurs de laitue et des racines de moutarde. L'axe C est plus complexe : les contributions majeures sont constituées des tiges et racines pour le blé, le sorgho et la tomate et des tiges de cresson et de moutarde. La contribution des biomasses à cet axe n'est pas nulle. Ceci indique que contrairement à l'axe A qui pourrait être relié principalement à la biomasse, l'axe C est constitué de nombreuses variables et ne pourrait donc être obtenu avec une seule plante. Ceci permet peut-être de comprendre pourquoi il n'est pas aisé de faire le lien entre la croissance d'une plante et la contamination.

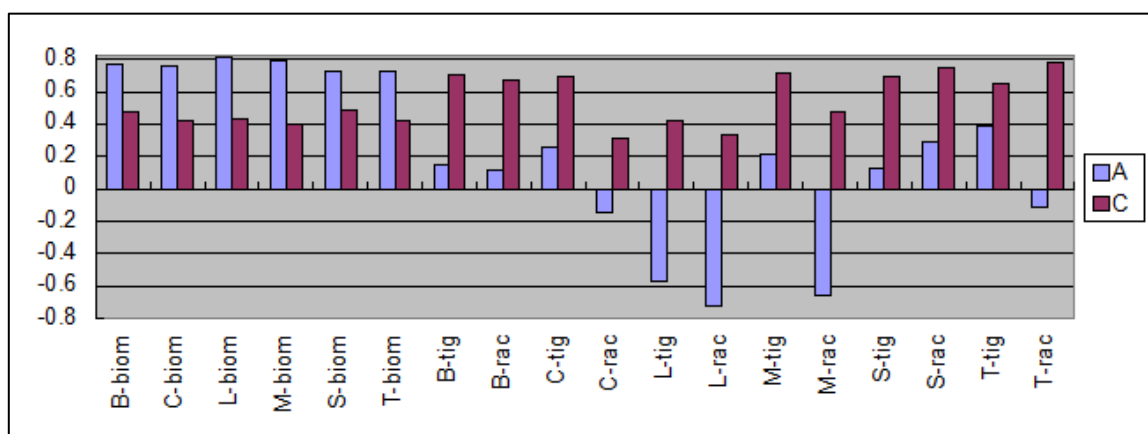


Figure 3 : contributions des différentes variables aux axes A (agronomie) et C (contamination), biom : biomasse, rac : racines, tig : tiges (noms des espèces dans le texte)

3. Comparaison avec d'autres biotests

3.1. Ver de terre et microtox

Au cours de nos travaux deux autres biotests ont été mis en œuvre sur 62 des 90 sols prélevés : le test de toxicité aiguë sur ver de terre et test du microtox® (cf. § 1.3). Nous avons pris en compte les variations de masse du ver et la CE_{50} du microtox et leurs valeurs normées (minimum 0 et maximum 1) sont reportées pour les sols sur la Figure 4 selon la valeur croissante du facteur C (normé lui aussi).

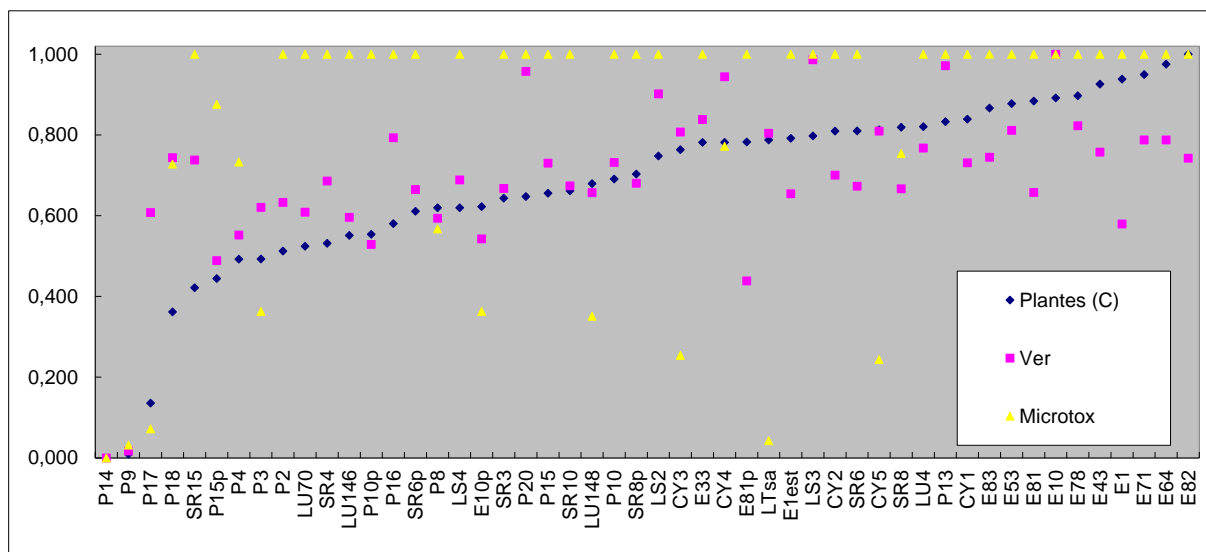


Figure 4 : valeurs normées des trois tests réalisés sur les sols : facteur C issu de l'ACP des données sur végétaux, variation de masse du ver de terre et CE_{50} du microtox. La courbe en

En premier lieu, il apparaît assez clairement que le test microtox réagit sur peu de sols et que hormis pour les trois sols très contaminés (P14, P9, P17), la valeur de ce test est très différente de celle des deux autres tests. Sachant que ce test est sensé mesurer l'effet de la contamination sur une bactérie d'origine marine (*Vibrio fischeri*) et qu'il peut être facilement sujet à interférences, nous pensons, à l'instar d'autres auteurs, que ce test n'est pas adapté à la mesure de la pollution dans les sols. Cependant, ce test est également régulièrement utilisé en écotoxicologie pour évaluer la toxicité de lixiviats de différentes matrices. Ponctuellement il pourrait agir comme signal d'alerte.

Nous pouvons voir que pour une majorité des sols nous avons une concordance entre les tests plantes et le test sur ver de terre. Il existe cependant des sols sur lesquels ces indicateurs sont différents, sans que l'on puisse décider lequel est le plus pertinent, le microtox ne pouvant nous aider dans cette décision. L'explication réside aussi dans le fait que la biodisponibilité des contaminants n'est pas la même pour les invertébrés et pour les végétaux, dépendant à la fois des molécules et des conditions du milieu sol.

4. Indice de Réponse Biologique du Sol (IRBS)

Au-delà de l'interprétation des résultats obtenus sur les biotests, nous avons souhaité, dès le départ, développer un outil synthétique d'aide à la décision qui permettrait de catégoriser l'impact écotoxicologique des sols étudiés. Nous avons défini l'Indice de Réponse Biologique du Sol (IRBS) comme étant la moyenne de 3 indicateurs issus des biotests :

- Indicateur végétal : somme des valeurs normées de la biomasse et de la racine. Les études précédentes avaient montré que la tige était moins discriminante et redondante avec la biomasse
- Indicateur ver : valeurs normées de la variation de masse du ver de terre
- Indicateur microtox : valeurs normées de la CE50 obtenue sur le microtox

Les sols sont ensuite classés en 4 catégories d'impact en fonction des valeurs de l'IRBS et d'un critère semi-quantitatif : le nombre d'indicateurs impactés. Les seuils ont été choisis de façon à limiter les zones d'incertitude entre 2 catégories. Nous définissons ainsi :

- Sol non impacté : $IRBS > 0,5$ et tous les indicateurs $> 0,25$
- Sol à impact peu probable : $0 < IRBS < 0,5$ et un indicateur $< 0,25$
- Sol à impact probable : $-1 < IRBS < 0$ et deux indicateurs $< 0,25$
- Sol à impact certain : $IRBS < -1$ et tous les indicateurs $< 0,25$

La normalisation des variables étaient jusqu'à présent réalisée en fonction de la moyenne et de l'écart-type de chacune d'entre-elles sur l'ensemble des sites considérés. A chaque nouveau site, l'échelle des réponses se complétait mais la conséquence était qu'à chaque nouveau site étudié, les valeurs précédemment attribuées aux sols des sites antérieurs pouvaient varier. Ayant obtenu une gamme de réponse assez large sur les 5 premiers sites (Bretenoux, Beauvais, Lacq, Saumur, Saint-Cyprien), nous avons décidé de normer les variables à partir des moyennes et écart-types de ces 5 sites. Afin de vérifier la stabilité de l'échelle, les deux méthodes de normalisation ont été comparées.

La Figure 5 présente les valeurs prises par l'IRBS pour chaque sol selon que les variables ont été normées sur tous les sites (7) ou sur les 5 premiers. On constate que l'écart entre les 2 méthodes de normalisation est réduite ou nul et qu'il a tendance à augmenter lorsque la valeur absolue de l'IRBS est plus élevée. Il y a ainsi :

- 3 sols avec écart $< 0,29$
- 5 sols avec écart $< 0,13$
- 12 sols avec écart $< 0,1$
- 42 sols avec écart $< 0,05$

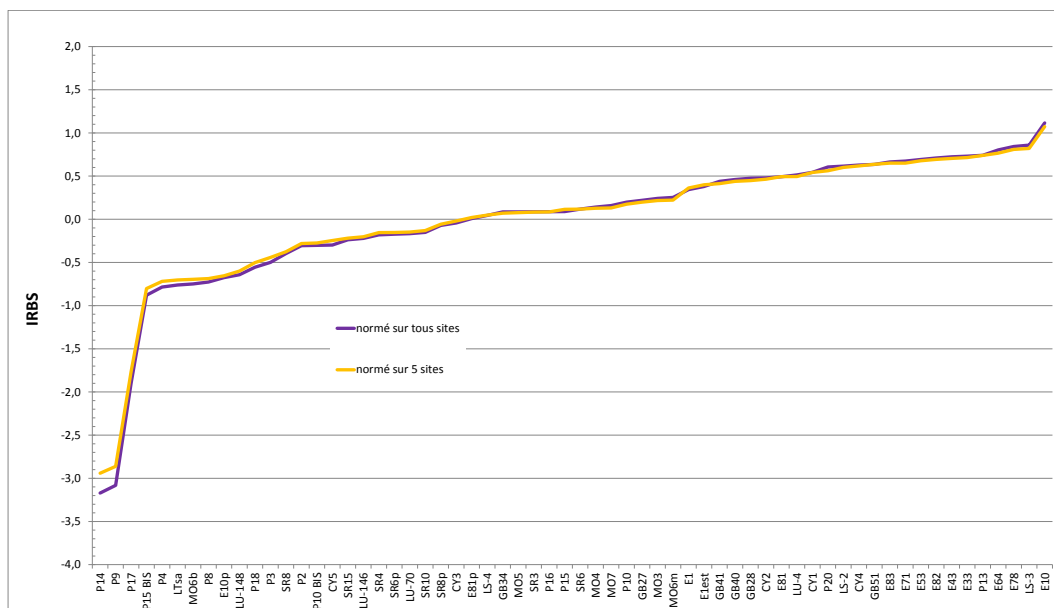


Figure 5 : Valeurs de l'IRBS selon la méthode de normalisation des variables. Les sols sont classés selon l'écart décroissant entre les 2 valeurs

Compte tenu des seuils fixés entre les catégories d'impact des sols, on considère que les écarts entre les méthodes inférieurs à 0,05 sont négligeables et que ceux inférieurs à 0,1 n'ont que peu d'influence. Enfin pour les 8 sols avec des écarts plus importants, ils appartiennent à des sols dont l'IRBS est inférieur à 0,25 c'est-à-dire dans des catégories dont l'écotoxicité est nettement avérée.

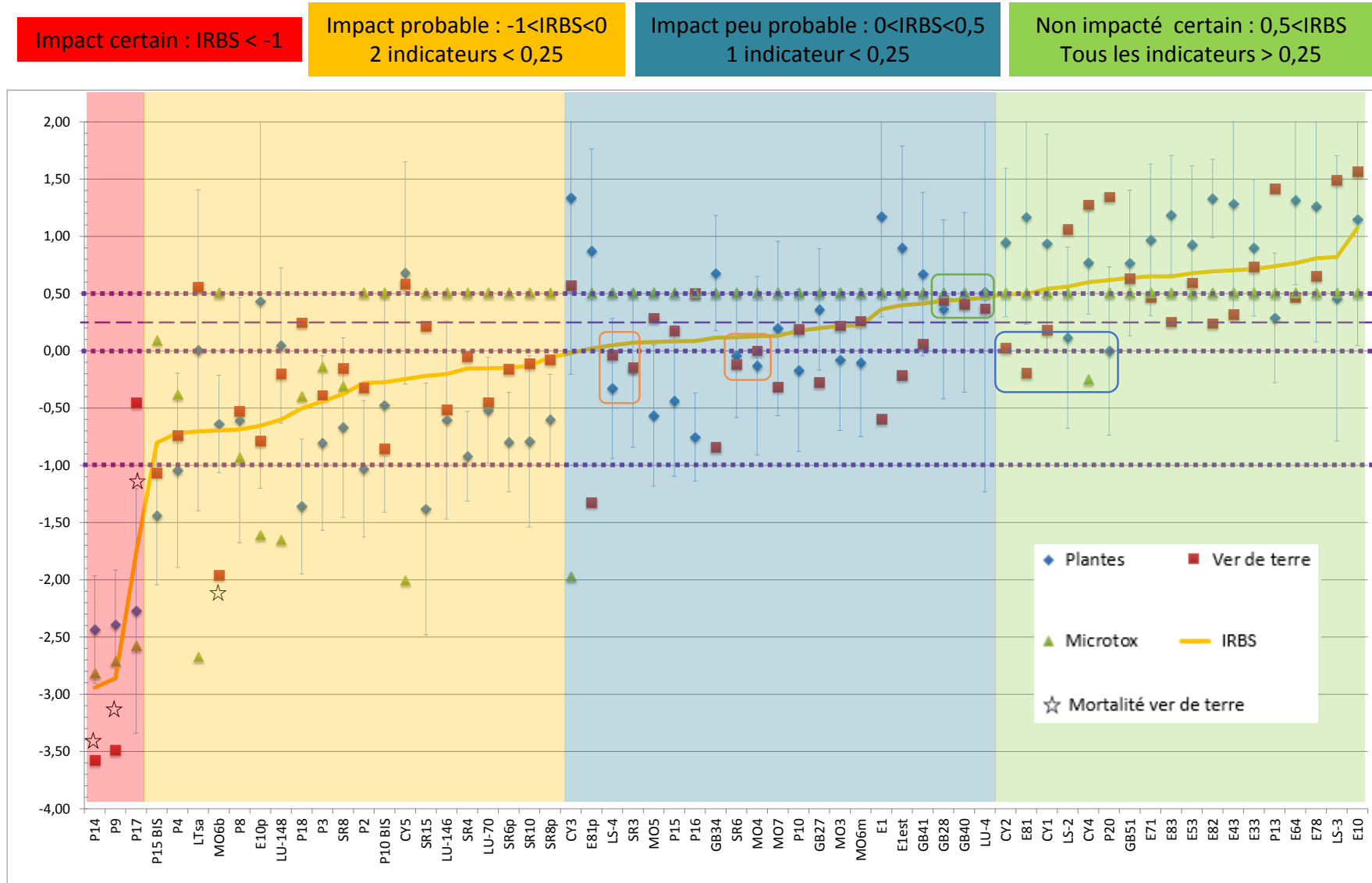


Figure 6 : Indicateurs issus des biotests et Indice de Réponse Biologique du Sol (IRBS) normés à partir des 5 premiers sites étudiés. Les barres d'erreur représentent l'écart-type pour l'indicateur végétal.

Les indicateurs et l'IRBS normés sur les 5 premiers sites sont représentés sur la Figure 6 où l'on a également reporté les 4 catégories d'impact définies précédemment. Pour compléter les observations concernant les écarts entre valeurs d'IRBS selon la méthode de normalisation, on a constaté que le fait de normer en fonction des valeurs des 5 premiers sites avait entraîné un changement de catégorie pour seulement 4 sols :

- trois sols à la limite entre impact nul et impact peu probable : LU4 passant de non impacté à impact peu probable, E81 et CY2 passant d'impact peu probable à non impact. Nous nous situons dans une zone grise d'incertitude
- Le sol CY3 passe d'impact probable à impact peu probable. Mais le positionnement de ce sol est dû à une valeur faible obtenue sur le test microtox

Ainsi, nous montrons que l'échelle IRBS présente une bonne stabilité et que la normalisation des variables sur les 5 premiers sites pourra être utilisée pour tous les sites à venir sans que cela modifie les valeurs déjà obtenues sur les sites antérieurs.

D'autre part, les petits écarts constatés entre les 2 méthodes de normalisation et les quelques changements à la limite entre 2 catégories nous permettent d'estimer une incertitude sur la définition des seuils de $\pm 0,05$ à $0,1$ unité IRBS. On remarque alors que certains sols (entourés sur la Figure 6) pour lesquels on reconnaissait une incohérence entre limite de seuil IRBS et nombre d'indicateurs impactés se situent presque tous dans ces zones grises d'incertitude que l'on retrouve fréquemment dans les évaluations écotoxicologiques à la limite entre deux catégories d'impact.

Au final selon les marges d'incertitude que l'on se donne on peut estimer que 71 à 87% des sols étudiés sont classés dans la bonne catégorie d'impact.

5. Mise en perspective avec les données polluants

Sur les sols des extractions au dichlorométhane ont été réalisées pour extraire les HAP et à l'acide nitrique pour les métaux, afin d'estimer la contamination. Ces données n'ont été comparées aux données écotoxicologiques qu'après traitement de celles-ci. La Figure 7 compare les données du facteur C et des mesures HAP (16 molécules EPA), polluants présents sur la majorité des sites étudiés (hormis sur le site E).

Il est assez clair qu'il n'y a pas de relation linéaire simple entre l'écotoxicité et les teneurs en HAP, cependant nous voyons une tendance générale assez marquée de diminution des teneurs en HAP sur l'échelle de contamination. La question du lien écotoxicité - contamination est évoquée et non résolue depuis longtemps, car l'écotoxicité résulte de très nombreuses molécules dont une majorité ne sont pas mesurées et de facteurs de biodisponibilité mal connus. Nous avons montré par ailleurs, avec la technique de l'EDA (Effect Directed Analysis) que les 16 HAP ne représentent que 10 à 40% de la charge écotoxicologique des sols, alors que des dérivés de HAP peuvent être bien plus toxiques. De nombreux articles montrent aussi que des HAP "vieillis" dans les sols sont très peu biodisponibles. Cependant la diminution globale des teneurs en HAP sur l'échelle de baisse de l'écotoxicité tendrait à mettre en évidence leur rôle non négligeable dans l'impact des sols étudiés.

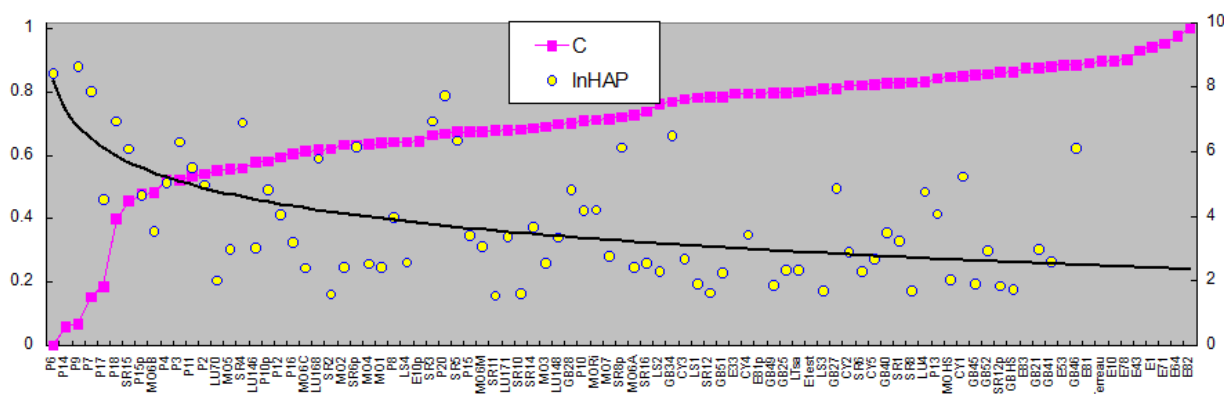


Figure 7 : Comparaison des données écotoxicologiques (facteur C normé) et des données de contamination en HAP (exprimée en log)

En ce qui concerne les métaux, il n'a pas pu être observé de relation... De même ni le facteur A (agronomie), ni les données de vers de terre ne montrent de relation, même globale, avec les données HAP (données non montrées).

6. Conclusion

Les réponses des biotests végétaux et ver de terre sont globalement similaires avec un indicateur végétal comprenant biomasse et longueur de racine qui est à privilégier à la fois par le nombre de données fourni et par sa fiabilité.

Les résultats sur ver de terre sont souvent cohérents mais il peut y avoir quelques divergences car des organismes appartenant à des groupes biologiques différents peuvent présenter des niveaux de sensibilité variés et ne pas réagir aux mêmes contaminants. D'où l'intérêt de le conserver dans la batterie de biotests.

Le microtox s'est avéré dans l'ensemble peu sensible ou apportant occasionnellement des réponses contradictoires avec les deux autres biotests. Il pourrait rester un outil d'alerte mais il conviendrait d'étudier un autre indicateur microbien plus adapté à l'évaluation de la toxicité des sols.

Grâce aux biotests végétaux, l'influence de la contamination (marquée sur certains sites) a pu être différenciée de celle des paramètres du sol que sont le pH et matière organique. La connaissance pédologique apparaît ainsi indispensable à une bonne interprétation écotoxicologique.

La contribution des 3 paramètres mesurés et des espèces végétales testées a pu être estimée. La réponse de la biomasse est jugée stable, influencée à la fois par la pédologie et la contamination. Quatre espèces répondent mieux à la contamination : blé, sorgho, tomate et moutarde.

Pour la classification des sols, une méthode stable de calcul de l'indice IRBS a pu être développée. Avec une incertitude réduite, l'IRBS a fourni une différenciation nette et une classification cohérente en 4 catégories d'impact des sols issus des 7 sites étudiés.

ANNEXE 4.6c

Rapport scientifique

Comparaison des biotests de la batterie InnovaSol avec le biomarqueur végétal Oméga-3

1. Introduction

Dans le cadre des travaux de la fondation Innovasol, un objectif de l'année 2015 était de comparer les tests écotoxicologiques de la batterie avec d'autres méthodes et particulièrement avec l'indice Oméga-3 développé dans le cadre des programmes biomarqueurs de l'ADEME et répondant à la norme (AFNOR XP-X31 233¹)

1.1. Description de l'indice Oméga-3

L'indice Oméga 3, développé par le laboratoire « LEB Aquitaine Transfert », est un biomarqueur biochimique permettant de mettre en évidence une exposition des végétaux à divers contaminants du sol (métaux et organiques). Plus précisément, cet indice rend compte de l'état de dégradation des lipides chloroplastiques en présence de contaminants dans le sol. La dégradation lipidique induite par la présence de contaminants est évaluée en mesurant la composition en acide gras des feuilles des végétaux et en calculant l'indice Oméga 3, représenté par le rapport de la teneur en C18:3 sur celle des autres acides gras à 18 atomes de carbone. Les effets mesurés sur les végétaux sont observés même avec des contaminants présents à des doses « subaigües », n'altérant ni la germination ni la croissance des plantes, voire n'entraînant aucun phénotype « visuel » particulier (chlorose, jaunissement des feuilles...).

L'indice Oméga-3 peut être déterminé *ex situ* sur de la laitue (norme) et/ou sur des végétaux cultivés en conditions contrôlées ou bien sur des végétaux prélevés *in situ* (travaux encore en cours de développement)

1.2. Méthodologie

Trois pots semés avec 6 graines de laitue sont exposés durant au moins 14 jours dans une enceinte phytotronique selon les conditions suivantes: lumière (8500 - 9000 lux) = 16 h, 25°C, humidité 60 % et obscurité = 8 h, 16°C, humidité 80 %.

Deux à trois échantillons sont prélevés par pot soit 6 à 9 échantillons au total par sol testé. Un échantillon est constitué d'un morceau de la feuille F1 la plus âgée découpé à l'aide d'un ciseau (environ 1 cm²) et placé dans un tube en verre contenant 1 ml de méthanol et 2,5% d'acide sulfurique.

Les pourcentages de chaque acide gras sont ensuite déterminés en chromatographie en phase gazeuse puis le rapport « C18:3/(C18:0+C18:1+C18:2) » est calculé. En vue de comparaison entre différentes espèces, l'indice oméga-3 peut-être ensuite normalisé à 1

¹ AFNOR Mai 2012. Norme XP X31-233 : Qualité du sol - Détermination des effets des polluants sur la flore du sol - Effets des sols contaminés sur la composition en acides gras foliaires de *Lactuca sativa*

pour toutes les espèces en le divisant par la valeur individuelle la plus élevée obtenue pour chaque espèce sur l'ensemble d'une série.

D'autre part, l'analyse des acides gras foliaires peut permettre de déterminer le rapport C16:0/C16:1 et le pourcentage en acide gras C12:0. Le premier peut être considéré comme un indicateur de la qualité des sols : Sur sol non contaminé, les problèmes développementaux des laitues (faible biomasse inférieure à 50mg) sur sol pauvre ou avec un pH très basique (9-10) s'accompagnent généralement d'une augmentation du rapport C16:0/C16:1.

Sur sol contaminé, l'interprétation de l'indice Oméga-3 est plus complexe quand se mêle à la fois impact sur le développement des laitues dû à la pauvreté du sol ou au pH et celui dû à la pollution. Dans ce cas, on observe une augmentation du rapport C16:0/C16:1 lié à la mauvaise qualité pédologique du sol. Or, quand le rapport C16:0/C16:1 est très élevé, l'indice Oméga-3 a tendance à augmenter (et non pas à diminuer comme c'est le cas en présence de pollution significative). Comme il est mentionné dans la norme, dans ce cas, on ne peut donc le plus souvent utiliser dans ces conditions l'indice Oméga-3 pour mettre en évidence une phytotoxicité. Habituellement lorsque ce cas se présente, il est possible de mélanger le sol avec 20 % de terreau, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de pauvreté du sol. Ainsi, si ce problème est dû uniquement à une pauvreté du sol, dans ce cas, le rapport C16:0/C16:1 revient à la normale (valeur de 5) et l'indice aussi.

Le pourcentage en acide gras C12:0 quant à lui peut mettre en évidence une phytotoxicité aiguë lorsque ses valeurs sont trop élevés

2. Analyses des acides gras foliaires sur les sols prélevés sur les sites de la fondation InnovaSol

2.1. Sols testés

Un premier essai prospectif a été réalisé au mois de mai 2015 sur 2 sols SR3 et SR14 issus du site de Saumur. Neuf échantillons de feuilles ont été analysés par sol.

Un second essai a été réalisé en septembre 2015. Neuf sols ont été sélectionnés parmi sur l'ensemble des sols prélevés sur les 7 sites étudiés en essayant de combiner à la fois le niveau de toxicité observée sur la biomasse produite et la qualité pédologique du sol exprimée au travers du pH et de la teneur en matière organique (%MO). C'est ce qui est illustré sur la Figure 1.

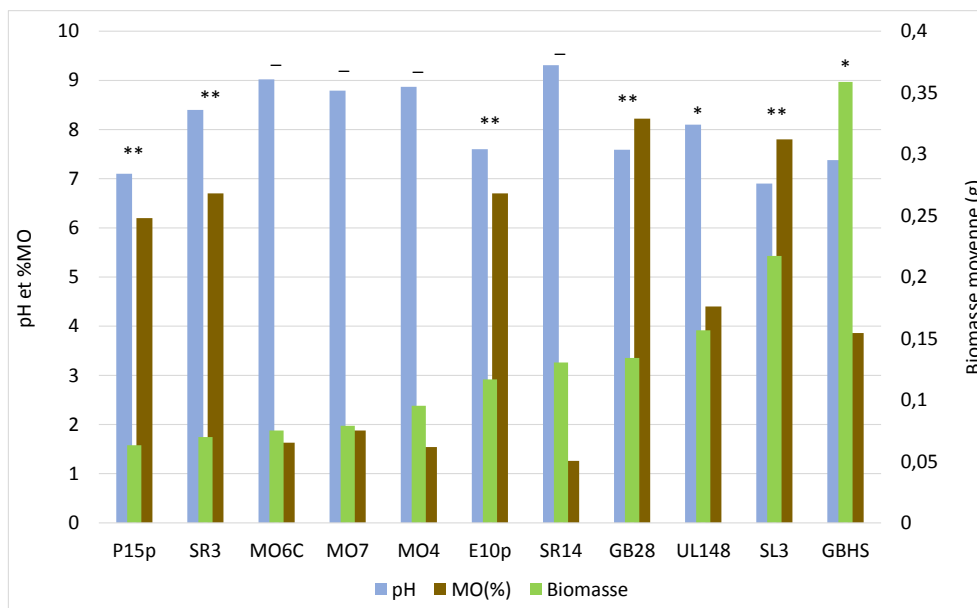


Figure 1 : Sélection de sols en fonction de la biomasse moyenne produite sur les biotests par 6 espèces végétales et des paramètres pH et teneur en matière organique (MO) mesurés dans les sols. Estimation de la qualité pédologique du sol : ** bonne, * moyenne, - faible.

Pour certains des sols estimés comme étant de « faible qualité », des essais ont été réalisés en les mélangeant avec du terreau pour améliorer les paramètres du sol, diminuer le rapport C16:0/C16:1 et ainsi avoir un indice Oméga-3 reflétant mieux la phytotoxicité liée à des contaminants. Des essais ont été menés à 20% de terreau (V/V) comme préconisé (pour les sols Mo6c, Mo7 et SR14) mais aussi avec une quantité moindre (4% V/V) pour limiter d'éventuelles interférences entre le terreau et le contaminant (pour le sol MO6c).

Lors du premier essai (SR14 et SR3), 9 échantillons de feuilles (3 par pot) ont été prélevés. Pour le deuxième essai, afin de réduire les coûts d'analyse tout en gardant une bonne estimation de la variabilité des données, 6 échantillons (2 par pot) ont été récoltés (P15p, MO4, E10p, GB28, UL148, SL3, GBHS et mélanges avec terreau). Cependant, lorsque le développement des plantules a été insuffisant le nombre d'échantillons a été plus réduit : c'est le cas pour Mo7 (n=3) Mo6c (n=5) et MO4 (n=5).

A chaque fois 3 pots témoins contrôle contenant uniquement du terreau sont exposés dans les mêmes conditions.

2.2. Résultats sur l'indice Oméga-3

Les valeurs de l'Indice Oméga-3 mesurées sur les témoins terreau sont de $2,15 \pm 0,2$ (essai 1) $2,15 \pm 0,21$ (essai2), ce qui correspond aux valeurs habituellement obtenue dans ces conditions de culture. Par ailleurs, les rapports C16:0/C16:1 sont de $6,27 \pm 0,80$ (essai1) et de $6,73 \pm 0,72$ (essai 2) et correspondent aussi aux valeurs habituellement obtenues sur terreau.

Ces deux paramètres nous permettent ainsi de confirmer que les cultures ont été réalisées dans les bonnes conditions pour analyser les résultats de l'Indice Oméga-3.

Les résultats obtenus pour les sols testés sont présentés dans le Tableau 1. Le sol GBHS a un indice Oméga-3 normal ($2,56 \pm 0,08$) et un rapport C16:0/C16:1 normal ($6,71 \pm 0,70$), ne mettant pas en évidence de problème de développement dû à une toxicité trop aigüe ou à un sol trop pauvre. Ce sol ne semble donc pas être phytotoxique.

	C16:0/C16:1	Indice Oméga-3	C12:0 (%)
GBHS	6,71±0,70	2,56±0,08	5,29±1,13
SR3	18,88±7,15	1,26±0,18	23,77±7,74
Mo4	14,84±1,49	0,98±0,06	16,58±2,67
Mo6c	17,29±3,77	1,02±0,39	14,30±3,85
Mo7	17,50	1,12	18,10
P15p	20,19±4,58	1,67±0,15	12,63±3,77
SL3	22,64±7,61	2,62±0,18	8,40±3,67
UL148	23,59±3,37	2,47±0,17	12,19±4,49
E10p	30,06±3,28	2,58±0,15	15,47±3,12
GB28	30,57±3,40	2,59±0,20	13,45±6,20

Tableau 1 : valeurs en acide gras foliaires pour les sols non mélangés avec du terreau

Les sols SR3, Mo4, Mo6c, Mo7 et P15p ont un indice Oméga-3 très faible ($1,26 \pm 0,18$; $0,98 \pm 0,06$; $1,02 \pm 0,39$; $1,12$; $1,67 \pm 0,15$, respectivement). Ceci est d'autant plus vrai que le rapport C16:0/C16:1 est élevé ($18,88 \pm 7,15$; $14,84 \pm 1,49$; $17,29 \pm 3,77$; $17,50$ ($n=2$) ; $20,19 \pm 4,58$, respectivement), très probablement dû à un défaut de développement induit par la phytotoxicité du sol, ce qui a tendance à augmenter la valeur de l'indice Oméga-3. La phytotoxicité très élevée est mise en évidence aussi par l'apparition de valeurs élevées de C12:0 (2 à 3 fois plus élevées que le terreau ($6,61 \pm 1,87$)). Ces sols semblent donc induire une phytotoxicité aigüe.

Les sols SL3, UL148, GB28, E10p ont un indice Oméga-3 normal ($2,62 \pm 0,18$; $2,47 \pm 0,17$; $2,58 \pm 0,15$; $2,59 \pm 0,20$). Cependant, ces sols ont aussi un rapport C16:0/C16:1 supérieur à 20 ($22,64 \pm 7,61$; $23,59 \pm 3,37$; $30,06 \pm 3,28$; $30,57 \pm 3,40$, respectivement), ce qui serait relatif à un problème de développement soit dû à une toxicité aigüe, soit à un problème lié à la pauvreté du sol ou à des pH extrêmes. Or, la forte augmentation du rapport C16:0/C16:1

s'accompagne la plupart du temps d'une augmentation de l'Indice Oméga-3 qui fausse l'interprétation des résultats. Ainsi, comme défini dans la norme AFNOR XP X31-233 dans un tel cas, les résultats seraient à considérer avec beaucoup de précaution et ici à écarter de l'analyse car il ne serait pas possible de statuer quant à la toxicité de ces sols.

Pour notre étude, nous avons dépassé le cadre strict de la norme et des résultats de l'analyse lipidique, en considérant également les paramètres pH et teneur en MO. Ces derniers apparaissent corrects pour ces quatre sols avec des valeurs variant de pH 6.9 à pH 8.1 et de 4.4%MO à 8.22 %MO. Bien sûr il est possible qu'une analyse agronomique plus poussée du sol ait éventuellement mis en évidence un autre déficit de qualité. Pourtant, au moins pour le SL3, il semble qu'avec un C12 faible ($8,40 \pm 3,67$) on pourrait presque exclure la phytotoxicité et conclure à un sol non optimal ayant conduit à l'augmentation du rapport C16 :0/C16 :1. Pour les 3 autres on aurait une phytotoxicité légère et un problème de sol qui augmenterait l'indice oméga-3.

Afin de remédier à la moindre qualité de certains sols (Mo6c et Mo7), des essais ont été entrepris en les mélangeant avec 4 ou 20% de terreau. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2. Concernant les sols Mo6c et Mo7, après ajout de 20% terreau à ces sols, on constate après des mesures sur le mélange, une faible diminution du pH (valeurs $>8,6$) et une teneur en matière organique qui reste peu élevée ($MO < 3,3\%$) : le peu d'effet de du terreau sur le pH ou sur l'apport nutritif ne permet pas de s'affranchir de la qualité pédologique du sol. En effet le rapport C16:0/C16:1 est légèrement supérieur pour les 3 conditions (Mo6c, Mo6c+20% terreau et Mo7+20% terreau). D'après les expériences du LEB, quand il s'agit d'un problème nutritif, en rajoutant du terreau, on observe un retour à la normale du rapport C16:0/C16:1. Par ailleurs, dans le cas de ces 3 sols l'indice Oméga-3 augmente avec l'ajout de terreau, ce qui peut être dû à une fixation importante des contaminants par le terreau. En bon accord, le pourcentage de C12:0 chute de 50% après ajout de 20% de terreau.

L'ajout de 4% de terreau au sol Mo6c donne des valeurs d'Indice Oméga-3 et de pourcentage de C12:0 intermédiaires aux valeurs obtenues avec les sols Mo6c et Mo6c+20% de terreau ce qui pourrait confirmer l'influence du terreau sur la contamination de ces sols (Hydrocarbures et PCBs).

	C16:0/C16:1	Indice Oméga-3	C12:0 (%)
Mo6c	17,29 \pm 3,77	1,02 \pm 0,39	14,30 \pm 3,85
Mo6c + 4%terreau	23,89 \pm 6,60	2,24 \pm 0,17	12,01 \pm 3,82
Mo6c + 20%terreau	20,68 \pm 1,77	2,69 \pm 0,15	8,72 \pm 1,76
Mo7 + 20%terreau	19,21 \pm 2,95	2,67 \pm 0,09	8,46 \pm 3,01

Tableau 2 : valeurs en acide gras foliaires pour les sols non mélangés avec du terreau

Le sol SR14 analysé lors de l'essai 1 a aussi été testé avec un ajout de 20% de terreau (Tableau 3). Ce sol seul présentait un indice Oméga-3 supérieur à 2 pour un rapport C16:0/C16:1 très élevé ($34,23 \pm 7,77$) ne permettant pas de conclure sur l'absence de phytotoxicité de ce sol. L'ajout de 20% de terreau à ce sol ne permet toujours pas de conclure quant à sa phytotoxicité car malgré une diminution du rapport C16:0/C16:1 ($20,19 \pm 2,39$), l'indice Oméga-3 augmente, passant de $2,12 \pm 0,36$ à $2,93 \pm 0,13$, ce qui peut aussi être dû à une fixation importante par le terreau des contaminants (HAPs et hydrocarbures pour les sols SR du site de Saumur). Comme pour les sols précédents, le pourcentage de C12:0 chute de 50% après ajout de 20% de terreau.

	C16:0/C16:1	Indice Oméga-3	C12:0 (%)
SR14	34,23±7,77	2,12±0,36	16,56±2,79
SR14 + 20%terreau	20,19±2,39	2,93±0,13	8,72±1,78

Tableau 3 : valeurs en acide gras foliaires pour le sol SR14 avec et sans terreau

2.3. Classification des sols selon l'indice Oméga 3

A partir de ces données, la seule prise en compte de l'indice Oméga-3 amène à la classification des sols selon leur impact (Tableau 4). A l'issue de ces analyses il apparaît relativement aisé de déterminer les sols à fort impact et à l'opposé ceux se révélant sains. L'évaluation est plus difficile lorsque la qualité pédologique du sol n'est pas optimale ; il n'y a qu'un sol sur les 11 testés pour lequel on a pu faire l'hypothèse d'un effet sur les acides gras foliaires plutôt lié à un problème de qualité pédologique.

3. Comparaison avec d'autres paramètres

Au-delà de la seule analyse de l'indice Oméga-3 et des acides gras foliaires, nous avons voulu étudier ces résultats en fonction de la biomasse produite pendant les expositions et des paramètres du sol : pH et teneur en matière organique. Dans un deuxième temps, les résultats ont été confrontés à ceux obtenus à partir des biotests appliqués à ces sols.

	Indice Omega-3	C12:0	C16:0/16:1	Impact des sols
Mo4	0,98	16,58	14,84	Phytotoxicité élevée
Mo6c	1,02	14,3	17,29	
Mo7	1,12	18,1	17,5	
SR3	1,26	23,77	18,88	
P15p	1,67	12,63	20,19	
SR14	2,14	16,56	34,23	Impossible de trancher entre une phytotoxicité ou un problème de pauvreté de sol
UL148	2,47	12,19	23,59	
E10p	2,58	15,47	30,06	
GB28	2,59	13,45	30,57	
SL3	2,62	8,3	22,64	mauvaise qualité pédologique du sol
GBHS	2,56	5,29	6,71	Aucun impact phytotoxique

Tableau 4 : Estimation de la phytotoxicité des sols en fonction de l'analyse de l'indice Oméga-3 et des acides gras foliaires de la laitue

3.1. Relation avec la biomasse, pH et teneur en matière organique

Concernant les paramètres mesurés dans le sol, la Figure 2 met en évidence que pour les sols étudiés, plus la teneur en matière organique est élevée plus le pH diminue et cela avec une bonne corrélation ($r^2=0,82$ avec le terreau témoin, $r^2=0,71$ sans prendre en compte le terreau).

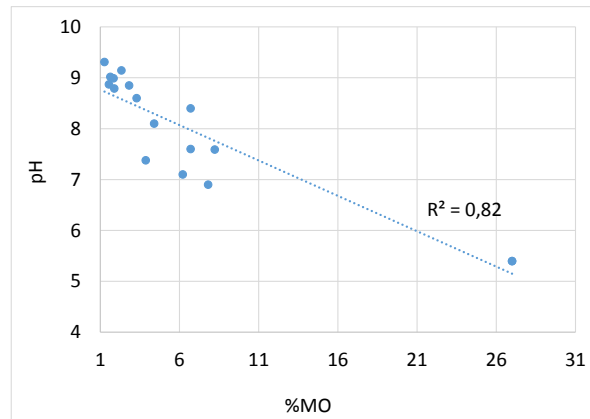


Figure 2 : relation entre pH et teneur en matière organique dans les sols testés

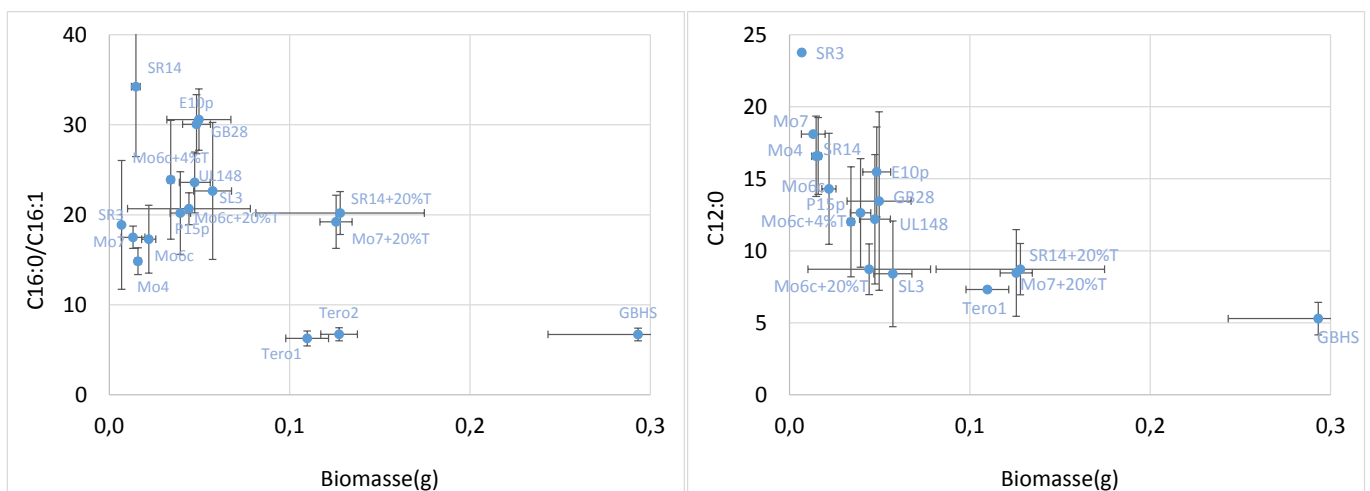
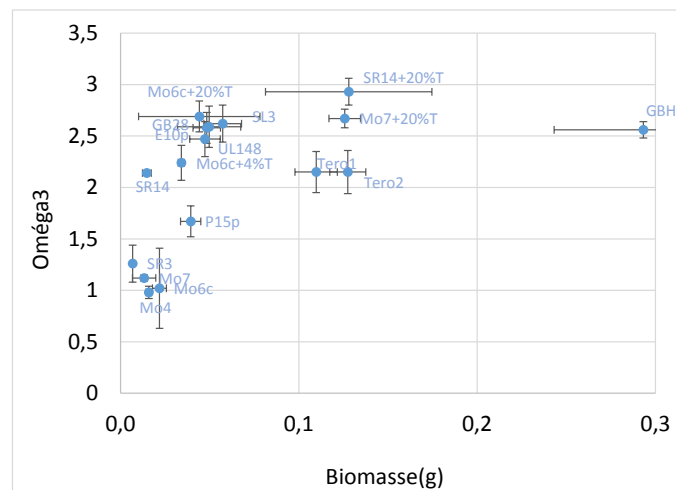


Figure 3 : Relation entre indice Oméga-3, acides gras foliaires et biomasse aérienne fraîche produite au cours de l'exposition Acides

La Figure 3 montre que globalement plus la biomasse produite est élevée plus l'indice Oméga-3 augmente et, au contraire, plus le rapport C12:0 diminue, ce qui correspond bien à une diminution de toxicité. Les valeurs de corrélations obtenues sont relativement faibles (Tableau 5) à l'exception des corrélations entre biomasse et C12:0 (-0.72) d'une part et entre Oméga-3 et C12:0 (-0.685) d'autre part ce qui pourrait traduire une part importante liée à de la phytotoxicité aiguë.

Cependant, compte tenu des biais possibles entraînés par l'ajout de terreau (effet sur contaminants vs amélioration de la qualité du sol) et des valeurs très décalées obtenues par rapport au sol sain GBHS, les coefficients de corrélation ont été recalculés à partir des valeurs obtenues durant les expositions sur sol pur hormis le sol GBHS (Tableau 6). On constate alors une forte corrélation entre la biomasse et les paramètres pH, teneur en matière organique (%MO) et teneur en C12:0. Plus le %MO augmente et plus le pH diminue (les 2 étant eux-mêmes corrélés) et plus la biomasse augmente. Et plus la biomasse est élevée plus la teneur en C12:0 diminue. En revanche, il ne semble pas y avoir de corrélation entre biomasse et rapport C16:0/C16:1 ce qui tendrait à écarter l'influence de la qualité pédologique des sols dans les résultats obtenus.

	C12:0	C16:0/16:1	pH	%MO	Biomasse
Indice Omega-3	-0,685	0,252	-0,203	0,123	0,500
C12:0		0,363	0,389	-0,261	-0,719
C16:0/16:1			0,375	-0,379	-0,539
pH				-0,867	-0,325
%MO					0,155

Tableau 5 : coefficients de corrélation calculés pour tous les sols et mélanges avec terreau testés

	C12:0	C16:0/16:1	pH	%MO	Biomasse
Indice Omega-3	-0,560	0,521	-0,513	0,354	0,602
C12:0		0,200	0,717	-0,563	-0,838
C16:0/16:1			0,377	-0,503	-0,320
pH				-0,895	-0,922
%MO					0,893

Tableau 6 : coefficients de corrélation calculés pour tous les sols purs hormis le sol GBHS

3.2. Comparaison avec les résultats des biotests

Le Tableau 7 rapporte, à côté des résultats des analyses des lipides foliaires, les valeurs issues des biotests réalisés précédemment sur les mêmes sols :

- Biomasse aérienne fraîche de 6 espèces végétales (blé, moutarde, cresson, sorgho, laitue et tomate) après 14 jours d'exposition en enceinte phytotronique.
- Longueurs de tiges et racines des 6 espèces végétales après exposition en kits phytotox (MicrobioTests Inc.) placés pendant 5 jours en étuve à 25°C
- Détermination sur Microtox® en phase solide d'une EC₅₀ 20 min à partir d'un extrait de sol préparé à 0,10 g/ml
- Mortalité du ver de terre *Eisenia* à 14j sur sol pur (100%) ou dilué à 50% (avec sol ISO). En absence de mortalité, mesure de la variation de masse moyenne sur sol pur et dilué en soustrayant aux valeurs brutes, les pertes de masse obtenues sur les contrôles (sol ISO)

	Indice Omega-3	C12:0	C16:0/16:1	Impact des sols d'après acides gras foliaires	Biomasse 6 espèces	L. Tige 6 espèces	L. Racine 6 espèces	Delta masse ver de terre	Microtox CE50	Σ16HAPs	Impact des sols
	-	%	-		(% max)	(% max)	(% max)	%	g/L	mg/L	
Mo4	0,98	16,58	14,84	Phytotoxicité élevée	27%	76%	84%	-1,685	>100	4,97	Impact certain
Mo6c	1,02	14,3	17,29		21%	74%	85%	-11,46	>100	4,42	
Mo7	1,12	18,1	17,5		22%	87%	99%	-6,795	>100	6,36	
SR3	1,26	23,77	18,88		19%	65%	69%	-4,04	>100	410,05	
P15p	1,67	12,63	20,19		18%	32%	42%	-18,98	87,99	104,97	
SR14	2,14	16,56	34,23	Impossible de trancher entre une phytotoxicité ou un problème de pauvreté de sol	36%	74%	62%	NA	NA	15,59	non déterminable
UL148	2,47	12,19	23,59		44%	87%	78%	-4,95	37,33	11,26	Impact probable
E10p	2,58	15,47	30,06		33%	34%	100%	-14,5	>100	NA	Impact probable
GB28	2,59	13,45	30,57		37%	74%	94%	5,5	>100	48,96	Impact peu probable
SL3	2,62	8,3	22,64	mauvaise qualité pédologique du sol	61%	100%	82%	22,55	>100	2,19	Aucun impact
GBHS	2,56	5,29	6,71	Aucun impact phytotoxique	100%	92%	100%	NA	NA	2,30	Aucun impact phytotoxique

Tableau 7 : comparaison des résultats de l'analyse des lipides foliaires avec les résultats des biotests sur 6 espèces végétales (biomasse moyenne, longueurs moyennes des tiges et racines exprimées en % de la valeur maximale sur l'essai), biotests sur ver de terre (variations de masse moyenne sur sol pur et sol à dilué à 50% corrigées du témoin), test du microtox en phase solide. NA : données non disponibles

Concernant les sols MO7, MO6c, MO7, SR3, P15p pour lesquels les valeurs de l'indice oméga-3 étaient faibles et la phytotoxicité avérée, les biotests végétaux avaient montré un fort impact sur la biomasse (moins de 30% rapportée à la biomasse maximale obtenue). L'impact était moindre sur les racines et les tiges sauf pour le sol P15p. Pour les sols MO6c, MO7 et P15p la perte de masse du ver de terre est marquée (<-5%) et pour le sol P15p le microtox répond positivement. L'impact écotoxique de ces sols est donc certain.

Les sols SR14, UL148, E10p, GB28, pour lesquels l'analyse des lipides foliaires ne permettait pas de déterminer de façon nette une phytotoxicité ou un problème de mauvaise qualité pédologique des sols, révèlent un impact sur la biomasse moyenne issue des biotests (de 33% à 44% rapportée à la biomasse maximale obtenue). Quant aux valeurs de longueurs de tiges et racines, elles ne sont pas significativement différentes de celles du groupe de sols précédents. Pour le sol UL148 on observe également un effet sur le ver de terre (-4.95%) et une CE50 pour le microtox de 37 g/L parmi les plus faibles rencontrées sur les 7 sites étudiés. Pour le sol E10p, la longueur de tige est très réduite (34%) et la perte de masse du ver parmi les plus élevée (-14.5%). L'impact écotoxique sur les sols UL148 et E10p est donc jugé probable. Par contre pour le sol GB28, l'absence d'effet sur le ver et le microtox permettent de conclure à un impact peu probable. Comme les tests sur ver et microtox n'ont pas été réalisés pour le sol SR14, il n'est pas possible de déterminer un niveau d'impact.

Pour le sol SL3, l'hypothèse avait été émise, qu'une mauvaise qualité pédologique du sol aurait pu avoir une incidence sur l'analyse des acides gras foliaires. Le faible impact sur la biomasse, l'absence d'effet sur les tiges et racines, le ver de terre et le microtox assurent un impact écotoxique quasi nul pour ce sol. Enfin, le sol GBHS (sol témoin prélevé à proximité du site de Bordeaux Gatebourse) ne révèle aucun impact sur les biotests végétaux confirmant bien l'absence d'effet phytotoxique. Les tests microtox et ver de terre n'ont pas été réalisés pour ce sol ; Cependant, parmi les 7 sites étudiés nous n'avons jamais rencontré de sols pour lesquels il y ait eu davantage qu'un impact léger sur l'un ou l'autre de ces tests.

Si l'on s'intéresse aux contaminants analysés dans le sol (à ce jour, seule la teneur des 16HAPs « US-EPA » est disponible), on constate que les concentrations les plus faibles sont retrouvées pour les sols jugés sans impact SL3 et GBHS. Pour 2 des sols fortement impactés (P15p et SR3), l'analyse a révélé de fortes concentrations en HAPs. Pour les autres sols, il est difficile de faire un rapprochement entre impact et teneur en HAPs. Cependant, on notera un coefficient de corrélation de 0,70 entre la teneur en C12:0 dans les feuilles de laitue et la concentration en HAPs.

4. Conclusion

A l'instar de beaucoup d'analyses et de tests, l'étude des acides gras foliaires et la détermination de l'indice Oméga-3 apportent une réponse évidente dans les cas de fortes toxicités ou à l'inverse de toxicité légère ou nulle.

L'indice oméga-3 ne permet pas à lui seul de trancher. Il faut l'expertise du laboratoire qui met en œuvre le test et la surveillance des autres acides gras (C12 :0, C16:0/C16:1) pour apprécier l'éventuelle interférence avec une mauvaise qualité pédologique du sol. Pourtant, c'est seulement dans un cas sur onze (SL3) qu'a pu être émise l'hypothèse de cet effet. On notera que l'ajout de terreau, préconisé pour lever le doute, n'a pas apporté de résultats précis et qu'il peut éventuellement masquer l'effet phytotoxique par interaction avec les contaminants.

Pour les 4 sols (UL148, E10p, GB28, SL3) dont l'analyse de lipides foliaires ne permettait pas de trancher entre impact phytotoxique et effet de la pédologie, les biotests de la batterie InnovaSol rendent possible la détermination de l'impact.

ANNEXE 4.6d

Rapport scientifique

Comparaison de la batterie de biotests InnovaSol avec d'autres biomarqueurs et programme de recherche

Etude sur le site de Saint-Cyprien (42)

1. Prélèvement sur le site de Saint-Cyprien (21/05/15)

1.1. Introduction

Dans le cadre de son volet « écotoxicologie » la fondation InnovaSol a souhaité valider les premiers résultats obtenus par la batterie de biotests sur les sites des membres de la fondation. Pour cela une opération a été décidée afin de comparer sur un même site les données fournies par la batterie de biotests avec celles d'autres indicateurs notamment ceux issus des programmes « Bioindicateurs » de l'ADEME.

Le site de Saint-Cyprien avec une problématique PCB, dioxines et furanes a été choisi car supportant les essais de 3 programmes ADEME issus de l'appel d'offre GESIPOL :

- APPOLINE : « APplicabilité à l'étude des sites Pollués du biomarqueur LIpidique des végétaux et du bio-indicateur NEmatofaune,
- TROPHÉ : « Transferts et Risques des Organiques Persistants Pour l'Homme et les écosystèmes »
- TROPE : « Transferts et Risques des Organiques Persistants pour les Escargots »

Un accord d'échange de données a été établi à ce jour avec les deux premiers programmes. Les résultats de la batterie de biotests InnovaSol seront comparés dans le présent rapport avec :

- Pour APPOLINE ¹ : L'indice Oméga-3 (campagne uniquement en 2014), les indicateurs de la nématofaune n'ont pas été communiqués à ce jour.
- Pour TROPHÉ² : Analyses des composés dans les sols et les végétaux. Transfert dans les végétaux potagers et les vers de compost. Les résultats de la campagne 2015 étant en cours d'interprétation, seuls ceux de 2014 sont exploitables à ce jour.

NOTA BENE 1: Les données et informations retranscrites dans le présent document l'ont été dans l'objectif de mettre en perspective les résultats des programmes APPOLINE et TROPHÉ avec les travaux de la Fondation InnovaSol. Ils ne peuvent être cités, diffusés, communiqués ou publiés sans l'accord écrit des responsables de ces programmes.

NOTA BENE 2: La plupart des illustrations et interprétations ont été reproduits à partir des documents cités en note de bas de page. Toutefois certains tableaux et figures ont été présentés de façon différentes. Le travail de comparaison entre concentrations en contaminants dans les sols, concentrations en contaminants dans les légumes et biomarqueur lipidique a été essentiellement réalisé dans le cadre du présent rapport.

1.2. Contexte du site de St Cyprien

Le site, situé sur la commune de Saint-Cyprien (42), correspond à une ancienne activité de recyclage de métaux, de transformateurs électriques et d'entreposage de palettes de bois. Suite à un important incendie survenu en aout 2008, la zone a été fortement contaminée par des PCBs.

¹ Les informations et résultats cités dans le présent document ont été communiqués le 3/12 /2015 par Marina Le Guedard pour le LEB transfert Aquitaine responsable du programme APPOLINE : Compte rendu identique à celui adressé au responsable du programme TROPHÉ

² Les informations et résultats cités dans le présent document ont été communiqués le 20/11 /2015 par Karen Perronet de l'INERIS responsable du programme TROPHÉ. Ils proviennent du rapport d'avancement de décembre 2014 rédigé pour le compte de l'ADEME.

Par arrêté préfectoral, les parcelles les plus contaminées, ont été déclarées interdites à toute pratique agricole. Une partie de la zone a subi une décontamination partielle et les terres les plus contaminées ont été excavées pour former des tertres bâchés sur le site même. Plusieurs parcelles ont ensuite été reconverties pour accueillir une centrale photovoltaïque gérée par la société LUXEL. Nous sommes accueillis sur ce site atelier du GIS PILoT par Olivier Faure de l'ENS Mines de Saint-Etienne.

Quatre parcelles sur site ont été identifiées en fonction d'un gradient de contamination (Tableau 1) qui devra être vérifié en fonction des familles de contaminants.

Tableau 1 : concentrations en dioxines et PCB préalablement mesurées sur les 4 parcelles identifiées

Parcelles	PCDD/F+PCB-dl (ng ITEQ / kg)	PCBi (ng / kg)
P1	2,5	3480
P2	36,8	64875
P3	77	10709
P4	246	30600

Dans le cadre des projets précédemment cités, des zones d'expérimentation ont été définies sur ces parcelles et des sols ont été prélevés en avril et mai 2014 par l'INERIS en dessous des panneaux photovoltaïques, dans 4 sous-mailles éloignées de quelques mètres et sur les 10 premiers centimètres de profondeur. Pour chaque parcelle, les sols des 4 sous-mailles ont été homogénéisés pour constituer un échantillon moyen « représentatif de la parcelle » sur lesquels les bioindicateurs ont été ou seront évalués en triplica par les différentes équipes participantes.

Dans un but d'intercomparaison des résultats, la fondation a choisi de procéder de la même manière et de prélever pour chaque parcelle à proximité immédiate des sous-mailles et de constituer par parcelle 4 échantillons moyens homogènes sur lesquelles la batterie de biotests a été appliquée en 2 répétitions.

Suite aux premiers retours des projets Appoline et TROPHé, les effets escomptés sur les parcelles ne semblaient pas tous homogènes ni très marqués. Il a donc été décidé de prélever aussi des sols sur une zone plus contaminée que P4. Cette cinquième parcelle appartient à l'ancien propriétaire de l'entreprise ayant brûlé et fait l'objet de contentieux.

1.3. Réalisation des prélèvements

Les prélèvements InnoVaSol ont été réalisés le 21 mai 2015, après un épisode de pluies orageuses pendant les 36 à 48 heures précédentes. Les conditions météorologiques sur site étaient clémentes et venteuses. Les opérations se sont déroulées sans difficulté majeure. Le jour de l'opération, l'accès à la cinquième parcelle nous ayant été refusé, nous avons finalement réalisé un échantillon moyen à forte contamination potentielle sur un des tertres de terres excavées les plus polluées. La Figure 1 présente la localisation des zones de prélèvement sur l'ensemble du site.

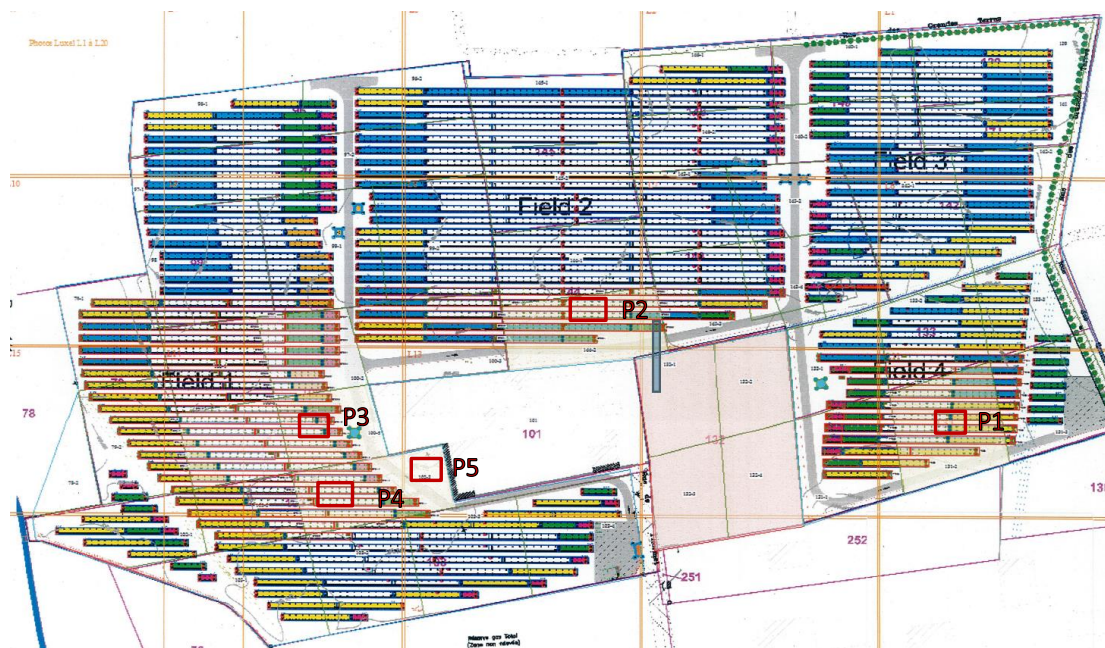


Figure 1: localisation des points de prélèvements de sol sur le site de Saint-Cyprien. P1 à P4 parcelles prélevées par l'INERIS (avril-mai 2014) et InnovaSol (mai 2015). P5 échantillon récolté par InnovaSol sur le tertre de terres excavées.

Les sols, en partie abrités par les panneaux photovoltaïques, n'étaient pas détrempés mais humides à partir de quelques centimètres de profondeur ; ils ont pu être tamisés à 5mm directement sur place. Les sols sont apparus assez semblables, sablo-limoneux parfois caillouteux mais ceux de la parcelle P2 sont apparus nettement plus humides. Afin d'éviter toute interférence avec des éléments métalliques, il a été pris soin de prélever à distance des poteaux en métal soutenant les panneaux ainsi que des zones de gouttière entre ces derniers.

La manipulation de sols secs prélevés sur le tertre a nécessité le port d'un masque de protection contre les poussières et particules. Chaque point prélevé a été signalé d'une étiquette compte tenu de l'intervention dans les jours suivants de l'Université de Franche-Comté pour la pose de mésocosmes à escargot (projet TROPE).

Les prélèvements réalisés pour la fondation InnovaSol ont été réalisés juste à gauche de ceux effectués par l'INERIS en avril et mai 2014 dans la mesure où ceux-ci avaient beaucoup remanié la terre. La Figure 2 schématise le positionnement des deux séries d'échantillonnage et le Tableau 2 mentionne les coordonnées des sous-échantillons InnovaSol.

Les sols ont été ramenés le lendemain puis étalés à l'air ambiant en mélangeant de façon homogène les sous-échantillons de chaque parcelle. Ils ont été laissés à sécher en couche d'environ 2 cm d'épaisseur pendant 3 jours avant d'être stockés en bidon.

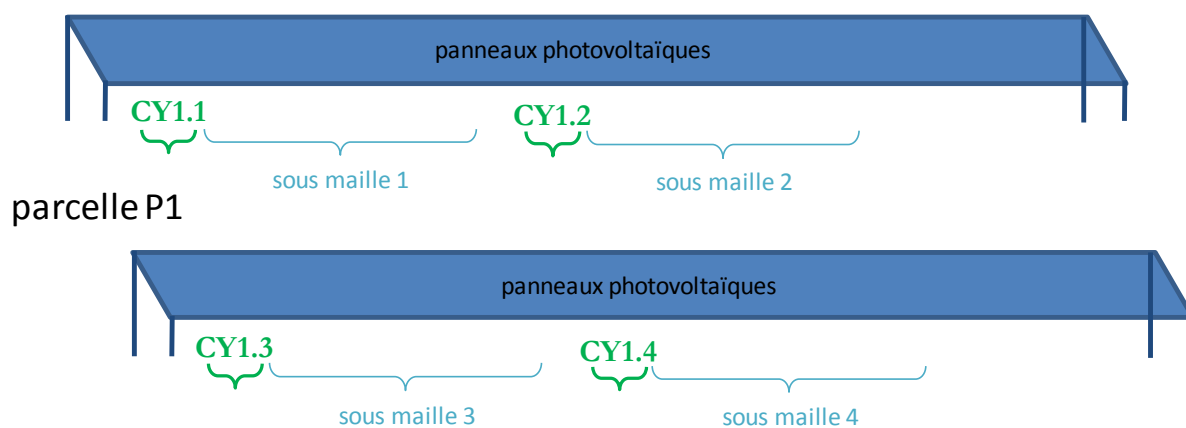


Figure 2 : Schéma du positionnement des prélèvements InnovaSol (CY) par rapport à ceux de l'INERIS (sous-maille)

Tableau 2 : coordonnées Lambert II étendu des points de prélèvements

parcelles	points	Est	Nord	points	Est	Nord
P1	CY 1.1	747481	2061997	CY 1.2	747468	2061999
	CY 1.3	747482	2062002	CY 1.4	747467	2062003
P2	CY 2.1	747278	2062051	CY 2.2	747270	2062053
	CY 2.3	747273	2062060	CY 2.4	747267	2062061
P3	CY 3.1	747116	2061997	CY 3.2	747106	2061996
	CY 3.3	747119	2062004	CY 3.4	747104	2062001
P4	CY 4.1	747136	2061960	CY 4.2	747125	2061958
	CY 4.3	747139	2061966	CY 4.4	747130	2061964
Tertre	CY 5	747174	2061968			

2. Résultats sur les biotests de la batterie InnovaSol

2.1. Biotests sur végétaux

La méthodologie utilisée est inspirée des normes ISO 11269-1 et 11269-2. Brièvement :

- La mesure de la biomasse aérienne fraîche de 6 espèces végétales (blé, moutarde, cresson, sorgho, laitue et tomate) est réalisée après 14 jours d'exposition en enceinte phytotronique.
- Les longueurs de tiges et racines des 6 espèces végétales ont été mesurées après exposition en kits phytotox (MicrobioTests Inc.) placés pendant 5 jours dans une étuve à 25°C
- du terreau horticole est utilisé comme contrôle interne d'exposition

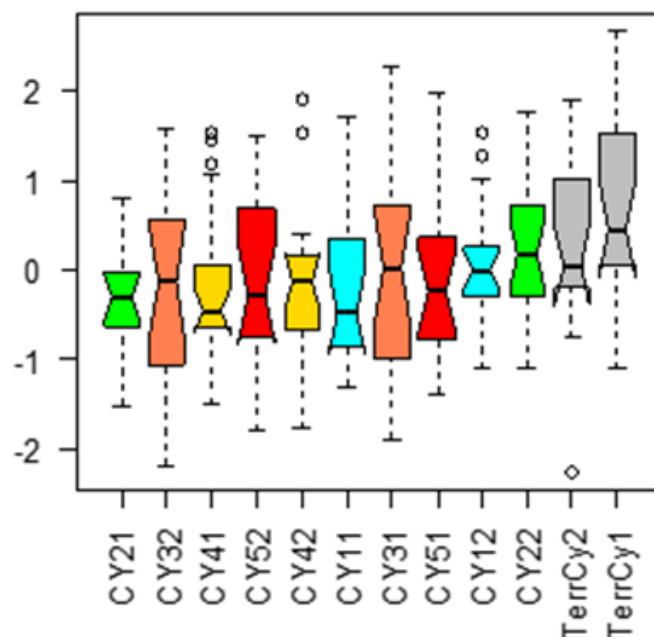


Figure 3 : boxplot de l'ensemble des paramètres végétaux (biomasse, longueurs de tiges et racines pour 6 espèces). Classement par ordre croissant des moyennes.

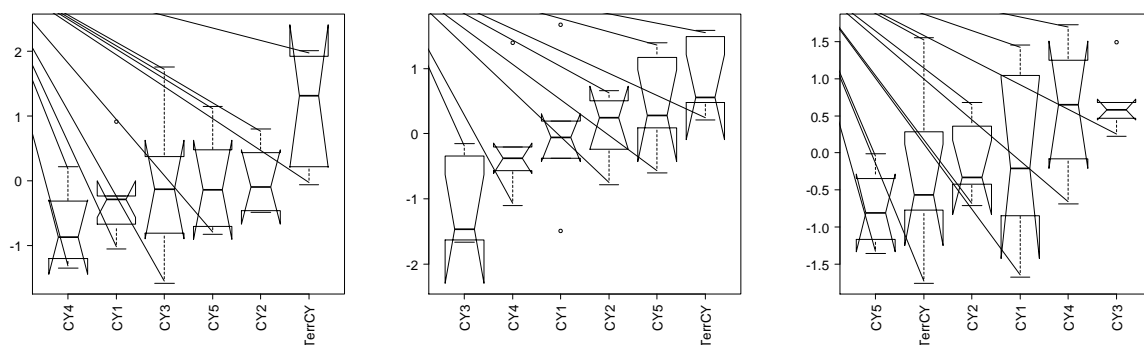


Figure 4 : boxplots réalisés sur les moyennes des duplicas de chaque parcelle. Biomasse à gauche, longueurs des tiges au milieu et longueurs des racines à droite.

La représentation en boxplot de l'ensemble des résultats présentée sur la Figure 3 montre que les valeurs sont très dispersées et qu'il est relativement difficile de discriminer les différentes parcelles. Seuls les essais sur terreau apparaissent moins impactés.

La Figure 4 prend en compte les moyennes des duplicas pour les différents paramètres mesurés. On constate que les biomasses sont affectées sur toutes les parcelles par rapport au terreau et que CY4 est la plus impactée. Si l'on considère les tiges le sol échantillonné sur la parcelle CY3 apparaît comme le plus toxique mais les parcelles CY4 et CY1 présentent des tiges plus réduites. Pour la longueur de racine on a observé une très forte dispersion des données pour le terreau et la parcelle CY1. En retirant certaines valeurs du jeu de données (écart élevé entre les 2 répliques), il apparaissait que le sol CY5 était le plus toxique.

2.2. Biotests sur ver de terre

Les essais de toxicité aiguë sur le ver de terre *Eisenia fetida* sont adaptés de la norme ISO 11268-1. Le Tableau 3 présente la mortalité observée sur le sol pur et les variations de masses sur le sol pur et sur le sol dilué de moitié par le sol témoin (sol ISO).

Tableau 3 : résultats des essais de toxicité aiguë sur le ver *Eisenia fetida*

	sol pur mortalité	sol pur variation masse (%)	sol dilué/2 variation masse (%)
CY1	0	-17,1	-11,6
CY2	0	-12,2	-21,6
CY3	0	-6,7	-9,29
CY4	0	8,3	-1,4
CY5	0	-7,4	-8,2
Témoin ISO	0	-15,6	-15,6

Aucune parcelle n'a montré de mortalité sur le ver. D'autre part, aucune variation de masse statistiquement significative n'a pu être détectée. Cependant, dans le cadre des travaux de la fondation InnoVaSol nous prenons en compte un indicateur synthétique de la variation de masse. Il s'agit de la moyenne, sur sol pur et sol dilué, des variations de masses corrigées de la variation de masse mesurée sur le sol ISO témoin.

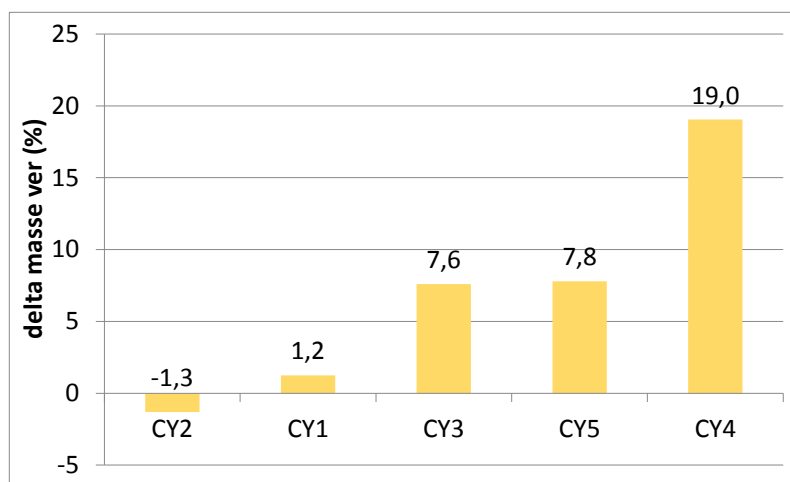


Figure 5 : variation de masse relative au témoin du ver de terre *Eisenia fetida*

La Figure 5 présente cette variation de masse pour les 5 parcelles et met en évidence un faible amaigrissement relatif sur la parcelle CY2 alors qu'à l'opposé le sol issu de la parcelle CY4 a provoqué une prise de poids importante.

Cette variation de masse du ver est fortement corrélée à la teneur en matière organique du sol (Figure 6).

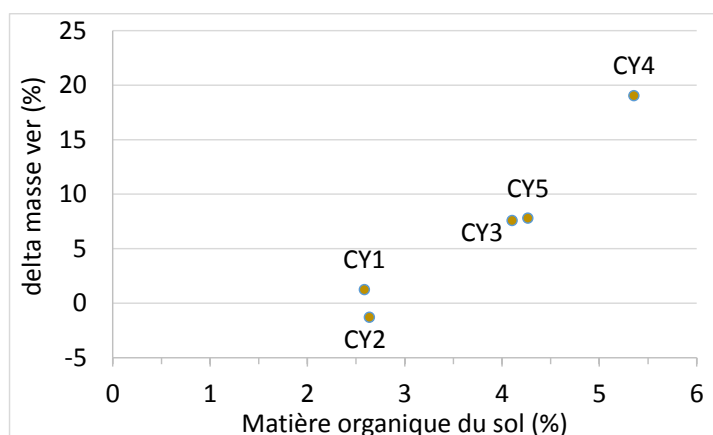


Figure 6 : variation de masse du ver en fonction de la teneur en matière organique des sols

2.3. Microtox

Le test du Microtox® a été mis en œuvre selon le protocole en phase solide d'Environnement Canada. Une EC_{50} à 20 min est déterminée à partir de dilutions d'un extrait de sol dont la concentration initiale est de 0,10 g/ml.

Le Tableau 4 montre un effet toxique des sols CY3 et CY5 (parmi les plus élevés sur la centaine de sols testés dans le cadre des travaux de la fondation InnovaSol). Le sol CY4 présente un impact modéré sur les bactéries de ce test.

Tableau 4 : résultats du Microtox® en phase solide

	EC50 (g/ml)
CY1	100
CY2	100
CY3	28
CY4	78
CY5	27

3. Analyses des sols

3.1. Contamination en PCB, dioxines et furanes

L'ensemble des analyses est illustré par les figures 4 à 6. Les concentrations en dioxines, furanes et PCB-dl peuvent être exprimées :

- en ng/kg de matière sèche (MS)
- rapportées en équivalent toxique (TEQ). Le TEQ prend en compte la toxicité des différents congénères en leur attribuant un facteur d'équivalence toxique (TEF) établi au regard de la toxicité de la 2,4,7,8-TCDD (supposée la plus toxique avec un TEF=1). Dans la suite de ce document, lorsque les concentrations seront exprimées en TEQ il s'agira de valeurs en I-TEQ selon l'OMS de 2005 (cf. annexe 2).

D'autre part pour certains composés, il arrive que l'échantillon doive être dilué pour que les valeurs entrent dans la gamme de linéarité. Il s'ensuit des limites de quantification (LQ) qui peuvent être élevées. Cela est notamment le cas pour certains PCBi sur les parcelles CY4 et CY5. Dans une première approche les différents programmes n'ont pas pris en compte les valeurs hors LQ.

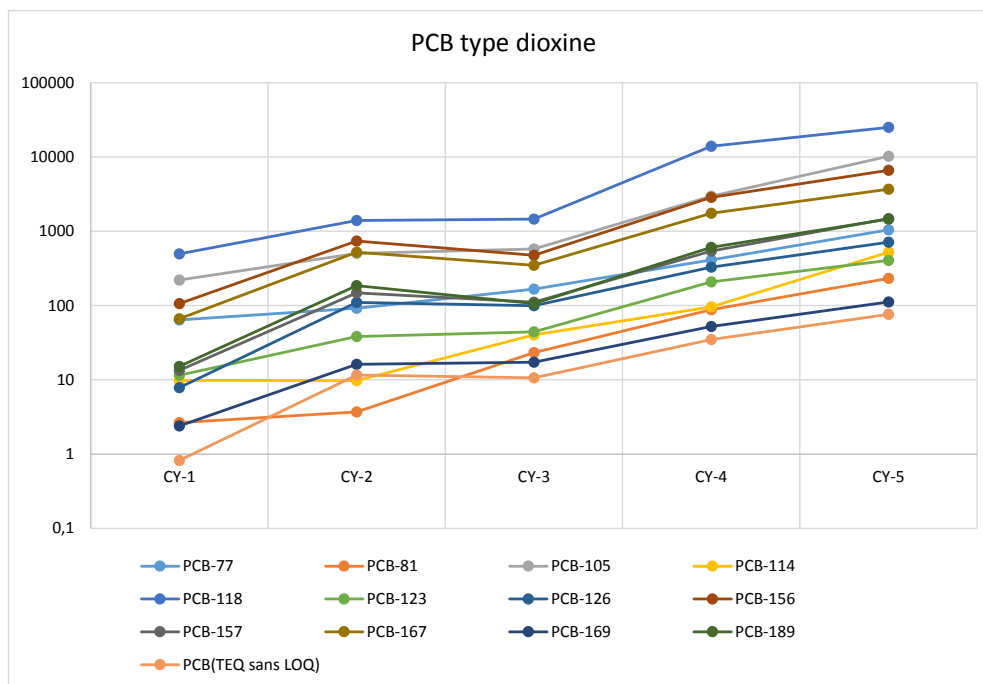


Figure 7 : Concentrations en PCB de type dioxines dans les sols des parcelles (ng/kgMS sauf indication TEQ)

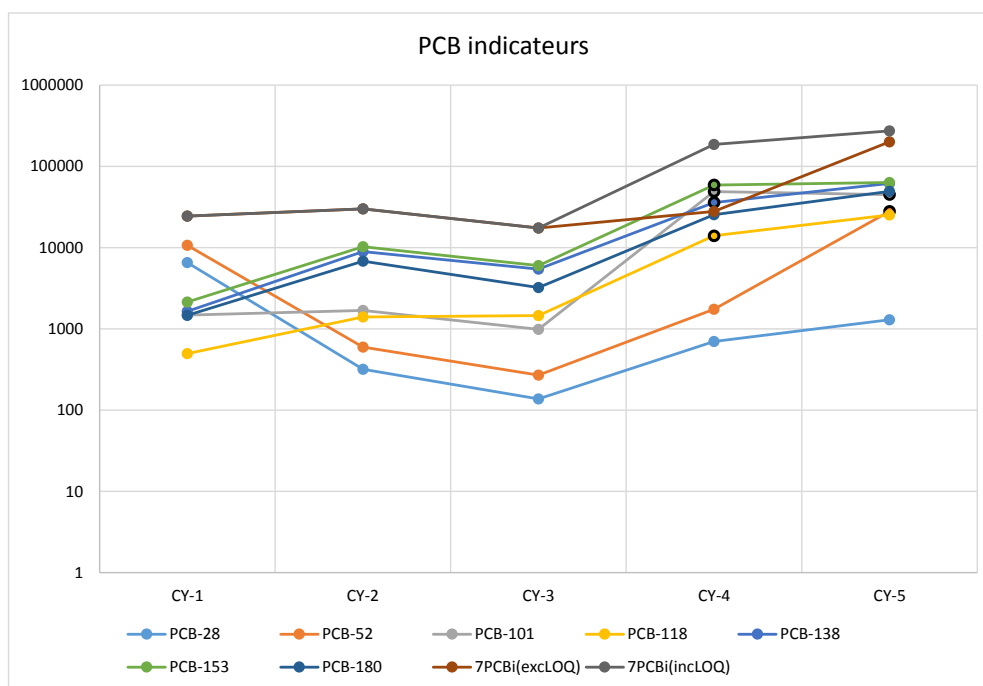


Figure 8 : Concentrations en PCB indicateurs dans les sols des parcelles (ng/kgMS). Les points cerclés de noir correspondent à des valeurs par excès (limite de quantification : LOQ)

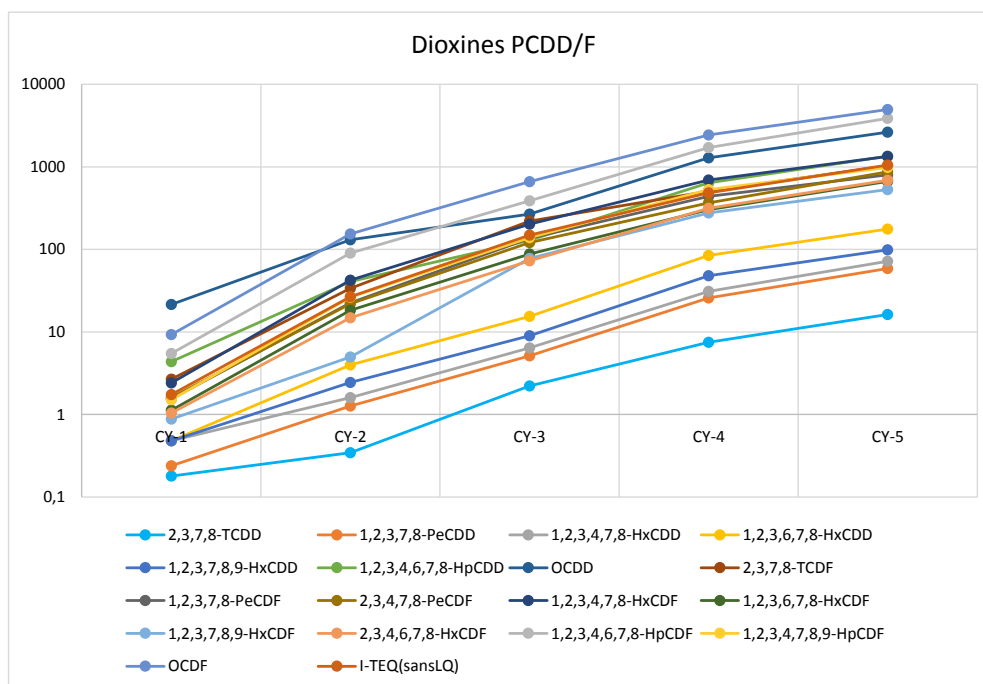


Figure 9 : Concentrations en dioxines et furanes dans les sols des parcelles (ng/kgMS sauf indication TEQ)

Pour les dioxines, furanes on observe un gradient de concentrations croissantes de la parcelle CY1 à la parcelle CY5 (Figure 9). Pour les PCB-dl (Figure 7) cette tendance est moins nette avec un niveau identique entre CY2 et CY3 ou légèrement plus faible pour cette dernière. Pour les PCB_i (Figure 8) on constate notamment pour les PCB 28 et 52 que la concentration la moins élevée s'observe pour la parcelle CY3 et que la parcelle CY renferme la plus forte quantité de PCB28 et le deuxième plus forte de PCB52.

Le Tableau 5 présente les résultats avec ou sans limite de quantification (LQ). Les concentrations de PCB_i sont du même ordre de grandeur pour les parcelles CY1, CY2 et CY3 mais 1,7 plus élevée sur CY2 que pour CY3 alors que CY présente une valeur intermédiaire. Selon que l'on prend en compte ou pas les limites de quantifications (PCB : 101, 118, 138, 153) la parcelle CY4 contient une teneur légèrement inférieure ou 6 fois plus élevée que celle observée pour CY2. La parcelle CY5 (tertre de terres excavées) est la plus contaminée selon tous les critères.

Tableau 5 : concentrations en dioxines+furanés et PCBdl (ng iTEQ/kgMS) et en PCB_i (ng/kg MS) dans les sols des parcelles

	PCDD/F (ngTEQ / kgMS)		PCBdl (ngTEQ / kgMS)		PCB _i (ng/kgMS)	
	sans LQ	avec LQ	sans LQ	avec LQ	sans LQ	avec LQ
CY1	1,75	2,28	0,819	0,891	24500	24500
CY2	26,7	27,2	11,6	11,6	30100	30100

CY3	149	149	10,6	10,6	17500	17500
CY4	484	484	34,8	35,2	27900	186000
CY5	1050	1050	76,2	76,2	201000	274000

La Figure 10 et le Tableau 6 montrent la comparaison des analyses réalisées en 2014 au cours du programme TROPHé sur les mêmes parcelles à l'exception du tertre CY5 prélevé seulement par InnovaSol. On observe des profils globalement similaires pour les 3 familles de composés. Seules, apparaissent significativement plus élevées, les concentrations trouvées dans les échantillons InnovaSol :

- en PCB_i sur CY1 : 24500 ng/kg pour 3481 sur P1
- en PCB_{dl} sur CY4 : 35 ng iTEQ/kg pour 28 sur P4
- en PCDD/F sur CY5 : 484 ng iTEQ/kg pour 218 sur P4

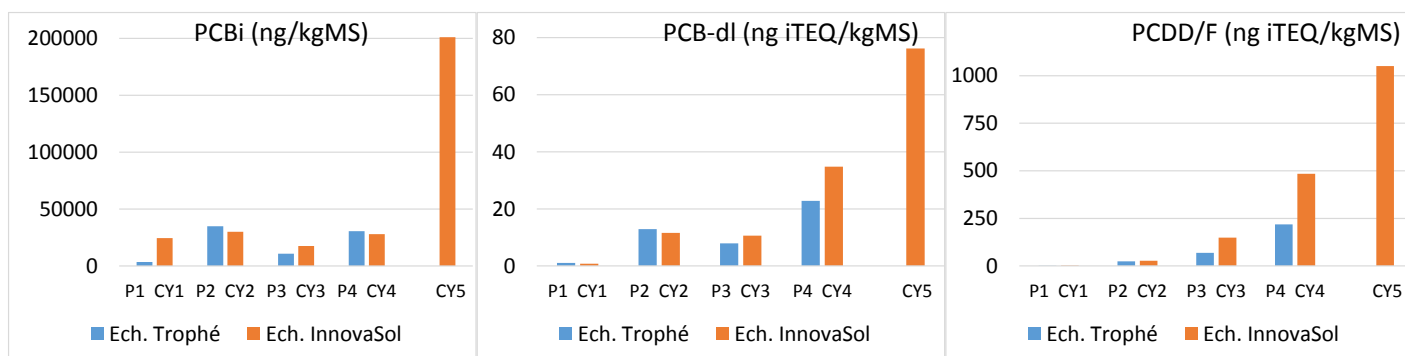


Figure 10 : concentrations en PCB_i PCB_{dl} PCDD/F (dioxines et furanes) mesurées dans les échantillons prélevés sur les mêmes parcelles (sauf CY5) en 2014 (prog. TROPHé) et 2015 (InnovaSol)

Tableau 6 : concentrations (hors LQ) en PCB_i, PCB-dl PCDD/F mesurées dans les échantillons prélevés sur les mêmes parcelles (sauf CY5) en 2014 (TROPHé) et 2015 (InnovaSol)

	PCB _i (ng/kg)		PCB-dl (ng iTEQ/kg)		PCDD/F (ng iTEQ/kg)	
	Trophé	InnovaSol	Trophé	InnovaSol	Trophé	InnovaSol
P1 CY1	3481	24500	1,1	0,819	1,4	1,75
P2 CY2	34875	30100	12,9	11,6	23,9	26,7
P3 CY3	10709	17500	7,9	10,6	69,2	149
P4 CY4	30600	27900	22,8	34,8	218,5	484
CY5		201000		76,2		1050

3.2. Contamination en métaux et HAPs

Des analyses ont été réalisées en 2015 dans le cadre de TROPHé à partir des sols prélevés dans les bacs de culture (Tableau 7).

Pour les métaux des concentrations similaires ont été trouvées sur les 4 parcelles en As (5,5 à 7 mg/kg), Cd (<0,4 à 0,9 mg/kg), Cr (17 à 25 mg/kg), Hg (0,13 mg/kg), Ni (10 à 13 mg/kg). Mais pour les métaux Cu, Pb et Zn, il existe un gradient tel que : $P1 < P3 \leq P2 < P4$

Pour les HAPs les concentrations mesurées dans les sols de culture sont peu élevées (<mg/kg) sauf pour le sol issu de la parcelle P4. Contrairement aux PCB et dioxines le Tableau 7 montre une plus grande disparité des résultats entre les deux programmes : les teneurs sur les sols des parcelles prélevés par InnovaSol sont plus élevés sur les sols des parcelles CY2 et CY3 (7,2 et 5,9 mg/kg respectivement) et beaucoup plus sur le sol CY1 (74,7 mg/kg). Ainsi CY1 apparaîtrait plus contaminée en HAPs que P4 (57 mg/kg, valeur la plus élevée pour les analyses TROPHé) alors que la concentration sur la parcelle correspondante CY4 (12,3 mg/kg) est moins élevée. A noter que le sol du terre CY5 contient une faible concentration de HAPs (voisine de celle de CY3) alors que les teneurs en PCB et dioxines étaient beaucoup plus importantes que sur les autres parcelles. Cette différence entre les deux séries d'analyse pourrait provenir d'une contamination en HAPs plus hétérogène (distribution en « pépites ») que pour les PCB et dioxines.

Tableau 7 : concentrations (mg/kgMS) en métaux et HAPs mesurées dans les échantillons prélevés sur les bacs de culture en 2015 (prog. TROPHé) et sur les parcelles correspondantes en 2015 (InnovaSol)

	TROPHé				InnovaSol	
	Cu	Pb	Zn	$\sum 16\text{HAPs}$	$\sum 16\text{HAPs}$	
P1	15	47	60	0,06	74,7	CY1
P2	88	340	103	<0,8 (LQ)	7,2	CY2
P3	82	215	75	<0,8 (LQ)	5,9	CY3
P4	545	405	157	57	12,3	CY4
					5,8	CY5

3.3. Caractéristiques pédologiques des sols

Les sols des 4 parcelles ont une granulométrie relativement homogène avec 78,7 à 83% de sables, 8,8 à 11% de limons et 5,1 à 6,3% d'argiles. Le pH_{eau} et la teneur en matière organique (MO) mesurés par les deux programmes sont reportés sur la Figure 11. Les valeurs de pH sont légèrement plus faible (<1 unité pH) pour les sols issus des prélèvements TROPHé et les variations d'une parcelle à l'autre sont identiques (notamment pH un peu plus acide pour P3-CY3). La teneur en MO est inférieure de 1% à 2,5% pour les échantillons TROPHé par rapport à leurs homologues InnovaSol (notamment sur P4). Ces variations ne sont pas négligeables surtout pour les parcelles P1 et P2 qui contiennent peu de MO (moins de 2%).

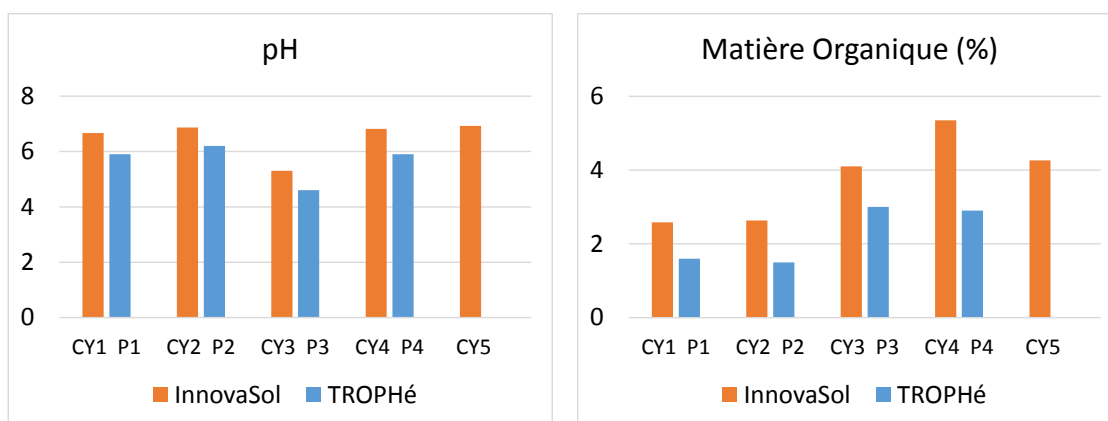


Figure 11 : pH et teneur en matière organique mesurés dans les échantillons prélevés sur les mêmes parcelles (sauf CY5) en 2014 (prog. TROPHÉ) et 2015 (InnovaSol)

En complément, la Figure 12 apporte quelques paramètres agronomiques qui montrent une relative homogénéité des parcelles concernant l'azote minéral (14,2 à 16 mg/kg) et le rapport C/N (8,5 à 10). Par contre les parcelles P3 et P4 contiennent moins de P-P₂O₅ (<20 mg/kg) que les parcelles P1 et P2 (>40mg/kg). A l'inverse la CEC est supérieure pour les parcelles P3 et P4.

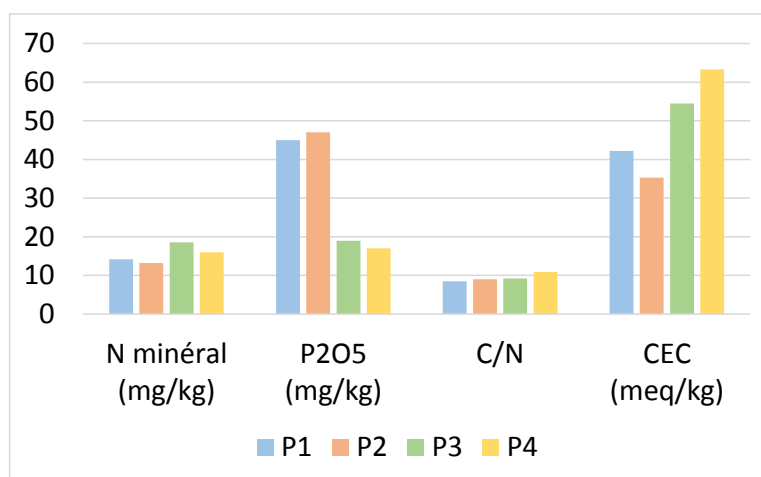


Figure 12 : paramètres agronomiques mesurées en 2014 sur les mêmes parcelles du prog. TROPHÉ

Pour les expérimentations TROPHÉ d'exposition ex situ de végétaux, il a été estimé que selon les espèces cultivées il pouvait exister un risque de déficit en azote et en phosphore d'où les fertilisations telles qu'indiquées sur le Tableau 8 :

Tableau 8 : fertilisation pour les essais ex situ du programme TROPHÉ

Légumes	Amendement	Dose	Apport
Pomme de terre	NH ₄ NO ₃ (+KOH qsp pH7)	100kgN/ha	1
Salade	NH ₄ NO ₃ (+KOH qsp pH7)	50kgN/ha	1
Carotte	NH ₄ NO ₃ (+KOH qsp pH7)	40kgN/ha	1
Courgette	NH ₄ NO ₃ (+KOH qsp pH7)	80kgN/ha	2
	H ₃ PO ₄ (+KOH qsp pH7)	70kgP/ha	1

3.4. Conclusion sur les analyses de sol

La comparaison des analyses effectuées dans le cadre du programme TROPHé et dans celui des travaux de la fondation InnovaSol montre des profils de contamination par PCB dioxines, furanes assez proches de même en ce qui concerne les valeurs de pH et teneur en matière organique. A l'inverse les concentrations en HAPs semble être différentes.

Pour les expositions ex situ en conditions contrôlées les essais InnovaSol sont réalisés sur 14 jours sans apport de fertilisant ce qui n'est pas le cas des essais TROPHé pour des durées d'expositions plus longues (>100jours).

C'est donc avec précaution que l'on pourra mettre en relation les résultats obtenus sur les biotests mis en œuvre par les programmes TROPHé, Appoline et InnovaSol.

4. Transferts de PCB et PCDD/F aux végétaux (TROPHé)

4.1. Essais ex situ

L'objectif de cette expérimentation est de déterminer les concentrations de ces contaminants dans les parties aériennes des végétaux poussant naturellement sur le site de Saint-Cyprien. A partir de là il s'agirait d'estimer, les transferts *in-situ* des contaminants du sol vers les végétaux susceptibles d'être broutés par des animaux d'élevage.

Un facteur de bioaccumulation (BCF) d'un composé est calculé comme étant le rapport de sa concentration dans le végétal (ng/g MS) sur sa concentration dans le sol (ng/g MS). Dans une première interprétation, il est calculé pour une famille chimique : PCDD/F, PCBi ou PCB-dl. Les concentrations inférieures à la limite de quantification dans les végétaux ne sont pas considérées.

$$\text{BCF famille} = \frac{\sum \text{conc dans végétal de tous les congénères quantifiés (ng/g MS)}}{\sum \text{conc dans sol de tous les congénères quantifiés (ng/g MS), même si absence de quantification du congénère dans le végétal}}$$

L'analyse des végétaux récoltés in situ a été réalisée soit sur l'ensemble des végétaux, soit sur les graminées, soit sur les végétaux autres que graminées (ronce dominante).

4.1.1. Concentrations dans les végétaux in situ

La Figure 13 présente les concentrations des 3 familles de contaminants mesurées dans les végétaux en regard des teneurs trouvées dans les sols. Les plus fortes concentrations dans les végétaux sont observées sur P2 (PCDD/F, PCBi et PCB-dl), suivi par ceux de P4 pour les PCB-dl. Les concentrations les plus faibles sont détectées dans les végétaux de P1. Pour les PCDD/F, il est observé des concentrations plus faibles dans les végétaux (tout pool confondu) pour P3 et P4 qui montrent les teneurs les plus importantes mesurées dans les sols.

Il convient de rappeler que les végétaux in situ n'ont pas été lavés préalablement à l'analyse, aussi les concentrations mesurées sur les végétaux prennent en compte le dépôt éventuel de

poussières chargées en contaminants originaires de ré-envoi ou de phénomène de « splash » lors d'évènements pluvieux, ce qui n'est pas le cas pour les cultures en phytotron.

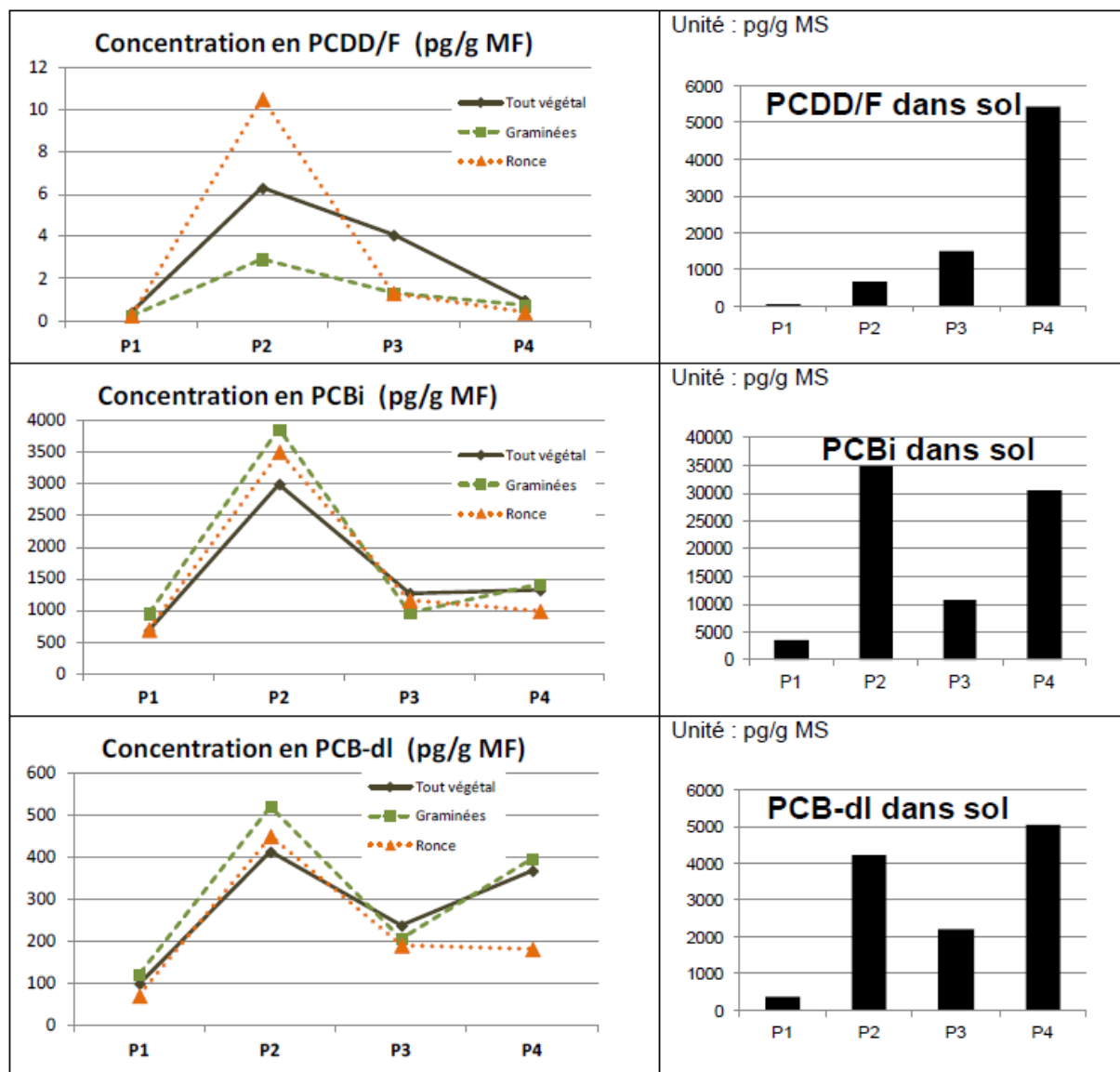


Figure 13 : concentrations en PCDD/F, PCBi et PCB-dl dans les 3 pools de végétaux prélevés in situ sur les parcelles P1 à P4.

4.1.2. Facteur de bioaccumulation

Les facteurs de bioaccumulation (BCF) pour les 3 pools de végétaux sont présentés sur la Figure 14. Les BCF sont de l'ordre de 1 sur la parcelle P1 pour les PCBi et PCB-dl et de l'ordre de 10^{-2} pour les PCDD/F sur cette même parcelle. Ils chutent sur les 3 autres parcelles et ne dépassent pas la valeur de 0,4-0,6 pour les PCB et la valeur de 0,02 pour les PCDD/F.

L'interprétation de ces facteurs de bioaccumulation reste à venir.

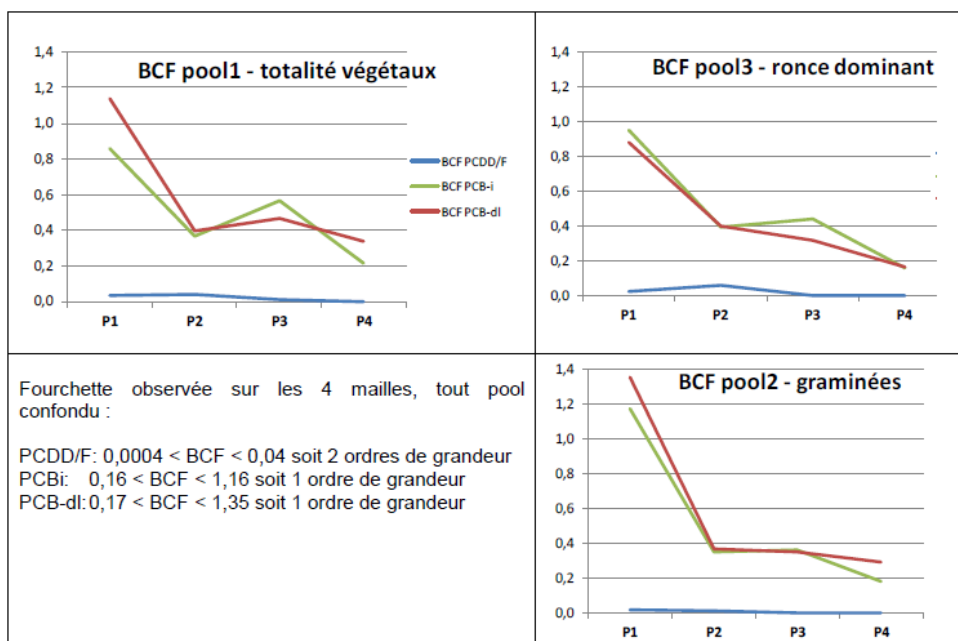


Figure 14 : facteurs de bioaccumulation pour les végétaux prélevés in situ

4.1.3. Aspect sanitaire

En considérant les valeurs réglementaires (recommandation du 28/3/2012 n°277/2012) selon le système OMS2005 (sans LQ), les résultats obtenus sur les végétaux in situ par le programme TROPHé mettent en évidence l'absence de dépassement sur la parcelle P1 et des dépassements pour P2 sauf concernant les PCDD/F sur graminées (Tableau 9). Pour P3, il n'y a pas de dépassement concernant les PCB-i et pour les PCDD/F et PCB-dl cela dépend du pool végétal considéré. Pour P4 il n'y a dépassement que pour la somme des dioxines/furanes+PCB-dl sur l'ensemble des végétaux et le pool des graminées.

Tableau 9 : végétaux in situ pour lesquels les valeurs réglementaires (recommandation n°277/2012 du 28/3/2012) sont dépassées

Conc. moyenne	Niveau (ng/kg I TEQ) 12% humidité	P1	P2	P3	P4
PCDD/F	0,75		Tout végétal Ronce	Tout végétal	
PCDD/F + PCB-dl	1,25		Tout végétal Graminées Ronce	Tout végétal Graminées Ronce	Tout végétal Graminées
PCBi	10000		Tout végétal Graminées Ronce		

La classification des parcelles se ferait selon un impact sanitaire croissant suivant : $P1 < P4 < P3 < P2$

4.2. Essais ex situ

L'objectif de cette expérimentation est l'évaluation du transfert des contaminants des sols vers les végétaux potagers. Les essais ont été réalisés en conditions contrôlées en enceinte

phytotronique : cycle jour/nuit de 12h, humidité de 70% et température de l'air à 20°C. L'irrigation se fait par goutte à goutte. Ces conditions sont similaires à celles mises en œuvre pour les biotests végétaux des essais InnoVaSol. L'expérimentation de 2014 a été réalisée sur 4 espèces :

- la courgette – variété Belor HF1 : récolte 95 à 125 jours après le semis
- la pomme de terre – variété Charlotte : récolte 94 à 117 jours après le semis
- la carotte – variété Nanco HF1 : récolte 125 à 143 jours après le semis
- la laitue – variété Dorée de Printemps récolte 89 à 102 jours après le semis

Pour rappel, des carences en N et P ont conduit à des apports d'amendement minéraux (cf. Tableau 8) ce qui n'est pas le cas pour les biotests végétaux InnoVaSol.

Des problèmes de croissance sur la laitue n'ont pas permis de mesurer de façon représentative les biomasses et de réaliser les analyses de bioaccumulation. En 2015, de nouveaux essais sur la laitue et d'autres végétaux (poireau, tomate, haricot) ont été réalisés mais les résultats ne sont disponibles.

4.2.1. Concentrations dans les végétaux ex situ

La Figure 15 présente les valeurs de biomasse fraîche obtenues pour les pommes de terre, les courgettes et les carottes. Les biomasses les plus faibles ont été obtenues sur la parcelle P3. On observe une production décroissante pour les différentes espèces selon l'ordre suivant :

- Pomme de terre : $P1 > P2 > P4 > P3$
- Courgette : $P1 > P2 \geq P4 > P3$
- Carotte : $P1 \geq P2 \geq P4 > P3$

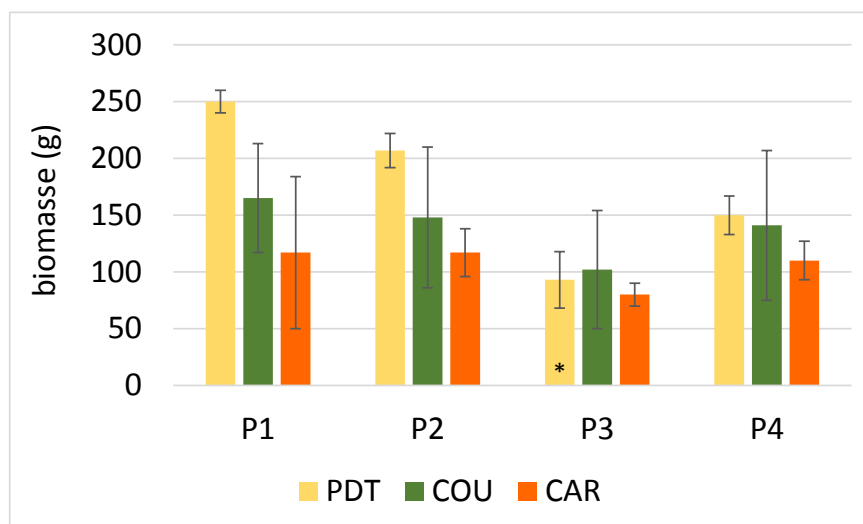


Figure 15 : biomasse fraîches de pomme de terre (PDT), courgette (COU) et carotte (CAR) au cours des essais ex situ sur les sols des parcelles P1 à P4. * attaque de pucerons

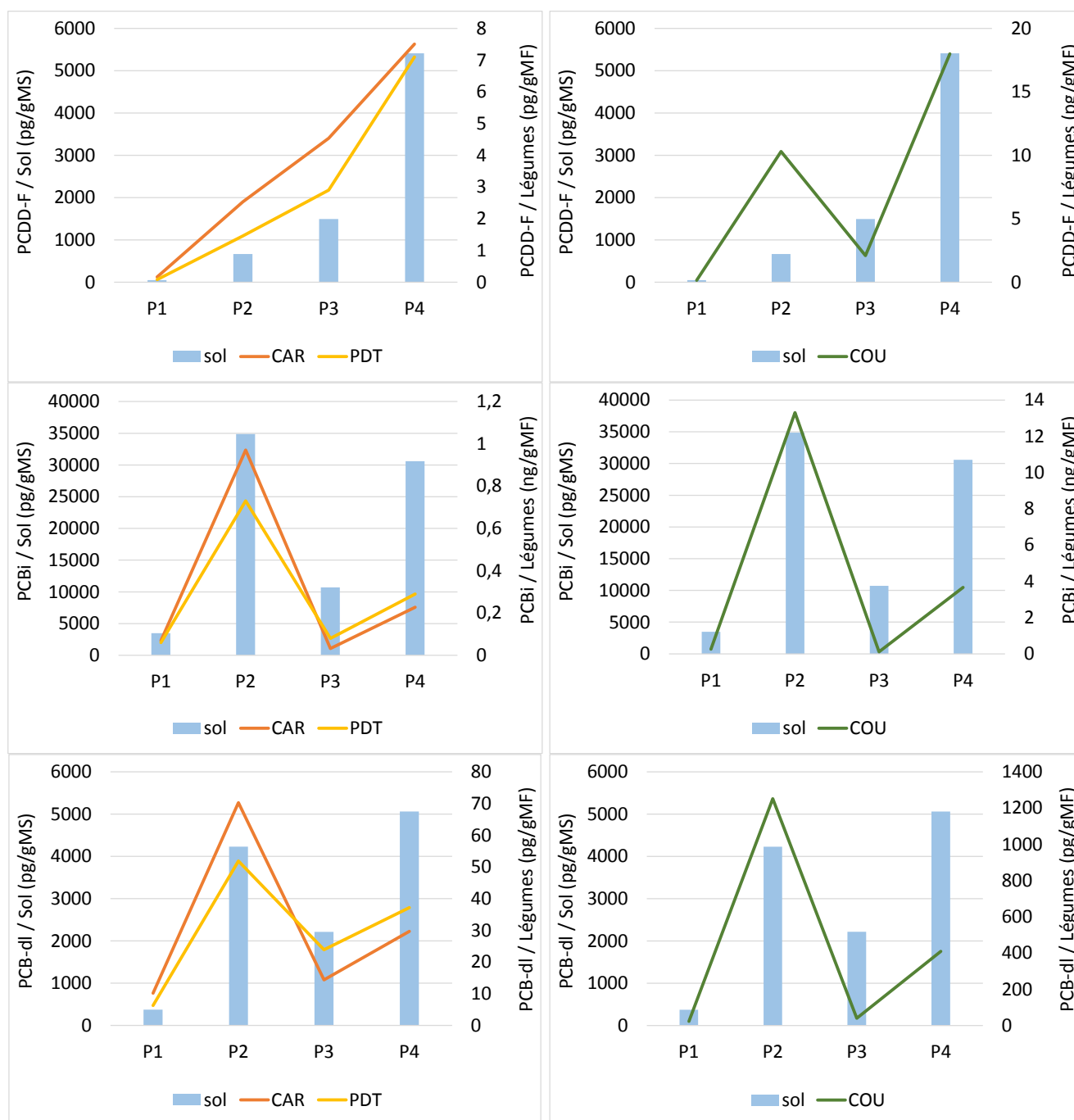


Figure 16 : concentrations en PCDD/F, PCBi et PCB-dl dans les pommes de terre (PDT), courgettes (COU) et carottes (CAR) au cours des essais ex situ sur les sols des parcelles P1 à P4

La Figure 16 présente les concentrations des 3 familles de contaminant mesurées dans les légumes entiers et sur la même figure sont rappelées les teneurs trouvées dans les sols. Les courgettes présentent des concentrations jusqu'à 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs aux pommes de terre et carottes. Il est à noter que des analyses réalisées sur les carottes épluchées ont révélées des concentrations inférieures de 1 à 2 ordres de grandeur.

Pour les PCDD/F, les concentrations maximales sont observées systématiquement sur le sol P4, alors que pour les PCBi et PCB-dl, les concentrations maximales sont observées systématiquement sur la parcelle P2. Les plus fortes corrélations sont observées :

- Entre les concentrations en PCBi dans les trois légumes (>0,98)
- Entre les concentrations en PCBi et PCB-dl pour chacun des 3 légumes (>0,9)
- Entre les concentrations dans les pommes de terre et les carottes non épluchées présentent pour les 3 familles de composés (>0.9)

Le Tableau 10 présente les coefficients de corrélation calculés entre les concentrations mesurées dans les légumes entiers et les concentrations trouvées dans les sols des 4 parcelles. Les meilleures corrélations sont obtenues pour les PCDD/F au niveau des carottes et des pommes de terre (>0,9) et de façon moindre pour les PCBi et PCB-dl sur pomme de terre ainsi que les PCBi et PCDD/F sur la courgette. En moyenne, les meilleures corrélations « concentrations sol vs concentrations légumes » sont obtenus pour la pomme de terre d'une part, pour les PCDD/F d'autre part.

PCBi	Carotte	Courgette	Pomme de terre
sol	0,775	0,824	0,867
PCB-dl	Carotte	Courgette	Pomme de terre
sol	0,655	0,645	0,888
PCDD/F	Carotte	Courgette	Pomme de terre
sol	0,933	0,831	0,990

Tableau 10 : coefficients de corrélation entre les concentrations du sol et les concentrations dans les légumes

4.2.2. Facteur de bioaccumulation

Les facteurs de bioaccumulation (BCF) sont présentés sur la Figure 17. Plusieurs constatations en ressortent:

- des BCF inférieurs à 1 pour les pommes de terre et carottes
- des BCF assez similaires entre les PCBi et les PCB-dl et pour la courgette des valeurs plus élevées d'un ordre de grandeur à celles des pommes de terre et carottes
- des BCF pour les PCDD/F plus faibles jusqu'à 1 ordre de grandeur inférieur par rapport aux PCBi et PCB-dl.
- Par rapport aux végétaux récoltés in situ, Les BCF les plus élevés ne sont pas sur P1 mais parfois sur P2 : pour la pomme de terre (PCBi), la carotte (PCBi) et la courgette (les 3 familles de contaminants)
- pour les PCBi et PCB-dl : 1 ordre de grandeur plus faible que ceux des végétaux in situ
- pour les PCDD/F : similaires à ceux des végétaux in-situ
- sauf PCDD/F sur P4 pour pomme de terre et carotte : 1 ordre de grandeur plus faible que ceux des végétaux in-situ

L'interprétation de ces facteurs de bioaccumulation reste à venir.

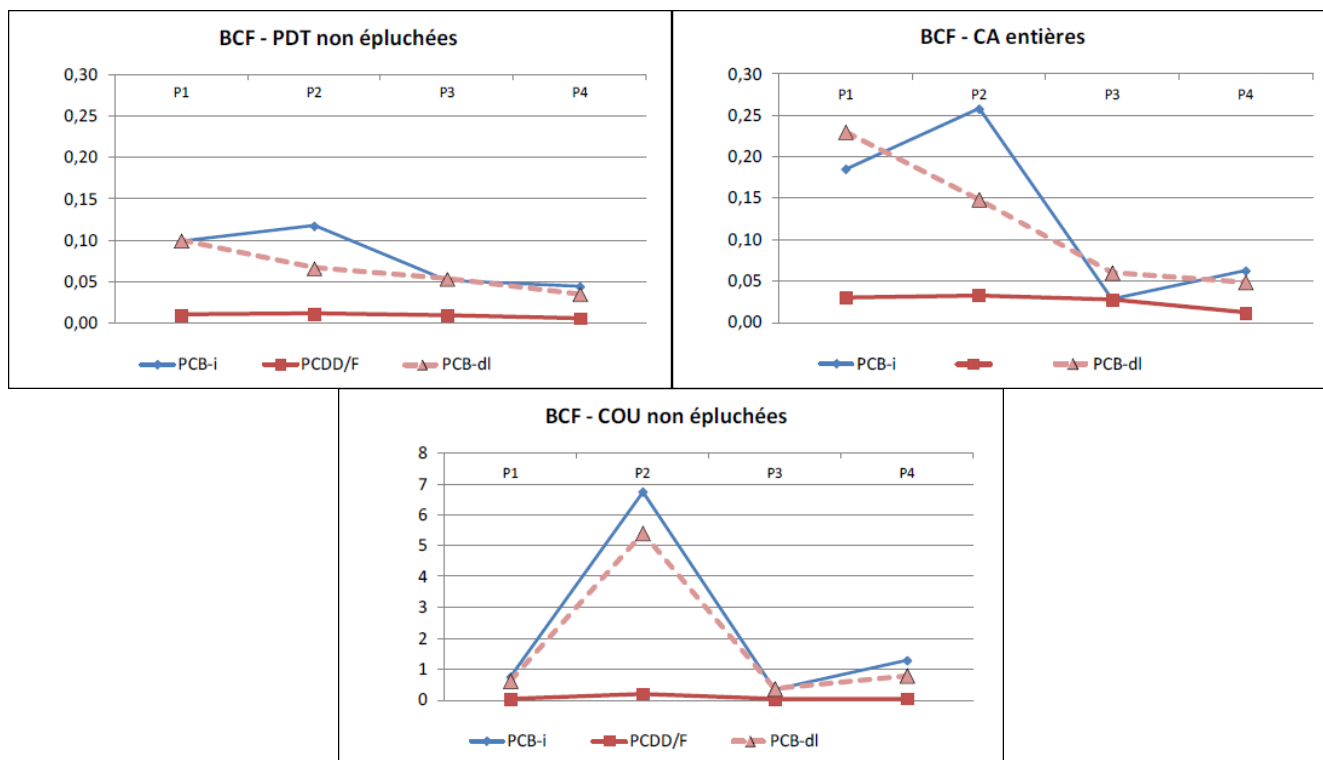


Figure 17 : facteurs de bioaccumulation pour les légumes cultivés ex situ

4.2.3. Aspect sanitaire

Le règlement européen n°2011/516/UE relatif à la réduction de la présence de dioxines, de furanes et de PCB dans les aliments pour animaux et les denrées alimentaires recommande d'identifier la source potentielle d'émission de ces contaminants et de traiter celle-ci si les niveaux d'intervention suivants sont dépassés dans les fruits et légumes :

- 0,3 pg I-TEQ/g MF pour les PCDD/F
- 0,1 pg I-TEQ/g MF pour les PCB-dl

Le Tableau 11 présente les parcelles et les légumes entiers pour lesquels les niveaux d'intervention sont dépassés. On observe l'absence de dépassement sur P1 et P3 (sauf pour PCDD/F des carottes sur P3)

Tableau 11 : légumes cultivés ex situ pour lesquels des niveaux d'intervention (règlement n°2011/516/UE) sont dépassés

Conc. moyenne	Niveau (ng/kg I TEQ)	P1	P2	P3	P4
PCDD/F	0,3		COU	CA	PDT + COU + CA
PCB-dl	0,1		PDT + COU + CA		PDT + COU

La classification des parcelles se ferait selon un impact sanitaire croissant suivant : $P1 < P3 < P2 \leq P4$

Comme pour les végétaux in situ la parcelle P1 ne pose pas de problème. Par contre sur les légumes cultivés ex situ ce sont les parcelles P4 et P2 qui dépassent les seuils réglementaires dans

plusieurs cas alors que pour les végétaux in situ c'était essentiellement P2 et dans une moindre mesure P3 qui étaient concernées.

5. Test de toxicité aiguë sur le ver *Eisenia fetida* (TROPHE)

En préalable à des essais de bioaccumulation sur ver, l'INERIS a réalisé des tests de toxicité aiguë sur le ver *Eisenia fetida* selon une méthodologie très proche de celle des biotests utilisés par InnovaSol. Un cas de mortalité sur 10 vers a été observé au bout de 7 j sur la parcelle P2. Cela est conforme avec l'absence de mortalité constatée sur les biotests InnovaSol. Dans le cadre du programme TROPHE la variation de masse des vers n'a pas été étudiée.

6. Mesure de l'impact des PCBs, dioxines et furanes sur l'Indice Oméga-3 (APPOLINE)

6.1. Principe et méthodologie

L'indice Oméga 3, encore appelé biomarqueur lipidique, est un biomarqueur biochimique permettant de mettre en évidence une exposition des végétaux à divers contaminants du sol (métaux et organiques). Plus précisément, cet indice rend compte de l'état de dégradation des lipides chloroplastiques (assurant l'intégrité des membranes de ces organites) lorsque les végétaux sont soumis à des contaminants dans le sol. L'acide gras majoritairement associé aux lipides chloroplastiques est l'acide linoléique (C18:3). La dégradation lipidique induite par la présence de contaminants est évaluée en mesurant la composition en acide gras des feuilles des végétaux et en calculant l'indice Oméga 3, représenté par le rapport de la teneur en C18:3 sur celle des autres acides gras à 18 atomes de carbone. Cet indice diminue en présence de contaminants.

L'indice Oméga-3 développé par le laboratoire LEB Aquitaine Transfert peut être déterminé ex situ sur de la laitue selon la norme AFNOR XP X31-233³ et/ou sur des végétaux cultivés en conditions contrôlées ou bien sur des végétaux prélevés in situ (travaux encore en cours de développement)

Après récolte les échantillons de feuilles (environ 1cm²) sont stockés dans des tubes en verre contenant 500µl de méthanol. Après ajout de 500µl d'une solution de méthanol contenant 5% d'acide sulfurique, les échantillons sont chauffés 1h à 80°C. Après extraction à l'hexane, les esters méthyliques des différents acides gras sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

6.2. Mesure de l'indice Oméga-3 sur les végétaux in situ

Sur le site de Saint-Cyprien, les différentes espèces n'étant pas toutes présentes sur les 4 parcelles étudiées, l'indice Oméga-3 a été calculé à partir de la composition en acides gras d'espèces communes ou partiellement communes aux différentes parcelles. Ainsi, des échantillons de 5 espèces ont été prélevés toutes parcelles confondues (la ronce, la houlque, l'épilobe, le gaillet et une ombellifère) avec 4 espèces par parcelle.

De façon générale, les données acquises sont interprétées par rapport à une situation de référence (non contaminée) choisie sur le site étudié. N'ayant pas de modalité de référence dans

³ AFNOR Mai 2012. Norme XP X31-233 : Qualité du sol - Détermination des effets des polluants sur la flore du sol - Effets des sols contaminés sur la composition en acides gras foliaires de *Lactuca sativa*

les parcelles étudiées sur le site de Saint-Cyprien, en vue de comparaison, l'indice oméga-3 a été divisé par la valeur individuelle la plus élevée obtenue (plus faible toxicité). Ainsi normalisé, l'indice Oméga-3 varie de 0 à 1, modalité ayant eu le moins d'effet prenant la valeur 1. Cet indice permet ainsi de classer les modalités entre elles. Cet indice diminue en fonction de l'impact de la pollution.

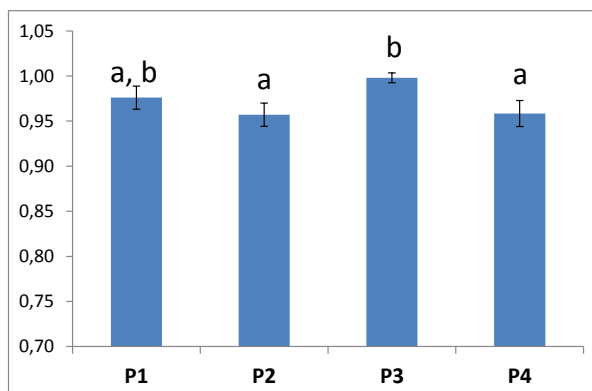


Figure 18 : Indice Oméga-3 pour les végétaux récoltés in situ

D'après ces résultats présentés sur la Figure 18, l'indice Oméga-3 est significativement plus faible sur les parcelles P2 et P4 que sur la parcelle P3. Il semble ainsi que les parcelles P2 et P4 entraînent un impact un peu plus important sur l'indice Oméga-3 que la parcelle P3. L'indice Oméga-3 obtenu sur les végétaux de la parcelle P1 n'apparaît pas significativement différents soit de celui de P3 soit de celui de P2 et P4. Cependant, les faibles écarts obtenus entre les parcelles nous font dire qu'il n'y a pas une importante différence d'effet entre les parcelles. Ceci peut venir du fait que les plantes ayant poussé sur site ne sont pas très sensibles à la pollution ou que les niveaux de pollution présents engendrent un effet déjà maximal (l'absence de parcelle non contaminée témoin ne nous permet pas de choisir entre ces 2 hypothèses)

6.3. Mesure de l'indice Oméga-3 sur les végétaux ex situ

Dans le cadre du programme APPOLINE des cultures de laitue sur les 4 parcelles de St Cyprien et des prélèvements d'échantillons de feuille ont été confiés à l'INERIS responsable des expositions de végétaux pour le programme TROPHé. Des échantillons de feuille ont été également récoltés sur les autres espèces végétales cultivées pour ce dernier programme : pomme de terre, carotte et courgette.

D'après les résultats (Figure 19), l'indice Oméga 3 sur la laitue est plus faible sur les modalités P3 et P4 que sur les modalités P1 et P2. D'après l'échelle de référence d'impact des sols sur l'indice Oméga (représenté sous forme de couleur), les modalités P3 et P4 ont un impact fort (couleur rouge) sur l'indice Oméga 3 par rapport aux modalités P1 et P2 (couleur verte).

. La note de 1 pour la parcelle 1 semble en accord avec le plus niveau de contamination constatée sur ce sol (Figure 20). Par ailleurs, l'impact des modalités P3 et P4 sur l'indice Oméga 3 semblent être identique bien que la parcelle P3 apparaisse beaucoup moins polluée que P4. Cependant, on pourrait rapprocher l'effet plus important des sols de P3 et P4 des concentrations en PCDD/F plus élevées sur P3 et P4 que sur les 2 autres parcelles. D'autre part, P3 renferme moins de PBi et PCB-dl que P2. Le faible pH constaté sur la modalité P3 comparé aux autres modalités (4,6 au lieu de 5,9-6,2) pourrait expliquer en partie le plus fort impact de ce sol sur la

composition en acide gras même si l'effet du pH sur ce biomarqueur a été essentiellement confirmé pour des valeurs extrêmes (pH proche de 9).

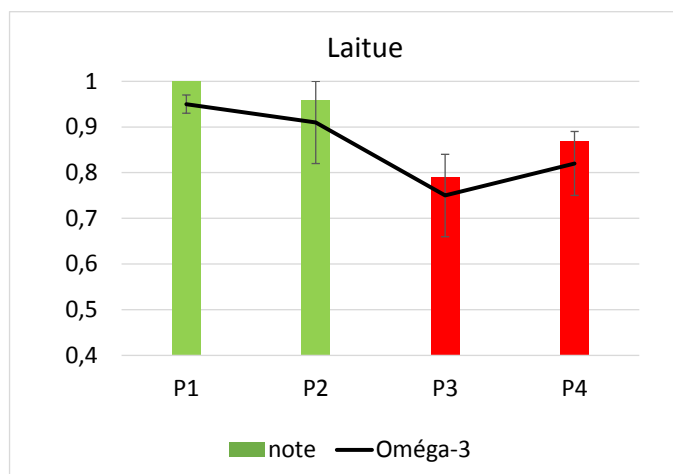


Figure 19 : Indice Oméga-3 et note (rapporté à 1 sur la modalité ayant le moins d'effet) pour la laitue exposée aux sols des parcelles P1 à P4. Barres d'erreur : écart-types (n=3). Vert = impact faible ou nul ; rouge = impact fort

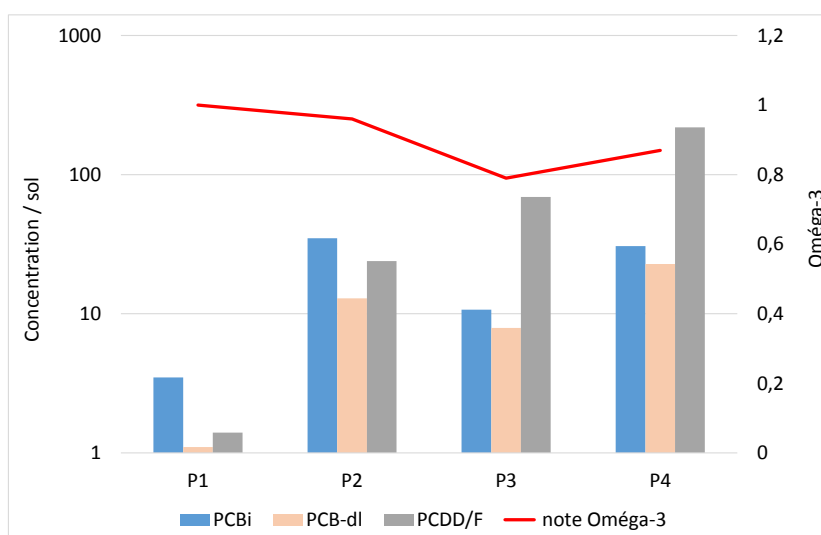


Figure 20 : note de l'indice Oméga-3 sur la laitue et concentrations mesurées dans les sols en PCBi ($\mu\text{g}/\text{kgMS}$), PCB-dl ($\text{ng iTEQ}/\text{kgMS}$) et PCDD/F ($\text{ng iTEQ}/\text{kgMS}$)

Pour les 3 autres végétaux testés, il est à noter qu'ils n'ont jamais servi de support pour la détermination de l'indice Oméga 3, et donc par manque de recul avec ces espèces il n'existe pas encore de code couleur pour définir le niveau d'impact en fonction des notes obtenues.

La Figure 21 semble montrer que l'impact sur l'indice Oméga 3 des sols des 4 parcelles étudiées diffère selon les végétaux étudiés. En ce qui concerne la courgette, ce végétal présente une réponse similaire à celle de la laitue puisque les parcelles P3 et P4 ont une note plus basse que P1 et P2.

La carotte et la pomme de terre montrent des profils opposés (Figure 21) : les modalités P1, P2 et P4 ont une note équivalente mais proche de 1 pour la carotte et plus faible pour la pomme de terre. A l'inverse, la parcelle P3 donne une meilleure note pour la pomme de terre, et une moins bonne pour la carotte. On pourrait peut-être considérer que le pH plus acide sur P3 aurait une influence sur l'indice Oméga-3 de la carotte.

Les coefficients de corrélation entre notes de l'indice Oméga-3 sont relativement peu élevés, au mieux 0,84 entre laitue et carotte et 0,83 entre laitue et courgette.

Si l'on souhaite mettre en perspective l'indice Oméga-3 avec les concentrations de contaminants mesurées dans le sol, on peut éventuellement rapprocher les notes les plus faibles obtenues sur les parcelles P3 et P4 pour la courgette des concentrations les plus élevées en PCDD/F pour ces mêmes sols (Figure 21) de façon similaire à ce qui a été observée pour la laitue. Cependant si l'on ne prend pas en compte la parcelle P1, on obtient un coefficient de corrélation de 0,99 entre l'indice Oméga-3 de la pomme de terre et la concentration en PCBi dans les sols des 3 autres parcelles.

Pour rappel, concernant les autres contaminants, on observait une contamination croissante en certains métaux (Pb, Zn et Cu) de P1 vers P4 et la plus forte concentration en HAPs sur P4. Il est donc difficile d'aller plus avant pour interpréter la réponse de l'indice Oméga-3 en regard de la pollution des parcelles.

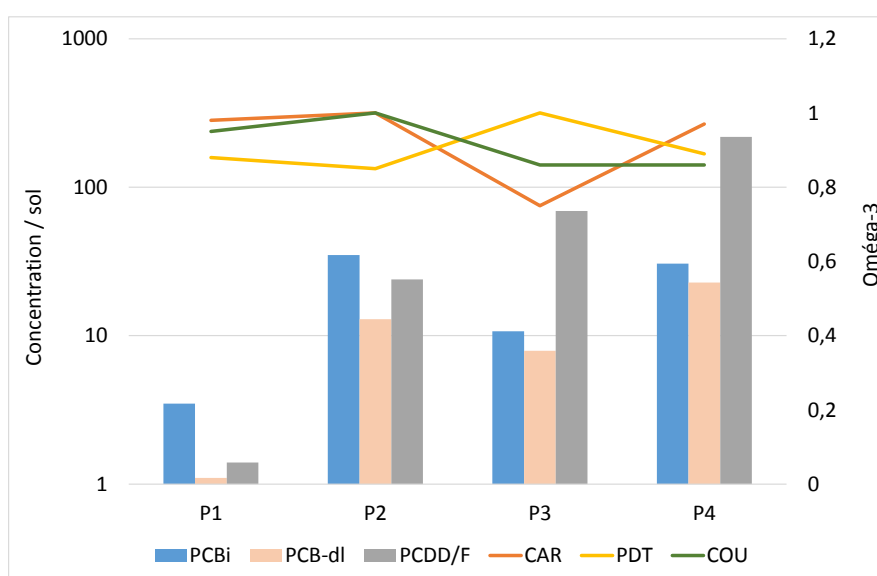


Figure 21: note de l'indice Oméga-3 et concentrations mesurées dans les sols en PCBi ($\mu\text{g}/\text{kgMS}$), PCB-dl ($\text{ng iTEQ}/\text{kgMS}$) et PCDD/F ($\text{ng iTEQ}/\text{kgMS}$). CAR : carotte, COU : courgette, PDT : pomme de terre

Cependant, pour ces différents végétaux, le peu d'échantillons analysés ne permet pas d'observer de différences significatives. Tous ces résultats sont préliminaires et restent à confirmer.

Il est également à noter que pour le programme Appoline, seuls les acides gras en C18 et l'indice Oméga-3 ont été exploités (à ce jour) contrairement aux analyses de lipides foliaires réalisés dans des sols prélevés sur des sites InnovaSol. En effet, pour nos travaux, l'étude du rapport C16:0/C16:1 et la teneur en C12:0 ont pu apporter pour certains échantillons des informations concernant la qualité pédologique du sol ou une éventuelle phytotoxicité aiguë (cf. rapport InnovaSol : comparaison des biotests de la batterie InnovaSol avec le biomarqueur Oméga-3, déc. 2015).

7. Mise en perspectives TROPHé, APPOLINE et INNOVASOL

7.1. Comparaison bioaccumulation dans les légumes et indice Oméga-3

Comme dans le paragraphe précédent avec les concentrations en PCB, dioxines et furanes dans les sols, nous avons essayé de mettre en perspectives les résultats obtenus sur l'indice Oméga-3 avec les concentrations des mêmes contaminants dans les 3 légumes analysés comme illustrée sur la Figure 22. Les coefficients de corrélation sont faibles si l'on prend en compte les 4 parcelles. Cependant, si l'on ne prend pas en compte la parcelle P1 (la moins contaminée), on observe une très bonne corrélation entre l'indice Oméga-3 de la pomme de terre et les concentrations en PCB-dl (0,96) et en PCBi (0,90) mesurées dans le tubercule. Pour rappel, l'indice Oméga-3 de la pomme de terre était aussi très bien corrélé avec la concentration en PCBi dans le sol.

Là encore une gamme plus étendue de concentrations serait nécessaire pour confirmer une telle tendance.

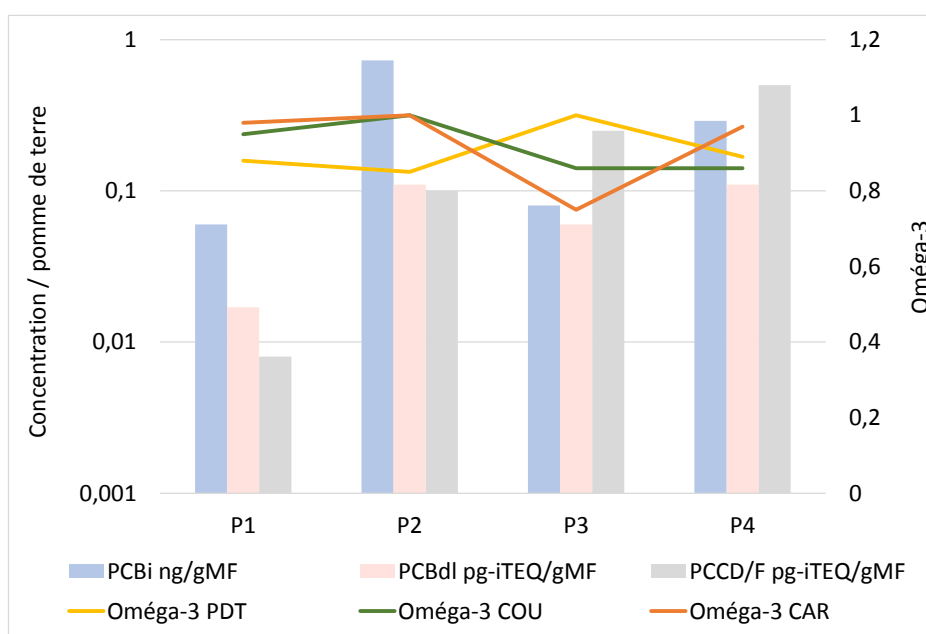


Figure 22 : concentrations en PCBi, PCB-dl et PCDD/F bioaccumulées et note de l'indice Oméga-3. PDT : pomme de terre, COU : courgette, CAR : carotte

7.2. Comparaison de paramètres morphométriques

Nous avons souhaité comparer les biomasses obtenues au cours des essais TROPHé en environ 100 jours avec les données acquises à partir des biotests InnoVaSol : biomasses sur 14 jours et longueurs de tige ou racine sur 5 jours. Le Tableau 12 met en évidence une très bonne corrélation ($>0,9$) entre les biomasses de pomme de terre, courgette, carotte et celles de moutarde, sorgho. Mais les 3 premières semblent anticorrélées avec la biomasse de cresson et bien corrélées avec la longueur de tige de cette même espèce ($>0,89$). La tige de tomate est également bien corrélée ($>0,9$) avec les biomasses de pomme de terre, courgette, carotte. Pour les tiges de moutarde et de sorgho, la corrélation décroît dans l'ordre suivante : carotte (0,93 ; 0,91) > courgette (0,80 ; 0,78) > pomme de terre (0,73 ; 0,75). Cela est moins net pour les longueurs de racine avec une anticorrélation entre la racine de tomate et les biomasses des essais TROPHé.

Il semblerait donc que la réponse des parties aériennes (biomasse et longueur de tige) de la moutarde et du sorgho ainsi que la longueur de tige de la tomate et du cresson soient identiques à celle de la biomasse de pomme de terre, courgette et carotte sur les 4 parcelles de Saint-Cyprien. Par contre la racine semble se comporter différemment, et il aurait été intéressant de pouvoir avoir une mesure de cet organe (taille ou biomasse) pour les 3 espèces pomme de terre, courgette et carotte.

Tableau 12 : Coefficient de corrélation entre les biomasses de la pomme de terre (PDT), de la courgette (COU), de la carotte (CAR) et les biomasses, longueurs de tige et racine du blé (BLE), du cresson (CRE), de la laitue (LAI), de la moutarde (MOU), du sorgho (SOR) de la tomate (TOM)

		biomasse						
		BLE	CRE	LAI	MOU	SOR	TOM	
biomasse	PDT	0,79	-0,72	-0,19	0,91	0,92	-0,27	
	COU	0,67	-0,88	-0,39	0,95	0,99	-0,53	
	CAR	0,73	-0,94	-0,27	0,99	0,98	-0,66	
		tige						
		BLE	CRE	LAI	MOU	SOR	TOM	
biomasse	PDT	0,61	0,89	-0,52	0,73	0,75	0,90	
	COU	0,47	0,98	-0,30	0,80	0,78	0,88	
	CAR	0,21	0,97	-0,07	0,93	0,91	0,94	
		racine						
		BLE	CRE	LAI	MOU	SOR	TOM	
biomasse	PDT	0,32	-0,72	-0,83	-0,74	0,66	-0,75	
	COU	0,13	-0,49	-0,64	-0,57	0,42	-0,72	
	CAR	-0,13	-0,39	-0,50	-0,35	0,26	-0,84	

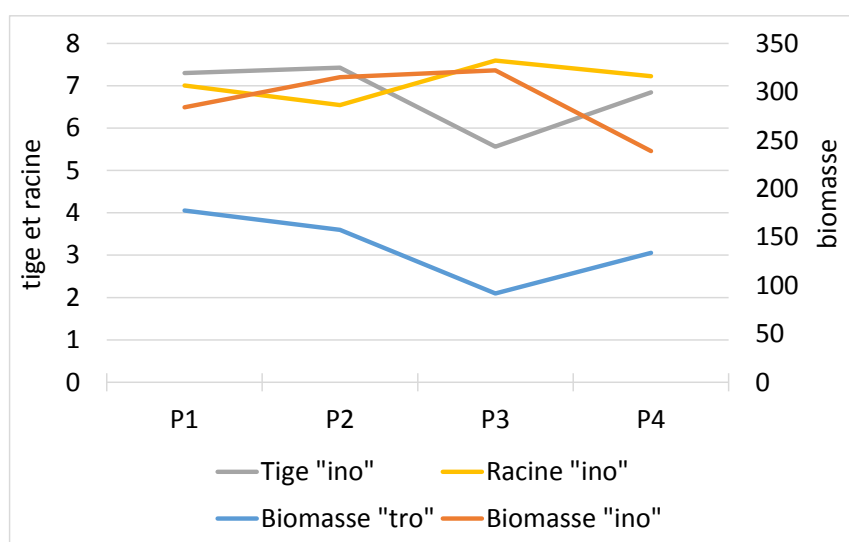


Figure 23 : données morphométriques moyennes obtenues au cours du programme TROPHÉ « tro » et des essais INNOVASOL « ino ». Biomasse « tro » en g ; Biomasse « ino » en mg ; Longueurs de tige et racine « ino » en cm.

Sur la Figure 23 on compare les valeurs moyennes obtenues sur les sols de chaque parcelle entre d'une part la biomasse moyenne des pommes de terre, courgettes et carottes (TROPHÉ) et d'autre part la biomasse moyenne et les longueurs moyennes de tige et racine de blé, cresson, laitue, moutarde, sorgho et tomate (InnovaSol). La biomasse « TROPHÉ » et la tige « InnovaSol » semblent répondre de façon semblable, avec la parcelle P3 ayant le plus fort impact. Viennent ensuite dans un ordre d'effet décroissant les parcelles P4>P2>P1 avec moins de discrimination entre elles si l'on considère la tige « InnovaSol ». La biomasse « InnovaSol » met en évidence un impact plus fort sur P4 et pas sur P3. Si l'on prend en compte la racine « InnovaSol », les variations d'une parcelle à l'autre apparaissent inversées et un moins marquées, en raison peut-être, de plus grandes variations entre les différentes espèces testées.

7.3. Comparaison globale des résultats des 3 programmes

Afin de mettre en perspective les résultats obtenus sur les 3 programmes TROPHÉ, Appoline et InnovaSol, nous avons sélectionné des indicateurs synthétiques pour chacun et leurs valeurs ont été centrées réduites afin de pouvoir les comparer sur une même échelle.

Pour TROPHÉ ont été pris en compte la biomasse moyenne et les concentrations accumulées pour les 3 légumes pomme de terre, courgette et carotte. L'indice Oméga-3 de la laitue est l'indicateur retenu pour Appoline car il correspond à une norme, qu'il bénéficie de plus de retour d'expérience et que les analyses d'Oméga-3 sur les 3 autres légumes étaient peu cohérentes.

Pour InnovaSol, les résultats sur ver de terre n'ont pas été retenus. Il semble en effet que ces sols aient peu d'effet toxique sur cet organisme : absence de mortalité observé au cours des essais TROPHÉ et InnovaSol, et sur InnovaSol : amaigrissement négligeable sur P2 et prise de masse en relation avec la teneur en matière organique du sol (Figure 5, Figure 6). Les moyennes de biomasse, longueurs de tige et racine pour les 6 espèces testées et les résultats du microtox sont prises en compte. Dans le cadre du programme InnovaSol, un indice synthétique a été développé pour caractériser l'impact écotoxique d'un sol. Il s'agit de l'Indice de Réponse Biologique du Sol (IRBS) qui est la moyenne des valeurs centrées réduites de l'indicateur végétale « biomasse + racine », du microtox et de la variation de masse du ver de terre. Compte tenu du biais que pouvaient induire les résultats du ver de terre sur les sols de Saint-Cyprien, l'IRBS a été calculé sans ces données.

La Figure 24 présente l'ensemble des données décrites ci-dessus pour les 4 parcelles. On constate une forte similitude de réponse entre la biomasse « TROPHÉ », l'indice Oméga-3, la longueur de tige et le microtox, qui attribuent le plus fort impact à la parcelle P3 devant P4. P4 semble davantage affecter la biomasse « InnovaSol ». Celle-ci qui ne semble pas diminuée par le sol de P3. P1 semble avoir un effet modéré sur la biomasse « InnovaSol » et sur la racine. Cette dernière est le seul indicateur concédant un effet important à la parcelle P2. L'IRBS, combinant biomasse, racine et microtox, indique un impact intermédiaire pour P3 et fort pour P4.

Si en parallèle, on observe les concentrations dans les sols et celles accumulées dans les légumes (Figure 25), on remarque pour P2, P3 et P4 que, globalement, plus les concentrations en PCB_i et PCB-dl dans les sols sont élevées moins l'impact est marqué pour 4 des indicateurs : biomasse « TROPHÉ », l'indice Oméga-3, la longueur de tige et le microtox. On aurait pu essayer mettre cela en relation avec une moindre biodisponibilité de ces composés sur P3 or les

concentrations dans les légumes suivent approximativement celles trouvées dans les sols. D'autres mécanismes seraient à envisager pour expliquer le découplage entre les concentrations mesurées et la réponse de ces 4 indicateurs. La réponse de la longueur de la racine telle que mesurée pour InnoVaSol semble davantage en accord avec les concentrations dans le sol. On pourrait supposer que cela est lié au contact de cet organe avec le sol, mais ce phénomène devrait se retrouver sur les légumes racines, pomme de terre et carotte. Enfin l'IRBS semble diminuer lorsque les concentrations en PCCD/F augmentent. Ces résultats confirment la difficulté de lier concentrations en contaminant et effets sur les organismes, et soutiennent la complémentarité des approches « substance » et « matrice » dans l'analyse des sols.

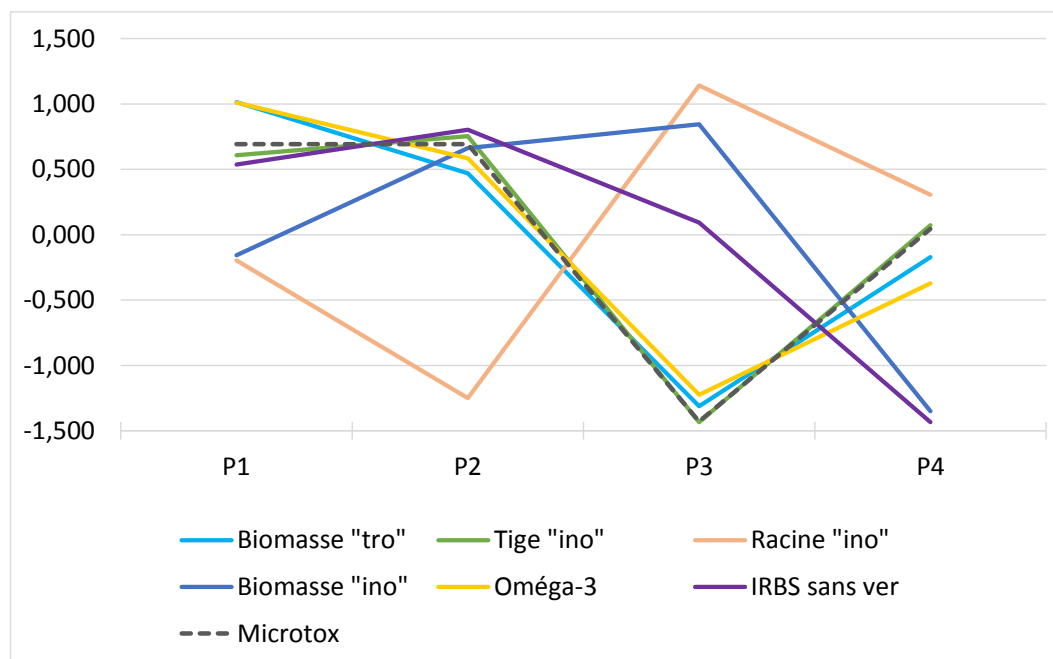


Figure 24 : comparaison les résultats (en valeurs centrées réduites) des 3 programmes : TROPHÉ (Biomasse « tro »), Appoline (Oméga3) et InnoVaSol (Biomasse « ino », longueurs de Tige et Racine, Microtox, IRBS)

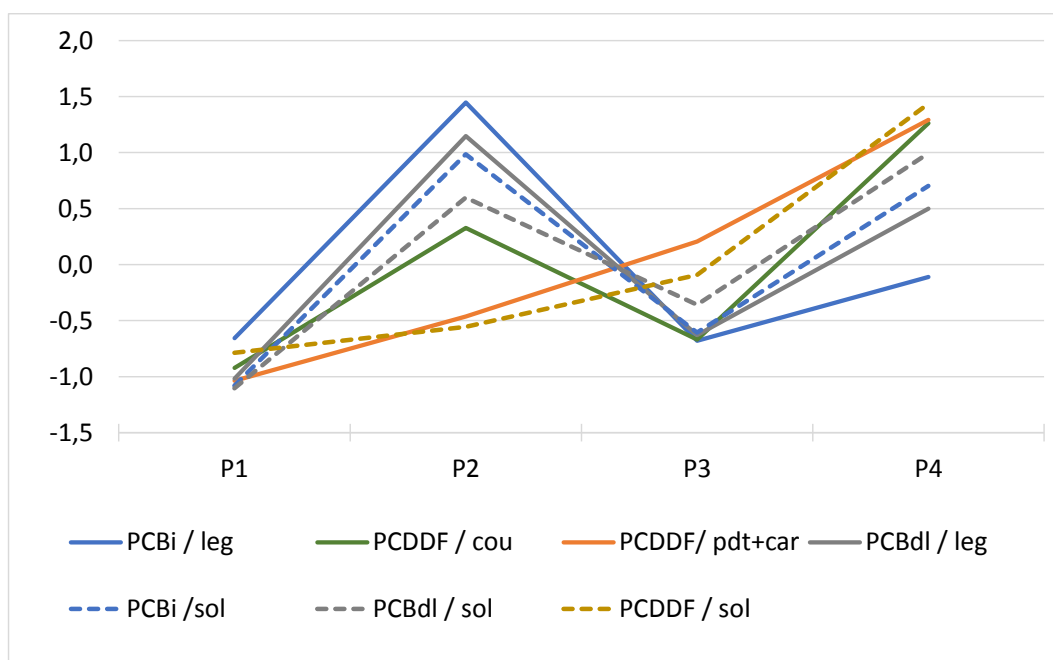


Figure 25 : concentrations (valeurs centrées réduites) dans les sols et les légumes (leg) et si spécifié : carotte (car), la courgette (cou), la pomme de terre (pdt)

La mise en perspective des 3 programmes est synthétisée dans le Tableau 13. La parcelle P1 apparaît très peu impactée en accord avec relative faible contamination. Les parcelles P3 et P4 sont marquées par un fort impact écotoxique même si l'intensité des réponses peut varier d'une parcelle à l'autre selon l'indicateur considéré. La parcelle P2 apparaît pour l'essentiel peu impactée mais les concentrations en contaminants accumulés en font règlementairement une zone préoccupante.

	P1	P2	P3	P4
Biomasse « TROPHÉ »	-	-	++	+
Bioaccumulation in situ (règlement)	-	++	+	+/-
Bioaccumulation ex situ (règlement)	-	++	+/-	++
Oméga-3 laitue	-	-	++	++
Biomasse « InnovaSol »	+	-	-	++
Tige	-	-	++	+
Racine	-	+	-	-
Ver de terre	-	-	-	-
Microtox	-	-	++	+
IRBS (sans le ver)	-	-	+	++
IMPACT	faible	à surveiller	fort	fort

Tableau 13 : synthèse des impacts révélés par les indicateurs des 3 programmes : TROPHÉ, Appoline et InnovaSol. Impact nul ou faible (-), modéré (+), fort (++)

8. Conclusion

A ce jour, l'ensemble des données ne sont pas encore exploitables et le programme TROPHé continue jusqu'en 2017. Cependant, l'intercomparaison de ces travaux met en évidence une complémentarité des approches et des conclusions identiques à la fois sur les parcelles donnant peu d'effets et sur les parcelles à fort impact.

Malgré quelques différences, les résultats apparaissent cohérents sur les végétaux et le microtox. Cependant, le ver de terre ne semble pas affecté par la contamination de ce site. Les données n'étant pas disponibles, il aurait été très intéressant de compléter la comparaison avec d'autres groupes d'organismes : invertébrés (nématofaune du programme Appoline, bioaccumulation dans le ver de terre du programme TROPHé), indicateurs bactériens (à prévoir sur d'autres programmes).

Les travaux présentés dans ce document ont été menés sur 4 parcelles mais il faudrait davantage de zones échantillonnées pour fournir une gamme de contamination plus étendue de façon à mettre mieux en perspective réponse des organismes, contamination et paramètres du sol.

Les programmes de recherche faisant appel à de nombreux outils et analyses génèrent un très grand nombre de résultats touchant à la fois : différents contaminants (par famille et par congénère), des réponses variées selon les organismes et espèces et des paramètres de conditions (notamment pédologie) pas toujours faciles à intégrer. Par conséquent, un effort important dans le traitement de l'ensemble de ces données s'avère nécessaire pour en assurer la meilleure interprétation.

9. Annexe 1 : illustration des prélèvements



Figure 26 : prélèvements sous les panneaux photovoltaïques



Figure 27 : parcelle P4 (à gauche) depuis le tertre de terres excavées (à droite)

10. Annexe 2 : Facteurs d'équivalent toxique proposés par l'OMS (1998 et 2005) pour les mammifères, humains compris

	Isomère ou groupe homologue (numéro IUPAC pour les isomères de PCB)	TEF (OMS 1998)	TEF (OMS 2005)
PCDD	2,3,7,8-tétraCDD	1	1
	1,2,3,7,8-pentaCDD	1	1
	1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,01	0,01
	OCDD	0,0001	0,0003
	PCDF	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-pentaCDF		0,05	0,03
2,3,4,7,8-pentaCDF		0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-hexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-hexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-hexaCDF		0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-hexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF		0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF		0,01	0,01
OCDF		0,0001	0,0003
PCB non ortho		3,3',4,4'-TCB (77)	0,0001
	3,3',4',5'-TCB (81)	0,0001	0,0003
	3,3',4,4',5'-PeCB (126)	0,1	0,1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,01	0,03
PCB mono-ortho	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,0001	0,00003
	2,3,4,4',5'-PeCB (114)	0,0005	0,00003
	2,3',4,4',5'-PeCB (118)	0,0001	0,00003
	2',3,4,4',5'-PeCB (123)	0,0001	0,00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	0,0005	0,00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,0005	0,00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,00001	0,00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,0001	0,00003

Les valeurs en gras indiquent un changement dans la valeur du TEF.

Pour calculer l'équivalent toxique (TEQ) d'une combinaison de dioxines, furanes et de PCB de type dioxine, on applique un facteur d'équivalence toxique à chacune des concentrations de congénères d'un échantillon, puis on additionne les résultats :

$$\text{TEQ} = \sum_{n1} [\text{PCDD}_i \times \text{TEF}_i] + \sum_{n2} [\text{PCDF}_i \times \text{TEF}_i] + \sum_{n3} [\text{PCB}_i \times \text{TEF}_i].$$

ANNEXE 4.7a

Article

Application of effect-directed analysis to identify organic pollutants in industrial soil polluted by creosote

A soumettre

Application of effect-directed analysis to identify organic pollutants in industrial soil polluted by creosote

Status: to submit

Maximilien DELAFOULHOUZE^{1,2}, Karyn LE MENACH¹, Sélim AÏT-AISSA³, Jean-François LASCOURREGES², Olivier ATTEIA² and Hélène BUDZINSKI^{1*}

1. Université de Bordeaux, UMR EPOC 5805, LPTC 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

2. Fondation Partenariale Innovasol, 1 allée F.Daguin - 33607 Pessac Cedex France

3. INERIS Parc technologique ALATA, 60550 Verneuil-en-Halatte France

* Corresponding author. Tel.: +33 5 40 00 69 98

E-mail address: h.budzinski@epoc.u-bordeaux1.fr (H.Budzinski).

Keywords: Effect directed analysis (EDA), Polycyclic aromatic hydrocarbon, Creosote, Aryl hydrocarbon receptor (AhR), industrial soil

Abstract

Industrial soils are often contaminated by complex organic mixtures while environmental diagnostics only focus on short molecules lists. Creosote is a complex mixture essentially composed by PAHs causing contamination of many soils in Europe. In order to identify which molecules that can cause biological effects in soils contaminated by this mixture, an effect directed analysis (EDA) was performed in this study. By combining a fractionation by high performance liquid chromatography (HPLC) in normal phase with the measurement of the AhR/EROD activity of the fractions and analyzed by gas-chromatography coupled to time of flight (GC/TOF), compounds responsible for the biological activity were identified. Although PAHs are the main constituents of creosote, they are responsible for only a minority of AhR/EROD activity. Among the active compounds, PAHs (2-Phenylanthracene, 1H-benzo(b)fluorene and 1H-benzo(a)fluorene), Oxy-PAHs (9-fluorenone, cyclopenta(def)phenanthrenone, 11-am-benzo(a)fluorene-11-one, 1,2-Benzo(a)anthraquinone and 5,12-Naphthacenequinone) but also N-,O-,S-heterocyclics (thiophene, furan, quinoline and carbazole) were identified. In the end, $41 \pm 6\%$ of the AhR/EROD activity could be explained by the identified molecules. Some Oxy-PAH exhibit AhR/EROD activity while parents are inactive compounds. Certain quinolines such as benzo(h)quinoline and Benzo(f)quinoline inducing AhR/EROD activity while the phenanthrene, their homologue HAP is not active. Oxy-HAP and quinolines are more polar compounds than PAHs and can more easily migrate into others media. These results also raise the issue of PAHs degradation in soil either through biological or chemical processes and possible changes in the toxicity profile of contaminated soils. Finally, this study is consistent with

incorporation of new molecules in the environmental risks assessment related to the contamination of soil by complex organic mixtures such as creosote.

I. Introduction

In industrialized countries, the past and present industrial activities are potentially soils contamination sources. The European Environment Agency estimates that over 2.5 million of potentially contaminated sites exist across Europe although only 1.2 million of them have already been identified (Panagos et al., 2013). The pollutants presents in majority are : metals and metalloids (35%), hydrocarbons (24%), chlorinated hydrocarbons (8%), polycyclic aromatic hydrocarbons (10%) and others (11%) (Van Liedekerke et al., 2014).

Generally, soils from industrial sites are contaminated by complexe mixtures. However, the current soil quality assessment approach is focused only on priority pollutants without taking account of potentially toxic unknown pollutants. Another mean to assess on soil quality is the use of bioassays but this kind of analysis don't give informations about contaminants responsible for toxic effects. A modern approach is effect-directed analysis (EDA) which combines bioassays with fractionation of complex samples and with chemical analysis to identify contaminants, sources of biological effects observed (Brack, 2003).

EDA is often use for the identification of contaminants of aquatic environment in waters and sediments (Marvin et al., 1994, 1999, 2000; Reineke et al., 2002 ; Grung et al., 2007; Kaisarevic et al. 2009 ; Schulze et al. 2010; Wölz et al. 2010; Schmitt et al. 2011; Regueiro et al. 2013; Fetter et al. 2014 ; Liscio et al. 2014) and more specifically the identification of endocrine disruptors (Houtman et al., 2006; Oh et al., 2009 ; Creusot et al., 2014 ; Simon et al., 2015). Unlike to aquatic environment or biological samples, effect directed analysis is lowly used for the soil contamination study. Only two studies presents the EDA use for identification of toxic compounds in soil. Legler et al., (2011) applied an EDA approach to a soil of a former municipal landfill. Their study allowed to identify new toxic compounds for the development of the zebra fish such as 11H-benzo [b] fluorene, 9-methylacridine, 4-and 2-azapyrene phenylquinoline, molecules which are currently not included in the environmental diagnostics of soils. The second study was conducted by Wincent et al., (2015) on a gas plant, a former wood preserving site and a coke oven. The extracts and fractions were tested for their Aryl hydrocarbon (Ah) activity and developmental toxicity on zebrafish. All the extracts

showed their ability to induce the production of Ah receptor-regulated mRNA, deformities and increased mortality of fish. This study demonstrated that the Oxy-PAHs as PAHs are able to induce an AhR activity and a toxicity for development. These two studies show the interest of EDA use on industrial soil contaminated by complex mixtures as a new mean of industrial contaminants identification and environmental risk assessment.

Coal tar creosote is a good example of complex contamination of industrial soils. It is a mixture which has been used for protecting exterior wood as railroad or telephone poles. It contains approximately 10 000 compounds even if PAHs compose approximately 80% of this mixture (Sundström et al., 1986). Underground water contaminated by creosote were also study thanks to effect directed approach where it showed that N-heterocycles, phenolics and substituted PAHs were more toxic than the unsubstituted ones by Microtox® (Hartnik et al., 2007). The difficulty by using Microtox® as bioassay in EDA is the non-specific mechanisms of toxic action and the possibility to link the observed effect to a molecular structure. The Aryl hydrocarbon receptor (AhR or Ah receptor) is a transcription factor (such as basic helix-loop-helix) activated by a ligand involved in the regulation of biological planar aromatic hydrocarbons responses such as Dioxins, furans and PAH. It regulates the xenobiotic metabolizing enzymes, such as cytochrome P450 (Hahn, 2002). This receptor induce the production of cytochrome P450 1A1 of which 7-ethoxyresorufine o-deethylase activity is easily detectable in laboratory (EROD). Bioassays involving this receptor are used to easily identify the observed molecules responsible for this activity.

The purpose of this study is to apply an effect directed analysis to identify the pollutants responsible of AhR/EROD activity on a industrial plant soil of wood impregnation by creosote.

II. Materials and methods

1. Chemicals and reagents

Methanol, pentane, hexane and acetonitrile (HPLC grade quality) come from J.T. Baker and dichloromethane (DCM) and isooctane were purchased from Atlantic Labo (Bruges, France). All the compound standards and the deuterated internal standards (>98% purity) were obtained from Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France), from Cluzeau and from Chiron, provide by BCP instrument (Oullins, France).

For biological tests, dimethylsulfoxid (DMSO) (biological reagent grade quality) was provided from Sigma-Aldrich (St-Quentin-Fallavier, France). All elements for cell culture and bioessays were provided by Fisher Scientific (Illkirch, France). Ligands were purchased from Sigma-Aldrich (St-Quentin-Fallavier, France).

2. Site description and sampling

The study site was a industrial plant of railroad creosote wood impregnation situated in south of France. Soils were taken in Juin 2012 by shovel and directly sifted at 4 mm. After three days of drying, they were again sifted at 2 mm. They were kept at room temperature in amber jars until utilisation. 20 soils were sampled and after quick analysis and screening, one of them was kept for effect directed analysis.

3. Targeted analysis of priority chemicals in soil sample

Analysis (in triplicat) were carried out on the 16 PAHs of US-EPA list, one other PAH (Benzo[e]pyrene) and one sulfur- polycyclic aromatic compounds (dibenzothiophene). HAP were extracted on ASE 200 System (Dionex, Voisins le Bretonneux, France), purified and analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS, GC and 6890 series detector 5973 series, Agilent technologies, Waghauseel, Germany) as previously discribe by Guillon et al., (2013). Activity contribution of PAHs (Chem-TEQ) was determined using the chemical concentrations (C_i) and REPi (based on Benzo[a]pyrene and from Louiz et al., 2008) by the following equation : $\text{chem-TEQ} = \sum (C_i \times \text{REPi})$. Finally, Chem-TEQ was compared to Bio- TEQ (activity of the extract).

4. Effect-Directed Analysis

4.1. Accelerated solvent extraction

Soil was subjected to pressured liquid extraction (PLE) in an accelerated solvent extractor (Dionex 200). Extractions of compounds were on 0,1g for the studied soil in duplicat. Briefly, the soil was filled in 11 mL stainless steel extraction cells and the dead space supplemented with glass beads (or just beads for blank protocol). Extraction was performed with methanol and dichloromethane (1:1 volume ratio) at a temperature of 75°C and a pressure of 100 bars. Four cycles of static extraction were done for 5 min and extraction cell was purged for 60s with nitrogen. The 25 mL of extraction volume were concentrated under a stream of nitrogen, resulting in a final volume of 1,8 mL in methanol and dichloromethane (1 : 1 volume ratio) and store at -20°C until utilisation.

4.2. Normale phase fractionation and analysis

300 μ L of soils extract were redissolved in n-hexane (100%) and 250 μ L were injected onto a HPLC. 50 μ L of remaining supernatant were kept and dissolved in DMSO in order to test its activity. HPLC fractionation was composed of a quaternary pump (Agilent Technologies P1200), a diode array detection system (Agilent Technologies P1200) operated from 190 nm to 400 nm, a autosampler (Agilent Technology P1200), a column thermostat (Agilent Technologies P1200) and an automatic fraction collector (Agilent Technologies infinity 1260). For the fractionation, a Microsorb 100-5 NH₂ 250x4,6 mm (Agilent technologies) was used. A flow of 1 mL/min was applied with 100% pentane for 7 min, followed by a linear gradient to 100% of DCM within 10min and held 5 min and then by a linear gradient to 100% of acetonitrile within 4 min which was held for 4 min followed by a re-equilibration. The fractions were collected every each 2 min from time 0 to 40 min, resulting in the formation of 20 fractions. The resulting fractions were collected, dried under a gently stream of nitrogen and redissolved in 250 μ L of DCM. For testing AhR activity, 100 μ L were kept, again dried under a gently stream of nitrogen and redissolved in 100 μ L of DMSO. 50 μ L of each fraction were pooled, also dried and redissolved in 50 μ L of DMSO to compare its activity to unrefined extract obtained after PLE and supernatant extract. The rest of each fraction (100 μ L) was kept in DCM for analysis in GC-Q/ToF.

4.3. 7-Ethoxyresorufin-O-Deethylase (EROD) activity assay in PLHC-1 cell line

The PLHC-1 cell line (ATCC , CRL-2406), derived from topminnow (*Poeciliopsis Lucida*) hepatocellular carcinoma was routinely cultured in Eagle's Essential Medium (MEM) supplemented with 10% foetal bovine serum, 1 mM sodium pyruvate, 1 mM non-essential amino acids, 50 U/mL penicillin G and 50 μ g/mL streptomycin, in a humidified incubator with 5% CO₂ at 30°C. When 90% of confluence was reached, cells were dissociated with 0.05% (w/v) trypsin EDTA for subculturing and experiments. For experiments, cells were seeded in 96-well plates (TPP®, D. Dutcher, Brumath, France) a rate of 5x10⁴ cells per well (100 μ L) and allowed to grow for 24h. On test day, cells were exposed to various non toxic concentrations of soil extracts or fractions for 4h before reading. In parallele, cellular viability was tested for different concentrations of soil tested by using the methyl-thiazol-tetrazolium (MTT) assay as previously described by Laville et al., (2004).

4.4. Chemical identification of contaminants by Gas chromatography – time of fly (GC-ToF)

Analyses are performed by gas chromatography (GC, 7890 Series B, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) coupled to a hybrid mass spectrometer Q-TOF (Series 7200, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). The data acquisition was performed in MS mode and by using HP-5MS column ((Agilent technologies, Massy, France) 5 % Phényle- 95 % Méthyle-siloxane (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Fractions were injected pulsed splitless flow at a temperature of 280 ° C. The molecules were separated by the following temperature gradient: 50 ° C for 2 min, 2 ° C.min⁻¹ to 325 ° C, final temperature maintained for 0.5 min. The acquisition takes place over a period of 145 min. The compounds were ionized by electron impact at 70 eV. The mass range of 50 m / z 500 m / z is scanned at a frequency of 2 GHz. Before each analysis, analytical instrument performance (resolution, mass accuracy, and sensitivity) were verified using standard compounds (PAHs, control card). If a parameter does not meet the unit is recalibrated to adjust the resolution and the masses.

The chromatographic data are processed with the software MassHunter Qualitative (Agilent Technologies). The treatment is only done manually. Peaks in the chromatogram (TIC: total ion chromatogram) are analyzed individually. After obtaining the mass spectrum of a peak, the background noise is removed using the mass spectrum of TIC baseline. Then the resulting spectrum is compared with the NIST11 spectral database. If a molecule is identified, a research on ChemSpider and PubChem database is performed to obtain its characteristics and check if it is known to have AhR/EROD activity.

4.5. Activity and chemical confirmation of contaminants

When available, purchased reference standards of identified compounds were tested on bioassays in an attempt to check their activities. For an active molecule, the relative equivalent potency of tested chemical (REPi) was determined as ratio of EC20 of Benzo(a)pyrene on EC20 of tested compound. For active compounds, their concentrations in the fractions were determined through targeted analysis in GC-MS using an external calibration (GC-MS, GC and 6890 series detector 5973 series, Agilent technologies, Waghauseel, Germany). A chemical toxic equivalent value (Chem-TEQ) was determined using the chemical concentrations (Ci) and REPi by the following equation : $\text{chem-TEQ} = \sum (\text{Ci} \times \text{REPi})$. Finally, Chem-TEQ was compared to Bio- TEQ in order to define the contribution of the identified molecule to the measured biological activities.

5. Data analysis

In all assays, each sample or compound was tested at various concentrations in triplicate, which always included both negative (solvent) controls, positive control (TCDD and BaP) and complete dose response for reference chemical (TCDD for modelisation of curve dose-response and BaP for determining REPi or Bio-TEQ). A blank protocol following each steps of any samples was also tested to check no contamination due to the manipulation.

Dose-response curves were modelled by using the Regtox 7.5 Microsoft Excel™ macro (Vindimian et al., 1983). This macro uses the Hill equation model and allows calculation of EC20 (concentrations of test chemical or soil extract that induce 20% of maximal response). Bioassay-derived BaP- (BaP-EQ) were determined by dividing the EC20 of the reference chemical (expressed in g/L) by that of the sample or fraction (expressed as equivalent gram of dry soil per litre).

III. Results

1. PAH content and contribution of AhR activity observed

The dosage of PAHs present in the soil shows its important contents in phenanthrene (1220.4 ± 135.5 mg / g of dry soil), in fluoranthene (1912.7 ± 207.0 mg / g of dry soil) and in pyrene (1468.0 ± 157.2 mg / g of dry soil) (Table 1). These three PAHs are the main components of creosote where they represent 39.5% of the weight of this product (Sundström et al., 1986) which explains their high content in the soil studied. In addition the contamination profile is similar to those obtained by Moret et al. (2007) in their study of soils contaminated by old creosoted railway ties. Using the principle of effects additivity and REP use, activity induced by dosed molecules could be determined. Their share in the observed activity is 10% (Table 1). Although PAHs are the main constituents of creosote and constitute 80% of its mass, the 16 PAHs from the list of US-EPA have only a negligible part of the AhR / EROD activity. 90% of the activity measured on the crude extract is due to other compounds present in the studied soil.

2. Fractionation and AhR/EROD activity of fractions

The crude extract was fractionated and tested for its AhR/EROD activity. The results of fractionation are presented in Figures 1 and 2. Figure 1 shows the evolution of the sample activity during the effect-directed analysis. A decrease of the AhR activity was observed between the crude extract (bio-TEQ = 1688 ± 140 µg EQ-BaP / g of dry soil), the supernatant injected into HPLC (bio-TEQ = 1275 ± 239 µg EQ-BaP / g of dry soil) and the pool of

fractions (bio-TEQ = 727 ± 112 $\mu\text{g EQ-BaP / g}$ of dry soil), this decrease means the treatment process is to originally loss compounds (which results in a loss of biological activity). The sum of the AhR / EROD activity of the fractions (bio-TEQ = 787 ± 82 $\mu\text{g EQ-BaP / g}$ of dry soil) is equivalent to the biological activity of the pool of fractions respecting the additive effects model for induction AhR/EROD activity.

Figure 2 shows the AhR/EROD activity of the different fractions. The biological activity is distributed between fractions 7 and 16 indicating that the process of fractionation allows separation of compounds between the different fractions. By comparing the activity of the fractions with the sum of fractions activities (Figure 1; Bio-TEQ = 787 ± 82 $\mu\text{g EQ-BaP / g}$ of dry soil). Over 50% of the biological activity is due to fractions 7 and 8 which accumulate between them an activity of 509 ± 31 $\mu\text{g BaP-EQ / g}$ of dry soil. Fractions 9-16 share the rest of AhR activity. Fractionation gradient follows a gradient which increases the polarity (dipole moment of pentane = 0 D; dipole moment of dichloromethane = 1.14 D and dipole moment of acetonitrile = 3.92 D). Molecules present in these fraction are more polar than the molecules present in the fractions 7 and 8 involving a better solubility of these molecules in water.

3. Chemical composition of the positives fractions

Fractions 7 to 15 were then analyzed by GC-ToF to identify their contents. Table 3 presents the identified molecules in the different fractions. Fractions 7 and 8 are composed mainly by the 16 PAHs of US-EPA list and their analogous alkylated. However, these fractions also contain PAHs do not include in the list of the US EPA as the 7H-benzo[c]fluorene (205-12-9), the 11H-Benzo [b] fluorene (243-17 -4), the 11H-Benzo [a] fluorene (238-84-6), the 4H-cyclopenta [def] phenanthrene (203-64-5), the Naphthalene, 2-phenyl (612-94-2) and 1H-indene, 1- (phenylmethylene) - and S-, O- and N-heterocycle compounds.

Majority of Oxy-HAP are eluted in fraction 9 where they have the largest signals. The presence of N-Heterocycles and more particularly carbazole (86-74-8) and various forms of alkylated carbazole is also observed.

All other fractions (F10-F15) are composed essentially of N-heterocycles and more particularly of quinolines (eg: Benzo(h)quinoline (230-27-3);1-Azapyrene (313-80-4)).

Some compounds are eluted in more than one fraction as cyclopenta (def) phenanthrenone (5737-13-3) that was found in 7 fractions (table 2). This result is in agreement with those obtained by Hartnik et al., (2007) where a similar fractionation method were applied, the

presence of eight compounds in more than one fraction was observed. However, the cyclopenta (def) phenanthrene is an exceptional case and the majority of the compounds are present in one or two fractions.

The compounds with the highest signals were analyzed for their AhR/EROD activity. Then, their concentration in fractions was determined to estimate their contribution of the observed AhR/EROD activity. Compounds tested are in bold in the table 2. A total of 25 identified molecules were tested for their AhR / EROD activity.

4. Contribution in the AhR/EROD activity of molecules tested in laboratory

Among the compounds tested, six were inactive or are weak inducers (induction of less than 20% relative to the maximum activity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) for AhR / EROD activity. These compounds are 4H-cyclopenta(def)phenanthrene (inactive; fraction 7), Anthracene, 9,10-dihydro (inactive fraction 7), the 7H-benzo(c)fluorene (maximal induction of 11%; fractions 7 and 8), 9,10-anthracenedione (inactive fraction 9) and 9,10-Anthracenedione, 2-Methyl (inactive fraction 9).

The other 19 compounds have AhR / EROD activity and their REP could be determined (Table 3). They were assayed in fractions, through targeted analysis by GC / MS which confirmed their presence, determining their concentration and assess their share of responsibility for the observed biological activity. All of these compounds were found during the targeted analyzes indicating that the method of identifying molecules is effective. By achieving a mass balance analysis (MBA) for each fraction, the percentage of activity due to these molecules was determined. It is 47% for fraction 7 (51% if the 16 PAHs listed US EPA present in the fraction are taken into account), 5% for fraction 8 (65% if 16 HAP list US -EPA present in the fraction are taken into account) indicating that PAHs usually dosed in environmental assessment are responsible for the majority of the biological activity of this fraction and 19% for fraction 9. All compounds dosed in Fractions F10-15 explain less than 1% of the AhR / EROD activity of each of these fractions.

Finally, the Chem-TEQ of all compounds is 421 $\mu\text{g EQ-BaP / g}$ of dry soil. By comparing the sum of the fractions activities which is $787 \pm 82 \mu\text{g EQ-BaP / g}$ of dry soil, the AhR/EROD activity explained by all identified compounds (with 16 PAH of the list of the US-EPA included) is $41 \pm 6\%$.

IV. Discussion

1. General observation

These results show that PAHs, although they are the main constituents of creosote are not the only responsible for the AhR/EROD activity observed. This study has allowed the identification of another ligands of the Ah receptor and highlight compounds could present a risk from contaminated soils by creosote. The identified compounds are PAHs not included in US-EPA list, PAH oxidation products (Oxy-PAH) and polycyclic aromatic compounds with S-, O-, N-heterocycles (furans, thiophenes, carbazoles and quinolines). They may be present in significant concentrations in the soil (eg: as Benzo (b) naphtho (2,1-d) furan dosed at 2159 mg / g of dry soil) and involved in the biological effects observed.

2. Separation procedure

Fractionation by HPLC provided satisfactory separation of all contaminants by isolating PAH in fractions 7 and 8 and the majority of Oxy-PAHs in fraction 9. With regard to the N-Heterocycles, their presence is observed in all fractions. Due to the rich PAH composition of creosote (Sundström et al., 1986), the fraction 7 and 8 were more complex than all other fractions but their activities have been mainly explained. This fractionation allows a complete separation for the majority of compounds even if some compounds are found in several fractions as the cyclopenta(def)phenanthrene. This compound is found in seven different fractions but the fraction 9 totals 85% of the total concentration thereof. The injection in the HPLC of cyclopenta(def)phenanthrene allows to observe a phenomenon in train elution of this compound that explains the distribution of this molecule in several fractions (data not shown). This phenomenon is not due to matrix effects and can't be explained.

3. AhR/EROD active compounds in creosote contaminated soil

41 ± 6% of the mixture AhR/EROD activity could be explained. It is partly due to the 16 PAHs from the list of US-EPA. But other compounds which are not part of the priority pollutants have been identified as ligands in the AhR. Among them, the three following PAHs: the 7H-benzo[c]fluorene (weak inducer), the 11H-Benzo[b]fluorene and the 11H-Benzo[a]fluorene. Polycyclic aromatic compounds with N-, S-, O-heterocycles with the same structures as these three PAHs have also been identified and their AhR/EROD activities verified. There are for the O-heterocycles : the Benzo(b)naphtho(1,2-d)furan, the benzo(b)naphtho(2,1-d)furan and the benzo(b)naphtho(2,3-d)furan ; for S-heterocycles : the Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene, the benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene and the

benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene and for the N-Heterocycles : the 11H-Benzo(a)carbazole. The AhR/EROD Activities of compounds with identical structures to 11H-Benzo[b]fluorene and 11H-Benzo[a]fluorene (Figure 3) are in the same order of magnitude ($7.10^{-3} \leq \text{REP} \leq 10^{-1}$). The modification of a carbon atom by a hetero atom does not seem to influence the binding of these molecules to the receptor. However, the 7H-benzo(c)fluorene and the 7H-benzo(c)carbazol did not show AhR / EROD activity while their sulfur and oxygen analogous have been shown to be inducers of this biological response. A molecular docking test of these molecules with the Ah receptor has been undertaken, however these results could be explained by the model. In searching the literature, some biological effects of these compounds have been identified. The 7H-benzo[c]fluorene, the 11H-Benzo[b]fluorene and the 11H-Benzo[a]fluorene showed their ability to induce DNA adducts (Koganti et al., 2000) and the 11H-benzo[b]fluorene, its effects on the development of Danio rerio (Hawliczek et al, 2012;. Legler and al., 2011). Regarding the Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene, the benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene and the benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene, McFall et al. (1983) have shown that these compounds had a low mutagenic activity. However Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene has shown its ability to induce DNA adducts (Carmichael et al. 1992). Regarding Benzo(b)naphtho(1,2-d)furan, the benzo(b)naphtho(2,1-d)furan, the benzo(b)naphtho(2,3-d)furan, the 7H-benzo(c)carbazole and the 11H-Benzo(a)carbazole, no study on their toxicities was found. The activities of these compounds allowed to identify the 2-phenylnaphthalene as an inducer due to its structural similarity to the 11H-Benzo [b] fluorene (induction which has been verified; Figure 3). Due to its very similar structure of these compounds, 1H-indene, 1- (phenylmethylene) - is probably an inducer of AhR/EROD activity and contributes to the activity of the fraction 7. However this compound is not commercially available and its activity has not been tested.

The activity of Oxy-PAHs has also been compared to the parent compounds. For PAHs having no AhR/EROD activity, oxidation of these molecules (fluorene and cyclopenta(def)phenanthrene) leads to their ability to induce the biological response. However molecules for inducing the response as 11H-Benzo[a]fluorene, oxidation does not influence the response of this compound (REP 11H-Benzo [a] fluorene = $2,05E-02$; REP 11H- Benzo (a) fluoren-11-one = $1,75E-02$). Oxy-PAHs can be present in the original mixture, but also form through biodegradation or oxidation of PAHs, which are natural processes or induced for soil remediation (Lundstedt et al., 2007; Lundstedt et al., 2006; Eriksson et al 2000;. Chibwe et al, 2015). But these molecules are more polar than PAHs, making them more

soluble in water and more mobile because of their lixiviation by the aqueous phase of the soil (Lundstedt, et al., 2007). In addition, these compounds showed toxicity on various organisms and in different studies (Lundstedt, et al., 2007; Wincent et al, 2015;. Chibwe et al, 2015). This raises the issue of environmental risk associated with these molecules and the introduction thereof in the environmental diagnostics polluted soil.

The N-heterocycles were also tested for their AhR/EROD activity. While phenanthrene is inactive for this activity (Louiz et al., 2008;. Jung et al, 2001), quinolines having the same structure as the compound (benzo(h)quinoline and benzo(f)quinoline) are active. These results agree with those of Jung et al., (2001) where they showed that the N-heterocycles have AhR/EROD activity higher or equivalent to their similar PAH structures for PLHC -1 cell line. Fractions 9-15 are mainly formed by this type of compounds. Their activities, poorly explained by the identified molecules and biologically tested, suggest that the observed activity is due mainly to this type of compounds (Table 3). The N-heterocycles have already shown their toxic effects on the microtox© (Hartnik et al., 2007) and on the development of fish *Danio rerio* (Hawliczek et al, 2012 ;. Legler and al., 2011). Just like Oxy-PAH, these molecules are more polar than their structural analogues PAHs (Jung et al., 2001), raising the question of environmental risk associated with these compounds.

The AhR/EROD activities of the fractions 7 and 8 have been explained in majority (47% for fraction 7 and 65% for fraction 8). These fractions also contain the substituted forms of PAHs which have already shown their ability to induce AhR/EROD activity in several studies (Piskorska-Pliszczynska et al, 1986;. Cheung et al., 1993; Machala et al., 2001b) . It would be interesting to biologically test these compounds and to dose them to assess their share of responsibility for the observed biological activity. They could explain the rest of the biological activity of these fractions.

4. Limitations of the approach

The approach has limitations. The main difficulty lies in the confirmation of identified molecules. The standard compounds are often expensive or not commercially available. However, the confirmation step requires these standards for testing their biological activity and assaying them to assess their involvement in the observed biological activity. The second limitation is the use of mass balance analysis involving the use of REP. It is very useful because it allows to assess the responsibility of a compound in the observed activity, but may overestimate or underestimate the share of activity attributable to test compounds. Larsson et

al., (2014) showed that the additive model allows a good prediction of the AhR / EROD activity if the compounds were tested in mixtures, but that the prediction was not as good for the compounds taken individually. Indeed, the compounds may have different kinetics and different maximum of inductions of AhR / EROD activity (Louiz et al 2008;. Fent, 2001). In addition, the kinetics of this activity shows a dose response curve in bell-shaped (Fent, 2001) also observed during this work. Thus, the REPs are variables depending on the concentration of the compounds and it results in an error in the determination of the Chem-TEQ. It will be interesting to add at the confirmation stage, a comparison between the fractions activities and the reconstituted mixture of biologically active compounds identified to better estimate the observed AhR activity. However, this complicates the confirmation step and extends the effect directed-analysis which is already time consuming.

V. Conclusion and perspective

The results of the study allowed to identify some known and unknown Ah receptor ligands present in soil contaminated by a complex mixture. The molecules responsible for AhR / EROD activity are PAHs but also their oxidation product (Oxy-PAH) and N-, O-, S-heterocycles. Currently, Oxy-PAH and N-, O-, S-heterocycles are not considered in environmental risks assessment whereas the toxicity of some of them have already been highlighted in several studies. Some Oxy-PAHs (eg: 9H-fluoren-9-one, cyclopenta (def) phenanthrenone,) have a AhR/EROD activity whereas their parent PAHs are inactive, raising questions of risk related to the PAHs degradation in soil by biological or chemical processes. It is the same for quinolines such as benzo(f)quinoline and benzo(h)quinoline having the same structure as phenanthrene and having an AhR/EROD activity unlike the latter. Furthermore, these molecules have a higher polarity compare to PAHs making them more solubles in water and may them more readily to migrate in other environmental compartments as the aquatic environment. These results are consistent with incorporation of new molecules in the environmental risks assessment related to the contamination of soil by complex organic mixtures such as creosote.

VI. Bibliography

- Brack, W. (2003). Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(3), 397–407.
- Carmichael, P. L., Ni Shé, M., Hewer, a, Jacob, J., Grimmer, G., & Phillips, D. H. (1992). DNA adduct formation in mice following treatment with used engine oil and

- identification of some of the major adducts by ³²P-postlabelling. *Cancer Letters*, 64(2), 137–144.
- Cheung, Y.L., Gray, T.J. & Ioannides, C. (1993). Mutagenicity of chrysene, its methyl and benzo derivatives, and their interactions with cytochromes P-450 and the Ah-receptor; relevance to their carcinogenic potency. *Toxicology* 81, 69-86.
- Chibwe, L., Geier, M. C., Nakamura, J., Tanguay, R. L., Aitken, M. D., & Simonich, S. L. M. (2015). Aerobic Bioremediation of PAH Contaminated Soil Results in Increased Genotoxicity and Developmental Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 150722094916008.
- Creusot, N., Aït-Aïssa, S., Tapie, N., Pardon, P., Brion, F., Sanchez, W., Thybaud, E., Porcher, JM. & Budzinski H. (2014) Identification of synthetic steroids in river water downstream from pharmaceutical manufacture discharges based on a bioanalytical approach and passive sampling. *Environ Sci Technol.* 1;48(7):3649-57.
- Eriksson, M., Dalhammar, G., & Borg-Karlson, a K. (2000). Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53(5), 619–626.
- Fent, K. (2001). Fish cell lines as versatile tools in ecotoxicology: assessment of cytotoxicity, cytochrome P4501A induction potential and estrogenic activity of chemicals and environmental samples. *Toxicology in Vitro : An International Journal Published in Association with BIBRA*, 15(4-5), 477–88.
- Fetter, E., Krauss, M., Brion, F., Kah, O., Scholz, S., & Brack, W. (2014). Effect-directed analysis for estrogenic compounds in a fluvial sediment sample using transgenic cyp19a1b-GFP zebrafish embryos. *Aquatic Toxicology*, 154, 221–229.
- Garon, D., Krivobok, S., & Seigle-Murandi, F. (2000). Fungal degradation of fluorene. *Chemosphere*, 40(1), 91–7.
- Grung, M., Lichtenthaler, R., Ahel, M., Tollefsen, K. E., Langford, K., & Thomas, K. V. (2007). Effects-directed analysis of organic toxicants in wastewater effluent from Zagreb, Croatia. *Chemosphere*, 67(1), 108–120.
- Guillon, a., Le Ménach, K., Flaud, P.-M., Marchand, N., Budzinski, H., & Villenave, E. (2013). Chemical characterization and stable carbon isotopic composition of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons issued from combustion of 10 Mediterranean woods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(5), 2703–2719.
- Hahn, M. E. (2002). Biomarkers and bioassays for detecting dioxin-like compounds in the marine environment. *The Science of the Total Environment*, 289(1-3), 49–69.
- Hartnik, T., Norli, H. R., Eggen, T., & Breedveld, G. D. (2007). Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 66(3), 435–443.

- Hawliczek, a., Nota, B., Cenijn, P., Kamstra, J., Pieterse, B., Winter, R., ... Legler, J. (2012). Developmental toxicity and endocrine disrupting potency of 4-azapyrene, benzo[b]fluorene and retene in the zebrafish *Danio rerio*. *Reproductive Toxicology*, 33(2), 213–223.
- Houtman, C. J., Booij, P., Jover, E., Pascual del Rio, D., Swart, K., van Velzen, M., ... Lamoree, M. H. (2006). Estrogenic and dioxin-like compounds in sediment from Zierikzee harbour identified with CALUX assay-directed fractionation combined with one and two dimensional gas chromatography analyses. *Chemosphere*, 65(11), 2244–2252.
- Jung, D. K. J., Klaus, T., & Fent, K. (2001). Cytochrome P450 induction by nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes, and binary mixtures in fish hepatoma cell line PLHC-1. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 149–159.
- Kaisarevic, S., Varel, U. L. V, Orcic, D., Streck, G., Schulze, T., Pogrmic, K., ... Kovacevic, R. (2009). Effect-directed analysis of contaminated sediment from the wastewater canal in Pancevo industrial area, Serbia. *Chemosphere*, 77(7), 907–913.
- Koganti, a, Singh, R., Rozett, K., Modi, N., Goldstein, L. S., Roy, T. a, ... Weyand, E. H. (2000). 7H-benzo[c]fluorene: a major DNA adduct-forming component of coal tar. *Carcinogenesis*, 21(8), 1601–1609.
- Larsson, M., Giesy, J. P., & Engwall, M. (2014). AhR-mediated activities of polycyclic aromatic compound (PAC) mixtures are predictable by the concept of concentration addition. *Environment International*, 73, 94–103.
- Laville, N., Aït-Aïssa, S., Gomez, E., Casellas, C. & Porcher, J.M. (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *Toxicology*, Volume 196, Issues 1–2, Pages 41-55.
- Legler, J., van Velzen, M., Cenijn, P. H., Houtman, C. J., Lamoree, M. H., & Wegener, J. W. (2011). Effect-directed analysis of municipal landfill soil reveals novel developmental toxicants in the zebrafish *Danio rerio*. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8552–8.
- Liscio, C., Abdul-Sada, A., Al-Salhi, R., Ramsey, M. H., & Hill, E. M. (2014). Methodology for profiling anti-androgen mixtures in river water using multiple passive samplers and bioassay-directed analyses. *Water Research*, 57, 258–269.
- Louiz, I., Kinani, S., Gouze, M.-E., Ben-Attia, M., Menif, D., Bouchonnet, S., Porcher, J.M., Ben-Hassine, O.K. & Aït-Aïssa, S. (2008). Monitoring of dioxin-like, estrogenic and anti-androgenic activities in sediments of the Bizerta lagoon (Tunisia) by means of in vitro cell-based bioassays: Contribution of low concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). *Sci. Total Environ.* 402, 318–329.
- Lundstedt, S., Persson, Y., & Öberg, L. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), 1288–1294.

- Lundstedt, S., White, P A., Lemieux, C L., Lynes, K D., Lambert, I B., berg, L O., Haglund P. and Tysklind, M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH contaminated sites. *Ambio a journal of the human environment*. 36(6), 475-485.
- Machala, M., Vondracek, J., Blaha, L., Ciganek, M., & Neca, J.V. (2001). Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons determined using in vitro reporter gene assay. *Mutat Res* 497, 49-62.
- Marvin, C H., McCarry, B E., Villella, J., Allan, L M., & Bryant D W. (2000) Chemical and biological profiles of sediments as indicators of sources of contamination in Hamilton Harbour. Part II: Bioassay-directed fractionation using the Ames Salmonella/microsome assay. Volume 41, Issue 7, Pages 989–999.
- Marvin, C. H., McCarry, B. E., Lundrigan, J. a., Roberts, K., & Bryant, D. W. (1999). Bioassay-directed fractionation of PAH of molecular mass 302 in coal tar-contaminated sediment. *Science of the Total Environment*, 231(2-3), 135–144. Reemtsma, T., Putschew, A., & Jekel, M. (1999). Industrial wastewater analysis: A toxicity-directed approach. *Waste Management*, 19(2), 181–188.
- Marvin, C. H., Tessaro, M., McCarry, B. E., & Bryant, D. W. (1994). A bioassay-directed investigation of Sydney Harbour sediment. *Science of the Total Environment*, 156(2), 119–131.
- Mcfall, T., Booth, G. M., Lee, M. L., Tominaga, Y., Pratap, R., Tedjamulia, M., & Castle, R. N. (1984). Mutagenic activity of methyl-substituted tri- and tetracyclic aromatic sulfur heterocycles. *Mutation Research*. 135, 97–103.
- Moret, S., Purcaro, G., & Conte, L. S. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in areas contaminated with creosote released from old railway ties. *The Science of the Total Environment*, 386(1-3), 1–8.
- Oh, S. M., Kim, H. R., Park, H. K., Choi, K., Ryu, J., Shin, H. S., ... Chung, K. H. (2009). Identification of estrogen-like effects and biologically active compounds in river water using bioassays and chemical analysis. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5787–5794.
- Panagos, P., Hiederer, R., Van Liedekerke, M., & Bampa, F. (2013). Estimating soil organic carbon in Europe based on data collected through an European network. *Ecological Indicators*, 24, 439–450.
- Piskorska-Pliszczynska, J., Keys, B., Safe S. & Newman, M.S. (1986). The cytosolic receptor binding affinities and AHH induction potencies of 29 polynuclear aromatic hydrocarbons. *Toxicol Lett* 34,67-74.
- Reemtsma, T., Putschew, A., & Jekel, M. (1999). Industrial wastewater analysis: A toxicity-directed approach. *Waste Management*, 19(2), 181–188.

- Regueiro, J., Matamoros, V., Thibaut, R., Porte, C., & Bayona, J. M. (2013). Use of effect-directed analysis for the identification of organic toxicants in surface flow constructed wetland sediments. *Chemosphere*, 91(8), 1165–1175.
- Reineke, N., Bester, K., Hühnerfuss, H., Jastorff, B., & Weigel, S. (2002). Bioassay-directed chemical analysis of River Elbe surface water including large volume extractions and high performance fractionation. *Chemosphere*, 47(7), 717–723.
- Schmitt, C., Streck, G., Lamoree, M., Leonards, P., Brack, W., & De Deckere, E. (2011). Effect directed analysis of riverine sediments--the usefulness of *Potamopyrgus antipodarum* for in vivo effect confirmation of endocrine disruption. *Aquatic Toxicology Amsterdam Netherlands*, 101(1), 237–243.
- Schulze, T., Weiss, S., Schymanski, E., von der Ohe, P. C., Schmitt-Jansen, M., Altenburger, R., ... Brack, W. (2010). Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenac using effect-directed analysis. *Environmental Pollution*, 158(5), 1461–1466.
- Simon, E., Lamoree, M. H., Hamers, T., & de Boer, J. (2015). Challenges in effect-directed analysis with a focus on biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 67, 179–191.
- Sundström, G., Larsson, L., Tarkpea, M., (1986). Creosote. In: Hutzinger, O. (Ed.), *Anthropogenic Compounds*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 159–205.
- Van Liedekerke, M., Prokop, G., Rabl-Berger, S., Kibblewhite, M. & Louwagie, G. (2014), *Progress in the management of Contaminated Sites in Europe*, JRC Reference Reports, European Commission, Joint Research Centre, Luxembourg, accessed 30 June 2014.
- Vindimian, E., Robaut, C., Fillion, G., 1983. A method for cooperative and non cooperative binding studies using non linear regression analysis on a microcomputer. *J. Appl. Biochem.* 5, 261–268.
- Wincent, E., Jönsson, M. E., Bottai, M., Lundstedt, S., & Dreij, K. (2015). Aryl Hydrocarbon Receptor Activation and Developmental Toxicity in Zebrafish in Response to Soil Extracts Containing Unsubstituted and Oxygenated PAHs. *Environmental Science & Technology*, 49(6), 3869–3877.
- Wölz, J., Brack, W., Moehlenkamp, C., Claus, E., Braunbeck, T., & Hollert, H. (2010). Effect-directed analysis of Ah receptor-mediated activities caused by PAHs in suspended particulate matter sampled in flood events. *Science of the Total Environment*, 408(16), 3327–3333.

VII. Figures and tables

PAH composition of the soil sample (µg/g)		
Compound	Concentration (µg/g of dry soil)	REP BaP 4h (louiz and al. 2008)
Naphtalene	2,5 ± 0,5	n.i
Phénanthrene	1220,4 ± 135,5	n.i

Anthracene	105,0 ± 31,9	n.i
Acénaphthylene	8,4 ± 6,0	5,56E-03
Acénaphthene	186,5 ± 16,8	n.i
Fluorene	261,5 ± 28,0	n.i ^(a)
Fluoranthene	1912,7 ± 207,0	n.i
Pyrene	1468,0 ± 157,2	3.58E-03
Benzo(a)anthracene	42,4 ± 6,5	2.58E-01
Chrysene	73,3 ± 9,0	2.92E-01
BBF and BKF	64,5 ± 7,9	6.94E-01 (BbF) and 2.94 (BkF)
Benzo(e)pyrene	24,9 ± 3,0	n.i ^(a)
Benzo(a)pyrene	9,2 ± 1,5	1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	7,8 ± 1,1	8.43E-01
Dibenzo(ah)anthracene	1,7 ± 0,3	3.66
Benzo(g,h,i)perylene	7,7 ± 0,9	n.i
Dibenzothiophene	202,6 ± 21,9	n.i ^(a)
∑HAP	5625,4 ± 642,4	
AhR/EROD activity explained by the measured PAH		
Chem-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	177±23	
Bio-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	1688±140	
% of AhR/EROD activity explained	10±1	

Table 1 : PAH content of the analysed soil (µg/g) and comparison between the experimental AhR-activity (Bio-TEQ) and the theoretical activity based on additive effects (Chem-TEQ). n.i : non inducer of AhR/EROD activity in the range of tested concentrations (2 µg/l to 2 mg/l). (a) : compound tested for its AhR/EROD activity in the laboratory.

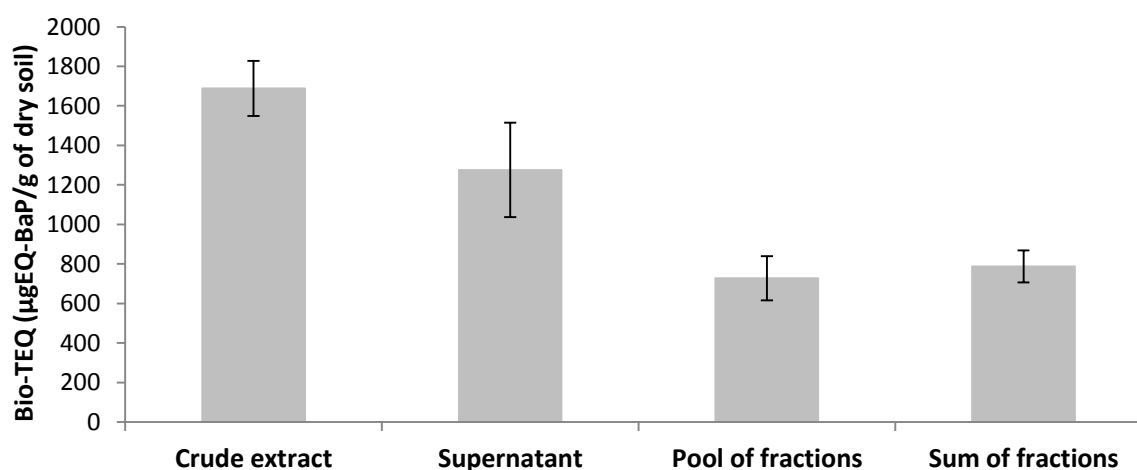


Figure 1 : AhR/EROD activities of extract for 4h of PLHC-1 exposure after different steps of fractionation. Crude extract : Extract tested for its activity after PLE extraction. Supernatant : Extract tested for its activity after solubilisation in hexane and recovery of

supernatant. Pool of fractions : Activité of global extract after fractionation and pool of all fractions. Sum of fractions : sum of fractions activities.

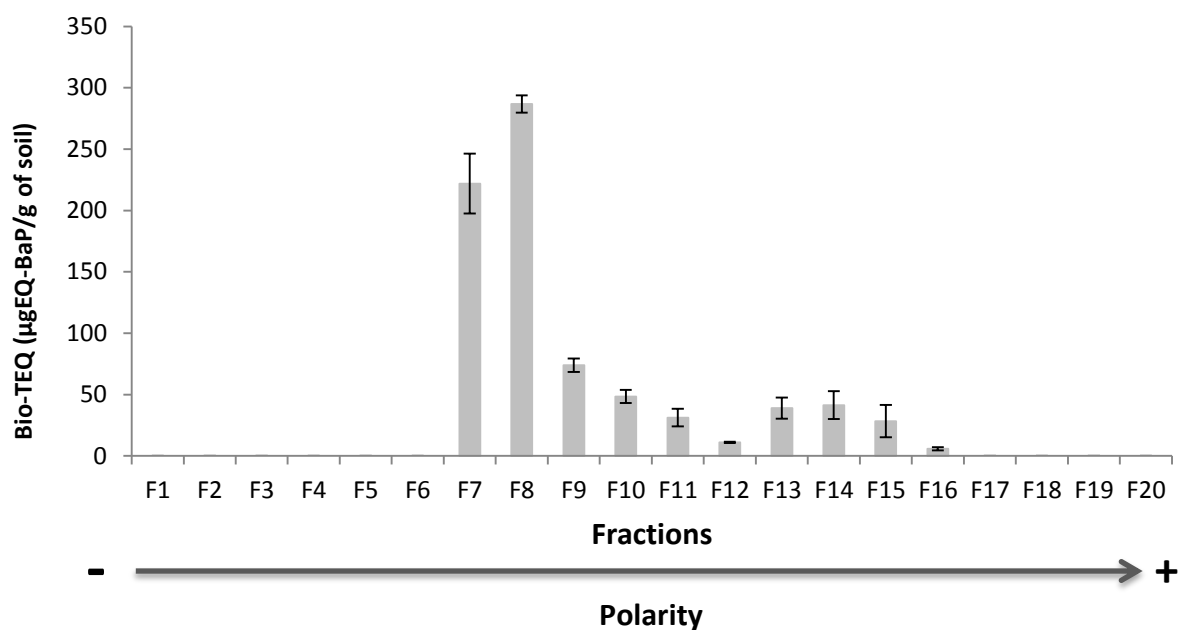
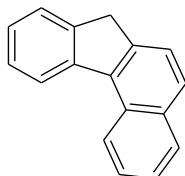


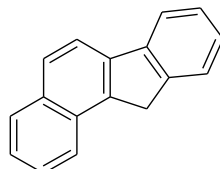
Figure 2 : AhR/EROD activities of all fractions after 4h of PLHC-1 exposure. Fractions were collected all 2 minutes and the elution follows a gradient of polarity.

7H-benzo (c)fluorene



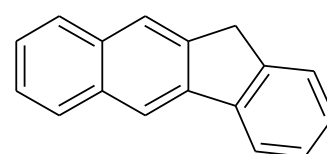
REP : N.D

11H-benzo(a)fluorene



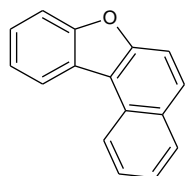
REP : 2,05E-02

11H-benzo(b)fluorene



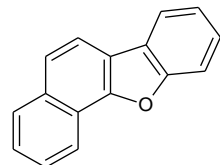
REP : 9,74E-02

Benzo(b)naphtho(1,2-d)furan



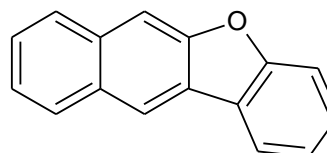
REP : 2,74E-02

Benzo(b)naphtho(2,1-d)furan



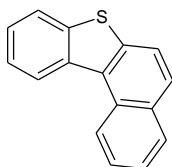
REP : 7,84E-03

Benzo(b)naphtho(2,3-d)furan



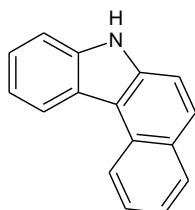
REP : 3,92E-02

Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene



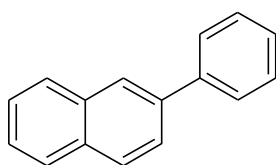
REP : 1,84E-03

7H-Benzo(c)carbazole



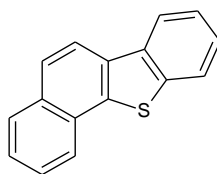
REP : N.D

2-phenylnaphthalene



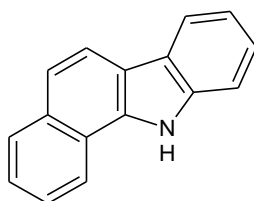
REP : 1,05E-03

Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene



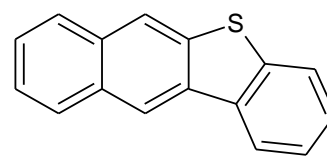
REP : 7,60E-02

11H-Benzo(a)carbazole

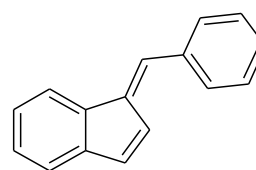


REP : 9,74E-02

Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene



REP : 3,76E-02

1H-indene, 1-(phenylmethylene)-

Molecule no-tested for its AhR/Activity

Figure 3: Structure of 7H-benzo(c)fluorene, 11H-benzo(a)fluorene and 11H-benzo(b)fluorene as well as their N-,S-,O-heterocyclics homolog identified in this study. Their REPs are also indicated. N.D : No determined. The structure of 2-phenylnaphthalene and 1H-indene, 1-(phenylmethylene)- are also illustrated to show their similarities.

Table 3 : Compounds identified (and their CAS number) in each active fractions by GC/ToF. Compounds in bold have been tested for their AhR/EROD activity and if their where actif, their they were dosed by GC/MS

Fraction 7	<p><u>PAH</u> : Naphthalene (202-049-5) and alkylated naphthalene, Fluorene (86-73-7) and alkylated fluorene, Anthracene, 9,10-dihydro- (613-31-0), Phenanthrene (85-01-8) and alkylated phenanthrenes, Anthracene (120-12-7) and alkylated anthracenes, Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl- (948-67-4), 4H-Cyclopenta[def]phenanthrene (203-64-5), Naphthalene, 2-phenyl- (612-94-2), Pyrene (129-00-0) and alkylated pyrenes, Fluoranthene (206-44-0) and alkylated fluoranthenes, 7H-Benzo[c]fluorene (205-12-9), 11H-Benzo[b]fluorene (243-17-4), 11H-Benzo[a]fluorene (238-84-6), 1H-indene, 1-(phenylmethylene)-, 4H-Benz[de]anthracene, 5,6-dihydro- (4389-09-7)</p> <p><u>O-Heterocycle(s)</u> : Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane (205-39-0), Benzo(b)naphtho(2,1-d)furane (239-30-5), Benzo(b)naphtho(2,3-d)furane (243-42-5), 2H-Phenanthro[9,10-b]pyran (217-67-4),</p> <p><u>S-Heterocycle(s)</u> : Dibenzothiophene (132-65-0), Phenaleno[1,9-bc]thiophene (79965-99-4), Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene (239-35-0),</p> <p>5 no-identified compounds</p>
Fraction 8	<p><u>PAH</u> : Acenaphthylene (208-96-8), Phenanthrene (85-01-8) and alkylated phenanthrenes, Anthracene (120-12-7) and alkylated anthracenes, Fluoranthene (206-44-0), Pyrene (129-00-0), 7H-Benzo[c]fluorene (205-12-9), 11H-Benzo[b]fluorene (243-17-4), 11H-Benzo[a]fluorene (238-84-6), Benz[a]anthracene (56-55-3), Chrysene (218-01-9), Benzo(b)fluoranthene (205-99-2), Benzo(k)fluoranthene (207-08-9), Benzo(j)fluoranthene (205-82-3), Benzo(e)pyrene (192-97-2), Benzo(a)pyrene (52-32-8), Perylene(198-55-0), Benzo(ghi)fluoranthene (203-12-3), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (193-39-5), Dibenzo(ah)anthracene (53-70-3), Benzo(ghi)perylene (191-24-2), 3H,3'H,3''H-Trisindeno[1,2-a:2',1'-c:1'',2''-e]benzene (17509-71-6)</p> <p><u>Oxy-PAH</u> : 9H-Fluoren-9-one (486-25-9), 2H-Naphtho[1,8-bc]thiophen-2-one (20760-29-6), Anthrone (90-44-8), 2-Fluorencarboxaldehyde (30084-90-3), 9H-Fluoren-9-one, 2,3-dimethyl- (4627-17-2), Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3), 9,10-Anthracenedione, 1-methyl- (954-07-4), 9,10-Anthracenedione, 2,7-dimethyl- (3286-01-9), 6H-Benz[de]anthracen-6-one (80252-14-8), 7H-Benz[de]anthracen-7-one (82-05-3), 11H-Benzo[a]fluoren-11-one(479-79-8),</p> <p><u>O-Heterocycle(s)</u> : Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane (205-39-0),</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Benzo(f)quinoline, 2-methyl- (39258-30-5), Benzo(h)quinoline, 2,4-dimethyl- (605-67-4), Benz[c]acridine (225-51-4),</p>

	<p><u>S-Heterocycle(s)</u> : Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene (205-43-6), Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene (243-46-9)</p> <p><u>Nitro-PAH</u> : Naphthalene, 1-isocyano- (1984-04-9), 1-Naphthalenecarbonitrile (86-53-3), 1-Cyano-4-methylnaphthalene (36062-93-8), 9H-Fluorene-2-carbonitrile (2523-48-0), 9H-Fluorene-9-carbonitrile (1529-40-4), 9-Cyanophenanthrene (2510-55-6), 9-Anthracenecarbonitrile (1210-12-4), 9-(Cyanomethylene)fluorene (4425-74-5)</p> <p><i>11 no-identified compounds</i></p>
Fraction 9	<p><u>Oxy-PAH</u> : 9H-Fluoren-9-one (486-25-9), 2-Fluorene-carboxaldehyde (30084-90-3), 9,10-Anthracenedione (84-65-1), Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3), 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- (84-54-8), 6H-Benz[de]anthracen-6-one (80252-14-8), 7H-Benz(de)anthracen-7-one (82-05-3), 5,12-Naphthacenedione (1090-13-7), Benz(a)anthracene-7,12-dione (2498-66-0),</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Carbazole (86-74-8) and alkylated carbazoles, 5(4H)-Thebenidinone (64884-40-8), 1H-Dibenzo[e,g]indazole, 1,2-Benzanthracene-10-aldehyde (7505-62-6)</p> <p><i>5 no-identified compounds</i></p>
Fraction 10	<p><u>Oxy-PAH</u> : Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3),</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Benzo(h)quinoline (230-27-3), 9H-Carbazole-9-methanol (2409-36-1), Acridine, 9-methyl- (611-64-3), Carbazole, 9-methyl- (1484-12-4), 4H-Benzo[def]carbazole (203-65-6),</p> <p><i>1 no-identified compound</i></p>
Fraction 11	<p><u>Oxy-PAH</u> : Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3), 2,3-Dihydro-1H-phenalen-1-one (518-85-4), Phenalenone (548-39-0), 1H,3H-Benzo[de]isochromen-1-one (518-86-5), Pyreno(4,5-b:9,10-b')bisoxirene, 3b, 4a, 7b, 8a-tetrahydro-(55400-88-9)</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Thieno(2,3-b)quinoline (268-97-3), Quinoline, 2-phenyl (612-96-4), Isoquinoline, 1-phenyl (3297-72-1), 5-phenylisoquinoline (24464-35-5), 11H-Benzo(a)carbazole (239-01-0), 7H-Benzo(c)carbazole (205-25-4),</p> <p><u>Nitro-PAH</u> : Benz(a)anthracene-7-carbonitrile (7476-08-6)</p> <p><i>3 no-identified compounds</i></p>

Fraction 12	<p><u>Oxy-PAH</u> : <i>Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3)</i>,</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : <i>Benzo(c)carbazole (34777-33-8)</i></p>
Fraction 13	<p><u>Oxy-PAH</u> : <i>Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3)</i>,</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : <i>Acridine (260-94-6)</i>, <i>6-methylphenanthridine (3955-65-5)</i></p> <p><u>Nitro-PAH</u> : <i>anthracene-9-carbonitrile (1210-12-4)</i></p>
Fraction 14	<p><u>Oxy-PAH</u> : <i>Cyclopenta(def)phenanthrenone (5737-13-3)</i>,</p> <p><u>N-Heretocycle(s)</u> : <i>4-Azapyrene (194-03-6)</i>, <i>7-azafluoranthene (206-49-5)</i>, <i>Benzo[f]quinoline (85-02-9)</i></p> <p><i>1 no-identified compounds</i></p>
Fraction 15	<p><u>Oxy-PAH</u> : <i>2-Hydroxyfluorene (2443-58-5)</i></p> <p><u>N-Heretocycle(s)</u> : <i>1-Azapyrene (313-80-4)</i>, <i>9-(1H-Indol-3-yl)acridine</i></p> <p><i>2 no-identified compounds</i></p>

Table 4 : Identified compounds having a AhR/EROD activity with their REP (calculated by using BAP as reference compound and after PLHC-1 exposure of 4h), their concentration in the fractions where they have been identified (in µg/L) and the contribution in AhR/EROD activity of the associated fraction.

Fraction	Compounds	Concentration (µg/g of dry soil)	REP (BaP 4h)	Chem-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	Bio-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	Contribution (%)
7	Naphthalene, 2-phenyl-	385	1,05E-03	104	222±24	47% of the AhR/EROD activity observed in the fraction. Assuming no losses during the fractionation process for 16 PAHs from the list of US-EPA, activity explained for this fraction is 49% (Chem-TEQ of PAH found in this fraction equals to 5 µg EQ-BaP/g of dry soil)
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)furane	2159	7,84E-03			
	Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane	465	2,74E-02			
	Benzo(b)naphtho(2,3-d)furane	556	3,92E-02			
	11H-Benzo(a)Fluorene	581	2,05E-02			
	11H-Benzo(b)Fluorene	358	9,74E-02			
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	71	7,60E-02			
8	9-Fluorenone	4,5	2,40E-04	16	287±7	5% explained by these compounds. Assuming no losses during the fractionation process for 16 PAHs from the list of US-EPA, activity explained for this fraction is 65% (Chem-TEQ of PAH found in this fraction equals to 172 µg EQ-BaP/g of dry soil).
	Cyclopenta(def)phenanthrenone	19	1,40E-03			
	Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane	12	2,74E-02			
	11H-Benzo(a)Fluorene	35	2,05E-02			
	11H-Benzo(b)Fluorene+7H-Benzo[c]fluorene	67	4,87E-2			
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	8,5	7,60E-02			
	Benzo(c)acridine	39	2,20E-03			
	Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene	5	1,84E-03			
	Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene	17	3,76E-02			
11h-benzo(a)fluorene-11-one	574	1,75E-02				
9	9-Fluorenone	43	2,40E-04	14	74±6	19% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
	Cyclopenta(def)phenanthrenone	1777	1,40E-03			
	1,2-Benzo(a)anthraquinone	14	3,00E-02			
	5,12-Naphthacenequinone	1042	1,05E-02			
10	Cyclopenta(def)phenanthrenone	102	1,40E-03	0.25	48±5	1% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
	Benzo(h)quinoleine	177	6,05E-04			
11	Cyclopenta(def)phenanthrenone	68	1,40E-03	0.1	31±7	0,3% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
	11H-Benzo(a)carbazole	2	3,46E-03			
	7H-Benzo(c)carbazole	2	0,00E+00			
12	Cyclopenta(def)phenanthrenone	65	1,40E-03	0.1	11±1	0,9% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
13	Cyclopenta(def)phenanthrenone	42	1,40E-03	0.06	39±9	0,1% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
14	Cyclopenta(def)phenanthrenone	60	1,40E-03	0.1	41±11	0,2% of the AhR/EROD activity observed in the fraction
	Benzo(f)quinoleine	141,6	1,66E-04			
15					28±13	Any compound tested

ANNEXE 4.7b

Article

Identification of AhR-ligands by an effect directed analysis approach in a contaminated soil of a gas treatment plant

A soumettre

Article: Identification of AhR-ligands by an effect directed analysis approach in a contaminated soil of a gas treatment plant

Status: to submit

Maximilien DELAFOULHOUZE^{1,2}, Karyn LE MENACH¹, Marie-Hélène Devier¹, Emmanuel Geneste¹, Sélim AÏT-AISSA³, Jean-François LASCOURREGES², Olivier ATTEIA² and Hélène BUDZINSKI^{1*}

1. Université de Bordeaux, UMR EPOC 5805, LPTC 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

2. Fondation Partenariale Innovasol, 1 allée F.Daguin - 33607 Pessac Cedex France

3. INERIS Parc technologique ALATA, 60550 Verneuil-en-Halatte France

* Corresponding author. Tel.: +33 5 40 00 69 98

E-mail address: h.budzinski@epoc.u-bordeaux1.fr (H.Budzinski).

Keywords: Effect directed analysis (EDA), Polycyclic aromatic hydrocarbon, Polychlorobiphenyl, Aryl hydrocarbon receptor (AhR), industrial soil

Abstract

Although industrial soils are contaminated by complex organic mixtures, the environmental risk assessments are still based on limited lists of molecules as the 16 PAHs from the US-EPA list. In this study, an effect directed-analysis (EDA) was performed to identify compounds binding the aryl hydrocarbon receptor (AhR) and inducing an Ethoxyresorufin 7-o-deethylase (EROD) activity. $19 \pm 7\%$ of the biological activity of the soil was explained. It is due to PAH but also to N-, O-, S-heterocycles and Oxy-PAHs inducing AhR/EROD activity identified in a previous study. This work allowed to identify two heavy PAHs (the Dibenzo(ai)pyrene and dibenzo(ah)pyrene) as well as the 5H-Benzo(b)carbazole as strong inducers of this biological response. It also highlights compounds may have AhR/EROD activity due to their structural similarity with compounds whose biological activity is recognized. However, these molecules are not commercially available and their biological activity couldn't be confirmed. This study also helped identify methylated PAH and polycyclic aromatic compounds (PAC) containing N-heterocycles as probable inducers of AhR/EROD response. Finally, these results are consistent with the EDA use for identification of biological active compounds in industrial polluted soils and the incorporation of new molecules in the environmental risks assessment.

I. Introduction

Soil is a resource with a slow turnover (Haygarth & Ritz, 2009) completing numerous ecosystem services (Boyd & Banzhaf, 2007; MEA, 2005; Daily, 1997). However, it suffers numerous threats to its functions and its quality (Blum, 2008). Thus, 52 million hectares of soil are affected by degradation processes in the European Union. This represents 16% of the territory (ESBN, 2008). One of the threats to European soils is the chemical contamination. The European Environment Agency estimates that over 2.5 million of potentially contaminated sites exist across Europe although only 1.2 million of them have already been identified (Panagos et al., 2013). The pollutants presents in majority are : metals and metalloids (35%), hydrocarbons (24%), chlorinated hydrocarbons (8%), polycyclic aromatic hydrocarbons (10%) and others (11%) (Van Liedekerke et al., 2014).

The soil contamination diagnostics are achieved through short lists of molecules. However soils, whose chemical contamination is organic, are often polluted with complex mixtures that may contain hundreds or even thousands of compounds (Cebon et al, 2013;. Andersson & Achten, 2015). The environmental risk associated with these contaminated soils is consequently underestimated. To identify the contaminants causing biological effects of contaminated soil, the use of bioanalysis and EDA seems a promising tool (Brack, 2003). Its use in several studies allowed to identify unknown contaminants having toxic effects in soils contaminated by complex mixtures (Legler et al, 2011;. Wincent et al, 2015;. Delafoulhouze et al, 2015).

Previously, we applied this approach to a creosote contaminated soil by combining a HPLC fractionation to the AhR/EROD activity measurement in the PLHC-1 fish cell line and analysis in Gas chromatography- Time of Flight (GC-ToF) (Delafoulhouze et al, 2015). In this study, several contaminants have been identified and their AhR/EROD activity confirmed. Among the identified compounds, the following 4 polycyclic aromatic compounds (PAHs): 11H-benzo (b) fluorene, 11H-benzo (a) fluorene, the 7H-benzo (b) Fluorene and 2-phenylnaphthalene and polycyclic aromatic compounds (PAC) with N-,O-,S-heterocyclic analogues with the same structures. Oxy-PAH and azarenes were also identified and for some of them, their AhR/EROD activity confirmed. These molecules, with sometimes higher AhR/EROD activity to their analogs PAHs are more mobile in the environment (Jung et al., 2001; Lundstedt, et al., 2007) and have shown their potential toxicity in several studies (Lundstedt, et al. 2007; Wincent et al, 2015 ;. Chibwe et al, 2015; Hawliczek et al, 2012;..

Legler and al, 2011), asking the environmental risk related to these molecules. Moreover, a EDA study on undergroundwater of a creosote contaminated site allowed to identify N-heterocycles as the most toxic compounds through the Microtox© test (Hartnik et al., 2007). This confirms that these compounds are toxic and can migrate to soil towards others environmental compartments. However, these compounds were identified only in creosote contaminated soils, so whether the compounds identified in the previous study present an environmental risk, it is interesting to check if they are found in soils polluted by another contamination source.

The purpose of this study is to apply the EDA approach on an industrial soil contaminated with a different organic mixture of creosote to identify the compounds responsible for the observed AhR/EROD activity. This will allow to confirm the effectiveness of the EDA approach applied to soils and check if the compounds identified in creosote contaminated soil are specific to this mixture or if they are identifiable in soils contaminated by other complex organic mixtures. In addition, this will allow to identify other compounds responsible for the AhR/EROD activity present in a differently contaminated soil. To conduct this study, a soil from a gas processing plant was used and chemical analysis were performed by GC-ToF but also by liquid-chromatography coupled to a quadrupole and time of flight (LC-Q/ToF).

II. Materials and methods

1. Chemicals and reagents

Methanol (MeOH), pentane, hexane and acetonitrile (ACN) (HPLC grade quality) come from J.T. Baker and dichloromethane (DCM) and isooctane were purchased from Atlantic Labo (Bruges, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q water purification system using an EDS-PAK filter (Millipore SA, Guyancourt, France). Formic acid (99 % purity) contained in 1 mL individual vial was supplied by Atlantic Labo (Bruges, France). All the compound standards and the deuterated internal standards (>98% purity) were obtained from Sigma Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France), from Cluzeau and from Chiron, provided by BCP instrument (Oullins, France).

For biological tests, dimethylsulfoxid (DMSO) (biological reagent grade quality) was provided from Sigma-Aldrich (St-Quentin-Fallavier, France). All elements for cell culture and bioassays were provided by Fisher Scientific (Illkirch, France). Ligands were purchased from Sigma-Aldrich (St-Quentin-Fallavier, France).

2. *Site description and sampling*

The study site was a gas processing plant situated in south of France. Soils were taken in Aout 2014 by shovel and directly sifted at 4 mm. After three days of drying, they were again sifted at 2 mm. They were kept at room temperature in amber jars until utilisation. 11 soils were sampled and after quick analysis and screening, one of them was kept for effect directed analysis.

3. *Targeted analysis of priority chemicals in soil sample*

Analysis (in triplicat) were carried out on the 16 PAHs of US-EPA list and 26 polychlorobiphenyls (PCBs) (CB 8, 18, 28, 29, 44, 50, 52, 66, 77, 87, 101, 104, 105, 118, 126, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 188, 195, 201, 206 and 209). PCB were extracted on ASE 200 System (Dionex, Voisins le Bretonneux, France), purified and analyzed on an HP 5890 series II gas chromatograph (Hewlett–Packard, Avondale, MA) coupled to a ⁶³Ni electron capture detector (ECD) according the method previously used by Tapie et al., 2011.

HAP were extracted on ASE 200 System (Dionex, Voisins le Bretonneux, France), purified and analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS, GC and 6890 series detector 5973 series, Agilent technologies, Waghauseel, Germany) as previously discribe by Guillon et al., (2013). Activity contribution of PAH (Chem-TEQ) was determined using the chemical concentrations (C_i) and REP_i (based on Benzo[a]pyrene and from Louiz et al., 2008) by the following equation : chem-TEQ = $\Sigma (C_i \times REP_i)$. Finally, Chem-TEQ was compared to Bio- TEQ (activity of the extract).

4. *Effect-Directed Analysis*

4.1. *Accelerated solvent extraction*

Soil was subjected to pressured liquid extraction (PLE) in an accelerated solvent extractor (Dionex 200). Extractions of compounds were on 0,5g for the studied soil in triplicat. Briefly, the soil was filled in 11 mL stainless steel extraction cells and the dead space supplemented with glass beads (or just beads for blank protocol). Extraction was performed with MeOH and DCM (1:1 volume ratio) at a temperature of 75°C and a pressure of 100 bars. Four cycles of static extraction were done for 5 min and extraction cell was purged for 60s with nitrogen. The 25 mL of extraction volume were concentrated under a stream of nitrogen, resulting in a final volume of 1,8 mL in MeOH and DCM (1 : 1 volume ratio) and store at -20°C until utilisation.

4.2. Normale phase fractionation and analysis

300 μL of soils extract were redissolved in n-hexane (100%) and 250 μL were injected onto a HPLC. 50 μL of remaining supernatant were kept and dissolved in DMSO in order to test its activity. HPLC fractionation was composed of a quaternary pump (Agilent Technologies P1200), a diode array detection system (Agilent Technologies P1200) operated from 190 nm to 400 nm, a autosampler (Agilent Technology P1200), a column thermostat (Agilent Technologies P1200) and an automatic fraction collector (Agilent Technologies infinity 1260). For the fractionation, a Microsorb 100-5 NH₂ 250x4,6 mm (Agilent technologies) was used. A flow of 1 mL/min was applied with 100% pentane for 7 min, followed by a linear gradient to 100% of DCM within 10min and held 5 min and then by a linear gradient to 100% of ACN within 4 min which was held for 4 min followed by a re-equilibration. The fractions were collected every each 2 min from time 0 to 40 min, resulting in the formation of 20 fractions. The resulting fractions were collected, dried under a gently stream of nitrogen and redissolved in 250 μL of DCM. For testing AhR/EROD activity, 100 μL were kept, again dried under a gently stream of nitrogen and redissolved in 100 μL of DMSO. 50 μL of each fraction were pooled, also dried and redissolved in 50 μL of DMSO to compare its activity to unrefined extract obtained after PLE and supernatant extract. The rest of each fraction was split in two part of 50 μL , one was kept in DCM for analysis in GC-Q/ToF and the other was dried under a a gently stream of nitrogen and redissolved in 50 μL of ACN for analysis in LC-Q/ToF.

4.3. 7-Ethoxyresorufin-O-Deethylase (EROD) activity assay in PLHC-1 cell line

The PLHC-1 cell line (ATCC , CRL-2406), derived from topminnow (*Poeciliopsis Lucida*) hepatocellular carcinoma was routinely cultured in Eagle's Essential Medium (MEM) supplemented with 10% foetal bovine serum, 1 mM sodium pyruvate, 1 mM non-essential amino acids, 50 U/mL penicillin G and 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ streptomycin, in a humidified incubator with 5% CO₂ at 30°C. When 90% of confluence was reached, cells were dissociated with 0.05% (w/v) trypsin EDTA for subculturing and experiments. For experiments, cells were seeded in 96-well plates (TPP®, D. Dutcher, Brumath, France) a rate of 5x10⁴ cells per well (100 μL) and allowed to grow for 24h. On test day, cells were exposed to various non toxic concentrations of soil extracts or fractions for 4h before reading. In parallele, cellular viability was tested for different concentrations of soil tested by using the methyl-thiazol-tetrazolium (MTT) assay as previously described by Laville et al., (2004).

4.4. Chemical identification of contaminants by Gas chromatography – time of fly (GC-ToF)

Analyses are performed by gas chromatography (GC, 7890 Series B, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) coupled to a hybrid mass spectrometer Q-TOF (Series 7200, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). The data acquisition was performed in MS mode and by using HP-5MS column ((Agilent technologies, Massy, France) 5 % Phényle- 95 % Méthyle-siloxane (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Fractions were injected pulsed splitless flow at a temperature of 280 ° C. The molecules were separated by the following temperature gradient: 50 ° C for 2 min, 2 ° C.min⁻¹ to 325 ° C, final temperature maintained for 0.5 min. The acquisition takes place over a period of 145 min. The compounds were ionized by electron impact at 70 eV. The mass range of 50 m / z 500 m / z is scanned at a frequency of 2 GHz. Before each analysis, analytical instrument performance (resolution, mass accuracy, and sensitivity) were verified using standard compounds (PAHs, control card). If a parameter does not meet the unit is recalibrated to adjust the resolution and the masses.

The chromatographic data are processed with the software MassHunter Qualitative (Agilent Technologies). The treatment is only done manually. Peaks in the chromatogram (TIC: total ion chromatogram) are analyzed individually. After obtaining the mass spectrum of a peak, the background noise is removed using the mass spectrum of TIC baseline. Then the resulting spectrum is compared with the NIST11 spectral database. If a molecule is identified, a research on ChemSpider and PubChem database is performed to obtain its characteristics and check if it is known to have AhR/EROD activity.

4.5. Chemical identification of contaminants by Liquid chromatography –quadrupole/Time of fligh (GC-ToF)

The analyzes are performed only on fractions 13 to 16 with HPLC chain (1209 Infinity Series, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) coupled to a hybrid QTOF mass spectrometer (6540 Series, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). The compounds were separated on a column of silica grafted with an alkyl chain of 18 carbon atoms (Kinetex® C18, 100 x 2.1 mm, 1.7 microns) (Phenomenex, Agilent Technologies, Les Ulis, France). Elution solvents employed are ultrapure MilliQ water filtered on EDS-PAK and acetonitrile. In positive ionization mode, formic acid is added to each solvent to 0.1%. 2µl of fractions were injected with A flow of 0.3 mL/min where elution started with a mixture of Water/ACN (v:v ; 9:1), followed by a linear gradient to 100% of ACN within 45 min and held 2 min and then a re-equilibration (6 min). The operating conditions for the ESI source were as follows: source

temperature 300°C, gas flow rate 8 L.min⁻¹, capillary voltage 3000 V, nebulizer gas pressure 40 psi, sheath gas temperature 400°C, nozzle voltage 1500 V and fragmentor 110 V. The instrument was operated in 2 GHz. The data acquisitions were performed using (data-dependent) auto-MS/MS acquisition mode. In the same run, the most abundant precursor ions are selected from a TOF mode scan and then fragmented in MS/MS mode (Q-TOF). MS spectra were acquired with a scan range of 70 - 1700 m/z. The most abundant precursor ions were isolated in width of ~1.3 amu and fragmented with three fixed collision energies : 10, 20 and 40 eV. A constant flow of an Agilent TOF reference solution through the reference nebulizer allowed the system to continuously correct for any mass drift by using the reference mass ion HP-921 [hexakis-(1H,1H,3H-tetrafluoropropoxy)-phosphazine] at m/z 922.009798 [M+H]⁺. Before all injection, stability of mass accuracy was checked with an Agilent standard solution and the system was re-calibrated if values went above 0.2 ppm error. A standard solution containing 36 compounds was injected before the sample to check the retention time of compounds and the instrumental sensitivity.

The data were processed using the MassHunter Qualitative software (version B.05.00, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). A compound screening was performed on the total ion chromatogram using the molecular feature extraction (MFE) which is an untargeted feature finding algorithm of the software. Only peaks with intensity > 1500 counts were searched. The elemental formulae were generated using relative isotopic abundance of mass spectra profiles and precursor ion mass. The composition were defined by Generate Formulas function of the software. The calculation of most probable molecular formula included the common elements C, H, N, O, S, Cl, F, P, score higher than 50 % and a error margin of 5 ppm. The same procedure was performed on the samples and blanks associated protocols. The generated list of molecules detected in the samples and the blanks are then compared via MassProfiler software (Agilent Technologies, France). The fragmentation mass spectrum was compared to MS/MS spectra include in exhaustive spectral libraries namely Metlin, Forensics and MassBank. When no MS/MS spectra were reported, molecular formulas were searched in compound database specifically Chempider

4.6. Activity and chemical confirmation of contaminants

When available, purchased reference standards of identified compounds were tested on bioassays in an attempt to check their activities. For an active molecule, the relative equivalent potency of tested chemical (REPi) was determined as ratio of EC20 of Benzo(a)pyrene on EC20 of tested compound. For active compounds, their concentrations in

the fractions were determined through targeted analysis in GC-MS using an external calibration (GC-MS, GC and 6890 series detector 5973 series, Agilent technologies, Waghaeusel, Germany). A chemical toxic equivalent value (Chem-TEQ) was determined using the chemical concentrations (C_i) and $REPi$ by the following equation : $chem-TEQ = \sum (C_i \times REPi)$. Finally, Chem-TEQ was compared to Bio- TEQ in order to define the contribution of the identified molecule to the measured biological activities.

5. Data analysis

In all assays, each sample or compound was tested at various concentrations in triplicate, which always included both negative (solvent) controls, positive control (TCDD and BaP) and complete dose response for reference chemical (TCDD for modelisation of curve dose-response and BaP for determining $REPi$ or Bio-TEQ). A blank protocol following each steps of any samples was also tested to check no contamination due to the manipulation.

Dose–response curves were modelled by using the Regtox 7.5 Microsoft Excel™ macro (Vindimian et al., 1983). This macro uses the Hill equation model and allows calculation of EC20 (concentrations of test chemical or soil extract that induce 20% of maximal response). Bioassay-derived BaP- (BaP-EQ) were determined by dividing the EC20 of the reference chemical (expressed in g/L) by that of the sample or fraction (expressed as equivalent gram of dry soil per litre).

III. Results

1. PAH and PCB contents of studied soil

The study showed soil contamination to PAHs and PCBs. The total concentration of the 16 PAHs from the list of US-EPA is 158.9 mg / g dry soil (Table 1). PAH having a number of cycles greater than or equal to 4 are more represented than the light PAH (lower number of cycles at 4 cycles). The soil has an AhR/EROD activity with a Bio-TEQ = 1232 ± 120 mg EQ-BaP/g of dry soil. By applying a mass balance analysis (MBA) from REP provided by Louiz et al. (2007), the AhR activity explained by these 16 PAHs is $8 \pm 1\%$ (Table 1).

Figure 1 shows the concentrations of 26 dosed PCBs into the soil. The total PCBs concentration was 2278 ± 789 ng/g dry soil. The main PCBs represented are the PCBs 101 (173 ± 60 ng/g), the PCB 118 (63 ± 21 ng /g), the PCB 153 (520 ± 155 ng /g), the PCB 138 (447 ± 156 ng/g), the PCB 187 (169 ± 60 ng/g), the PCB 180 (459 ± 172 ng/g) and the PCB

170 (223 ± 78 ng/g). The main detected PCBs are not known to be inducers of AhR response (Della Torre et al., 2013) and were not identified in the biologically active fractions.

2. Fractionation and AhR activity of fractions

The crude extract was fractionated and tested for its AhR/EROD activity. The results of fractionation are presented in Figures 1 and 2. Figure 1 shows the evolution of the sample activity during the effect-directed analysis. No difference was observed between the crude extract (bio-TEQ = 1232 ± 120 μ g EQ-BaP / g of dry soil), the supernatant injected into HPLC (bio-TEQ = 1000 ± 53 μ g EQ-BaP/g of dry soil) and the pool of fractions (bio-TEQ = 941 ± 131 μ g EQ-BaP/g of dry soil), which shows the effectiveness of the fractionation procedure. The sum of the AhR/EROD activity of the fractions (bio-TEQ = 900 ± 233 μ g EQ-BaP / g of dry soil) is equivalent to the biological activity of the pool of fractions respecting the additive effects model for the induction of AhR/EROD activity.

The activity is shared between fractions 7 and 16 with the majority of activity present in fractions 8 (Bio-TEQ = 470 ± 182 mg EQ-BaP / g of dry soil), 10 (Bio-TEQ = 115 ± 12 EQ-BaP mg / g of dry soil) and 11 (Bio-TEQ = 122 ± 23 ug EQ-BaP / g of dry soil) which totalized for 78% of the total AhR/EROD activity.

3. Chemical composition of the positives fractions

The active fractions were analyzed by GC-ToF and the more polar fractions (fraction 13 to 16) by LC-Q/ToF. Analyses in GC-ToF have identified compounds in fractions 7 to 12. However, no molecule could be identified in the fractions 13 to 16 by this analysis technique (Table 2). The fraction 7 and 8 are essentially composed of PAHs and alkylated PAH polycyclic aromatic as well as compounds (PAC) containing N-,O-, S-heterocycles already identified in a previous study (Delafoulhouze et al, 2015). The fraction 9 contains only Oxy-PAHs and a carbazole methylated. For fractions 10 and 11, the identified compounds are N-heterocycles (carbazoles and quinolines) and a azaarene (Benzo(a) anthracene-7-carbonitrile).

Analysis by LC-Q/ToF of fractions 13-16 did not allow the identification of specific compounds but have allowed the identification of empirical formulas of the present compounds. Among these compounds, many of them are composed of carbon, nitrogen and hydrogen. By performing research on public databases such as PubChem or ChemSpider these empirical formulas are associated only with azaarenes or quinolines (several possible structural formulas).

4. AhR/EROD activity of identified compounds

Some molecules were tested for their AhR/EROD activity through a MBA, the biological activity due to these compounds was determined (Table 3). The activity accounted for the entire mixture is $19 \pm 7\%$. Fractions 8 (26%) and 10 (30%) have activities which are the most explained.

Only 14% of AhR/EROD activity in the fraction 7 could be explained, it is due to molecules previously identified in soil contaminated with creosote (Delafoulhouze et al, 2015). Two molecules to nearby structures of compounds with AhR/EROD confirmed activities, have also been identified. There are the 1H-indene, 1- (phenylmethylene) - and 1,3,3-trimethyl-1-phenylindan (Figure 3).

In fraction 8, the part of the biological activity due to the identified and assayed molecules was only 5% (Table 3). Among the compounds present in fraction 8, 5 heavy PAH (number of cycles ≥ 6) have by identified and tested for their AhR/EROD activity. Coronene, Dibenzo(a,e)pyrene and Dibenzo(a,l)pyrene didn't have AhR/EROD activity. However Dibenzo(a,i)pyrene (DBaiP) and Dibenzo(a,h)pyrene (DBahP) induced a AhR/EROD response (Figure 4) and have a biological activity equivalent to Benzo(a)pyrene (REP DBaiP = 1.36 and REP DBahP = 0.83). Three other heavy PAHs are also present in this fraction but have not been identified. Among the identified molecules are present the 11H-Indeno(2,1-a)phenanthrene, the 8H-Indeno(2,1b)phenanthrene, the 13H-Dibenzo(a,h)fluorene, 2-Phenylphenanthrene and the 2,2'-Binaphthalene (Figure 3) as well as three of these four S-heterocycles (Dinaphtho(1,2-b:1',2'-d)thiophene, Dinaphtho(1,2-b:2',3'-d)thiophene, Dinaphtho (1,2-b: 2',1'-d)thiophene, Benzo(b)phenanthro(3,2-d)thiophene) having all of them a nearby structures of 11H-Benzo(b)fluorene and 11H-Benzo(a)fluorene, molecules whose AhR/EROD activity has already been confirmed.

The fraction 10 contains the 5H-Benzo(b)carbazole, a N-heterocycle with the same structure as the 11H-benzo(b)fluorene (Figure 3) and that explains 29% of AhR/EROD activity observed for this fraction.

IV. Discussion

1. General observation

The EDA applied to the soil shows that fractionation by normal phase HPLC is effective and allows separation of the compounds. This is the second soil on which we practice this

approach and it allowed in the two studies, the identification of contaminants responsible of AhR/EROD activity supposing a possible generalization of this analysis technique for identification of contaminants of interest.

The studied soil presents a AhR/EROD activity due to a contamination by PAHs and PACs. 16 PAH of US-EPA list and molecules recognized as inductors identified in a previous study (Delafoulhouze et al, 2015) explain only $19 \pm 7\%$ of the observed activity indicating that the majority of compounds responsible for AhR/EROD activity were not confirmed. The activity is predominantly in fractions 8, 10 and 11 which are responsible for 78% of the observed effects, the molecules of interest are to be found in these three fractions.

A PCBs contamination was observed in the soil of this gas treatment plant. However PCBs were not found in the active fractions meaning their eluting is located in the fractions not having biological activity. The measured PCBs are not inducers of AhR activity (Della Torre et al., 2013) and can not be identified by the employed approach here. Generally, PCBs are contaminants in soils at low concentrations (Vane et al, 2014;.. Melnik et al, 2015) where they are present in the scale of ng/g against the $\mu\text{g/g}$ scale for PAHs. In addition, only the PCB126 shows a strong induction of AhR/EROD response while the other PCBs are weak inducers (Della Torre et al., 2013). These compounds should be extracted on larger amounts of soil and purifications realized to detect the inducers PCB of AhR/EROD response. However, this does lose the interest of EDA approach and the search for compounds in unknown.

Finally, it should be noted that the compounds identified as inducers of AhR/EROD activity in a contaminated soil by creosote (Delafoulhouze et al, 2015) were also found in the soil contaminated by a petroleum mixture of different origin (gas treatment plant). This means that these contaminants are present in soil contaminated with different kinds of mixtures and enhances the interest to follow these compounds during the environmental risk assessment.

2. Possible compounds responsible for the AhR activity observed

To explain the observed AhR/EROD activity in fraction 8, several compounds are candidates. Indeed many compounds with similar structures to 11H-Benzo(a)fluorene and 11H-Benzo(b)fluorene (inducers of AhR/EROD activity) were identified as the 11H-Indeno(2,1-a)phenanthrene, the 8H-indeno(2,1b)phenanthrene, the 13H-Dibenzo(a,h)fluorene, 2-Phenylphenanthrene, the 2,2'-binaphthalen (Figure 3), the Dinaphtho(1,2-b:1',2'-d)thiophene, the Dinaphtho(1,2-b:2',3'-d)thiophene, the Dinaphtho(1,2-b:2',1'-d)thiophene and the

Benzo(b)phenanthro(3,2-d)thiophene. These compounds have never been studied for their toxicity or for their AhR/EROD activity. Moreover, standards are not marketed, which makes the study of these compounds tedious. Other candidates to explain the activity of this fraction are the methylated forms of inducers PAH such as chrysene, benzo(a)anthracene and benzo(a)pyrene that have also been identified. The methylated forms of benzo(a)pyrene and benzo(a)anthracenes have never been studied for their AhR/EROD activity however the methylated forms of chrysene have already shown their potential induction of this biological response in rats (Cheung et al., 1993). Therefore, these compounds are interesting to study to verify their AhR/EROD activity and their presence in soils polluted by organic mixtures because they may pose an environmental risk.

As regards the fractions 9, 10 and 11, the 9H-Carbazole-9-methanol, the 4H-Benzo [def] carbazole, the methylated carbazoles and Benzo(a)anthracene-7-carbonitrile should be tested biologically. Indeed, these are the only compounds identified by GC-ToF in these fractions that have not been tested for their AhR activity and they could explain the remainder of the observed activity. These compounds have also been little studied, only the 9H-Carbazole-9-methanol and the methylated forms of carbazole have already shown their mutagenic potential in a study (Lavoie et al., 1982). Given that the nitrogen form of 11H-benzo(b)fluorene has a higher activity than the same PAH structure (Figure 3); that in a previous study we showed that quinolines of the same structure as phenanthrene showed a AhR/EROD activity unlike the latter and carbazole and its methylated forms have previously implicated as probable inducers (Delafoulhouze et al, 2015) ; it is possible that all of these compounds are strong inducers of AhR/EROD activity and responsible for all of the observed activity.

3. Limitations of the approach

In a previous study, we have already discussed the limitations associated with the REP use and EDA approach (Delafoulhouze et al, 2015). Again, the main problem comes from the purchase of identified compounds. The majority of them are not sold and have not been tested. The activity of these compounds remains a guess based on their structural similarity to known inducers. However as attested by 11H-benzo (b) fluorene (REP = 9,74E-2) and the 5H-Benzo (b) carbazole (REP = 10), structural changes can significantly alter the activity of the test compounds. Therefore, it is possible that these inducers can present a strong AhR/EROD activity. Finally, although the analysis LC-Q/ToF have not identified specific molecular structures but these analyzes can be complementary with the analyzes in GC/ToF.

V. Conclusion and perspective

The results of the study allowed to identify some known and unknown Ah receptor ligands present in soil contaminated by a complex mixture. The molecules responsible for AhR/EROD activity are PAHs but also their oxidation product (Oxy-PAH) and N-,O-,S-heterocycles. Heavy PAHs as the Dibenzo(ai)pyrene and the Dibenzo(ah)pyrene have shown a high potential for the AhR/EROD activity induction. Some compounds with similar structures to AhR inducers were identified but not tested for their activity. A future study will be to test these compounds and check their AhR/EROD activity to compare them. These results are consistent with incorporation of heavy PAHs in the environmental risks assessment of contaminated sites and more generally to an enlargement of compounds list for the environmental risk assessment of soils.

VI. Bibliography

- Andersson, J. T., & Achten, C. (2015). Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, (June 2015), 1–25.
- Blum, W. E. H. (2008). Characterisation of soil degradation risk: an overview. *Threats to Soil Quality in Europe*. http://eussoils.jrc.ec.europa.eu/esdb_archive/eussoils_docs/other/EUR23438.pdf
- Boyd, J., & Banzhaf, S. (2007). What are ecosystem services? The need for standardized environmental accounting units. *Ecological Economics*, 63(2-3), 616–626.
- Brack, W. (2003). Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(3), 397–407.
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., & Leyval, C. (2013). Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environmental Pollution*, 177(July), 98–105.
- Cheung, Y. L., Gray, T. J. B., & Ioannides, C. (1993). Mutagenicity of chrysene, its methyl and benzo derivatives, and their interactions with cytochromes P-450 and the Ah-receptor; relevance to their carcinogenic potency. *Toxicology*, 81(1), 69–86.
- Chibwe, L., Geier, M. C., Nakamura, J., Tanguay, R. L., Aitken, M. D., & Simonich, S. L. M. (2015). Aerobic Bioremediation of PAH Contaminated Soil Results in Increased Genotoxicity and Developmental Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 150722094916008.
- Daily, G.C. (1997). *Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems*. Island Press, Washington.

- Delafoulhouze, M., Le Menach, K., Aït-Aïssa, S., Lascourreges, J-F., Atteia, O. & Budzinski, H. (2015). Application of effect-directed analysis to identify organic pollutants in industrial soil polluted by creosote. Article to submit
- Della Torre, C., Mariottini, M., Malysheva, A., Focardi, S. E., & Corsi, I. (2013). Occurrence of PCDD/PCDFs and PCBs in soil and comparison with CYP1A response in PLHC-1 cell line. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 94, 104–11.
- ESBN (European Soil Bureau Network). (2008). Soils Atlas of Europe. http://eussoils.jrc.ec.europa.eu/projects/soil_atlas/download/109.pdf
- Guillon, a., Le Ménach, K., Flaud, P.-M., Marchand, N., Budzinski, H., & Villenave, E. (2013). Chemical characterization and stable carbon isotopic composition of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons issued from combustion of 10 Mediterranean woods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(5), 2703–2719.
- Hartnik, T., Norli, H. R., Eggen, T., & Breedveld, G. D. (2007). Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater. *Chemosphere*, 66(3), 435–443.
- Hawliczek, a., Nota, B., Cenijn, P., Kamstra, J., Pieterse, B., Winter, R., ... Legler, J. (2012). Developmental toxicity and endocrine disrupting potency of 4-azapyrene, benzo[b]fluorene and retene in the zebrafish *Danio rerio*. *Reproductive Toxicology*, 33(2), 213–223.
- Haygarth, P. M., & Ritz, K. (2009). The future of soils and land use in the UK: Soil systems for the provision of land-based ecosystem services. *Land Use Policy*, 26(SUPPL. 1), 187–197.
- Jung, D. K. J., Klaus, T., & Fent, K. (2001). Cytochrome P450 induction by nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes, and binary mixtures in fish hepatoma cell line PLHC-1. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 149–159.
- LaVoie, E. J., Briggs, G., Bedenko, V., & Hoffmann, D. (1982). Mutagenicity of substituted carbazoles in *Salmonella typhimurium*. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 101(2), 141–150.
- Legler, J., van Velzen, M., Cenijn, P. H., Houtman, C. J., Lamoree, M. H., & Wegener, J. W. (2011). Effect-directed analysis of municipal landfill soil reveals novel developmental toxicants in the zebrafish *Danio rerio*. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8552–8.
- Lundstedt, S., White, P A., Lemieux, C L., Lynes, K D., Lambert, I B., berg, L O., Haglund P. and Tysklind, M. (2007). Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH contaminated sites. *Ambio a journal of the human environment*. 36(6), 475-485.
- Melnyk, a., Dettlaff, a., Kuklińska, K., Namieśnik, J., & Wolska, L. (2015). Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls

- (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. *Science of The Total Environment*, 530-531, 18–27.
- Millennium Ecosystem Assessment. (2005). *Ecosystems and Human Well-being: A Framework for Assessment*. Island Press, Washington, DC.
- Panagos, P., Hiederer, R., Van Liedekerke, M., & Bampa, F. (2013). Estimating soil organic carbon in Europe based on data collected through an European network. *Ecological Indicators*, 24, 439–450.
- Tapie, N., Menach, K. Le, Pasquaud, S., Elie, P., Devier, M. H., & Budzinski, H. (2011). PBDE and PCB contamination of eels from the Gironde estuary: From glass eels to silver eels. *Chemosphere*, 83(2), 175–185. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.044
- Van Liedekerke, M., Prokop, G., Rabl-Berger, S., Kibblewhite, M. & Louwagie, G. (2014), *Progress in the management of Contaminated Sites in Europe*, JRC Reference Reports, European Commission, Joint Research Centre, Luxembourg, accessed 30 June 2014.
- Vane, C. H., Kim, A. W., Beriro, D. J., Cave, M. R., Knights, K., Moss-Hayes, V., & Nathanail, P. C. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. *Applied Geochemistry*, 51, 303–314.
- Vindimian, E., Robaut, C., Fillion, G., 1983. A method for cooperative and non cooperative binding studies using non linear regression analysis on a microcomputer. *J. Appl. Biochem.* 5, 261–268.
- Wincent, E., Jönsson, M. E., Bottai, M., Lundstedt, S., & Dreij, K. (2015). Aryl Hydrocarbon Receptor Activation and Developmental Toxicity in Zebrafish in Response to Soil Extracts Containing Unsubstituted and Oxygenated PAHs. *Environmental Science & Technology*, 49(6), 3869–3877.

VII. Figures and tables

PAH composition of the soil sample (µg/g)		
Compound	Concentration (µg/g of dry soil)	REP BaP 4h (louiz and al. 2008)
Naphtalene	1.3	n.i
Phénanthrene	12.3	n.i
Anthracene	4.2	n.i
Acénaphthylene	0.1	5,56E-03
Acénaphtene	1.8	n.i
Fluorene	1.7	n.i ^(a)
Fluoranthene	18.5	n.i
Pyrene	16.2	3.58E-03
Benzo(a)anthracene	14.4	2.58E-01
Chrysene	15.5	2.92E-01
BBF and BKF	27.7	6.94E-01 (BbF) and 2.94 (BkF)

Benzo(a)pyrene	16.9	1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	12.8	8.43E-01
Dibenzo(ah)anthracene	3.5	3.66
Benzo(g,h,i)perylene	12	n.i
Σ HAP	158.9	
AhR/EROD activity explained by the measured PAH		
Chem-TEQ (μ g EQ-BaP/g of dry soil)		99
Bio-TEQ (μ g EQ-BaP/g of dry soil)		1232 \pm 120
% of AhR/EROD activity explained		8 \pm 1

Table 1 : PAH content of the analysed soil (μ g/g) and comparison between the experimental AhR-activity (Bio-TEQ) and the theoretical activity based on additive effects (Chem-TEQ). n.i : non inducer of AhR/EROD activity in the range of tested concentrations (2 μ g/l to 2 mg/l). (a) : compound tested for its AhR/EROD activity in the laboratory.

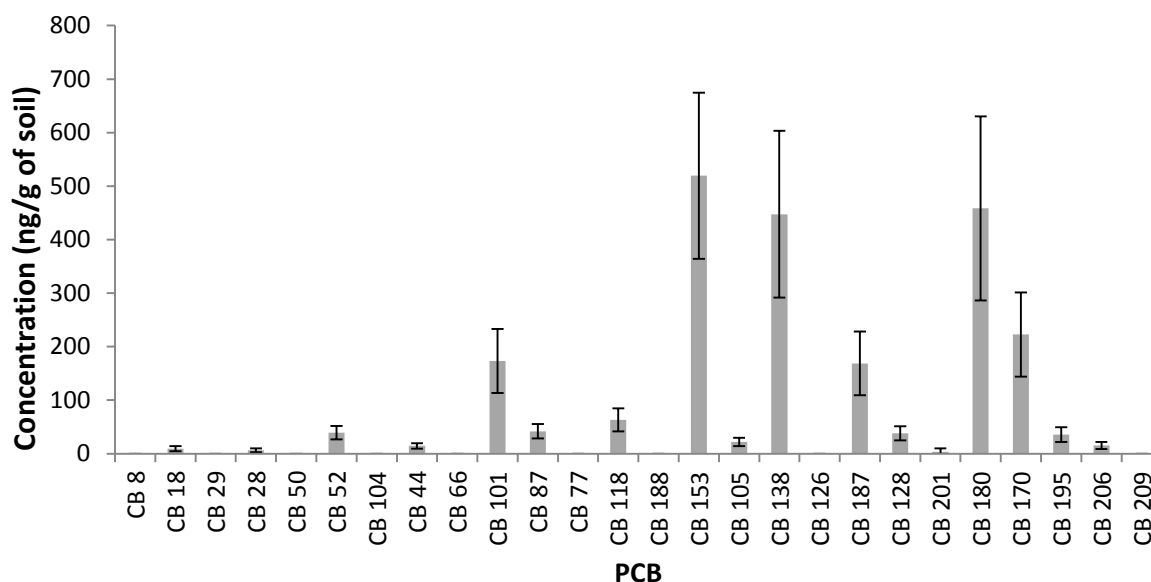


Figure 1 : Concentration (ng/g) of dry soil of 26 PCBs in the studied soil. Analysis were performed in triplicate (n=3)

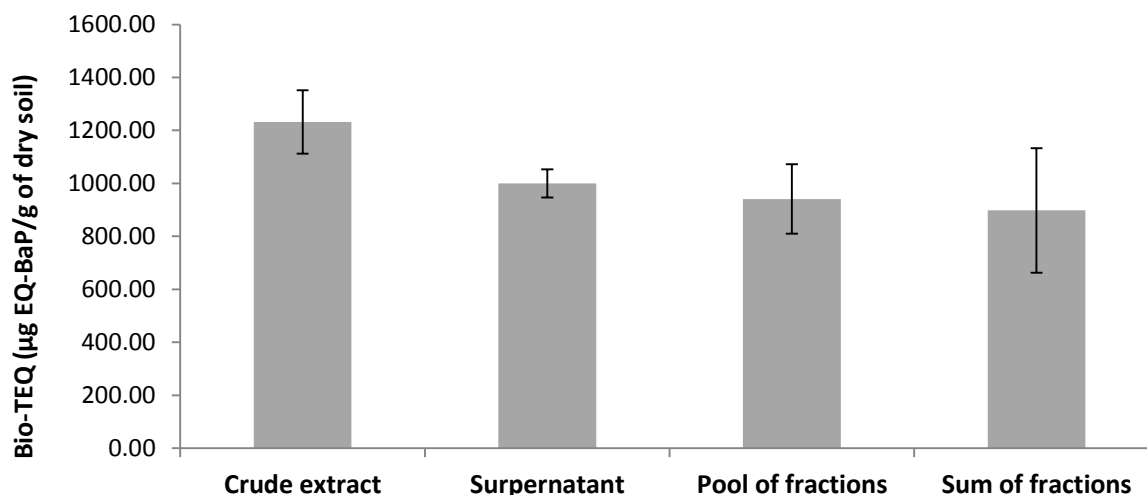


Figure 2 : AhR/EROD activities of extract for 4h of PLHC-1 exposure after different steps of fractionation. Crude extract : Extract tested for its activity after PLE extraction. Supernatant : Extract tested for its activity after solubilisation in hexane and recovery of supernatant. Pool of fractions : Activité of global extract after fractionation and pool of all fractions. Sum of fractions : sum of fractions activities.

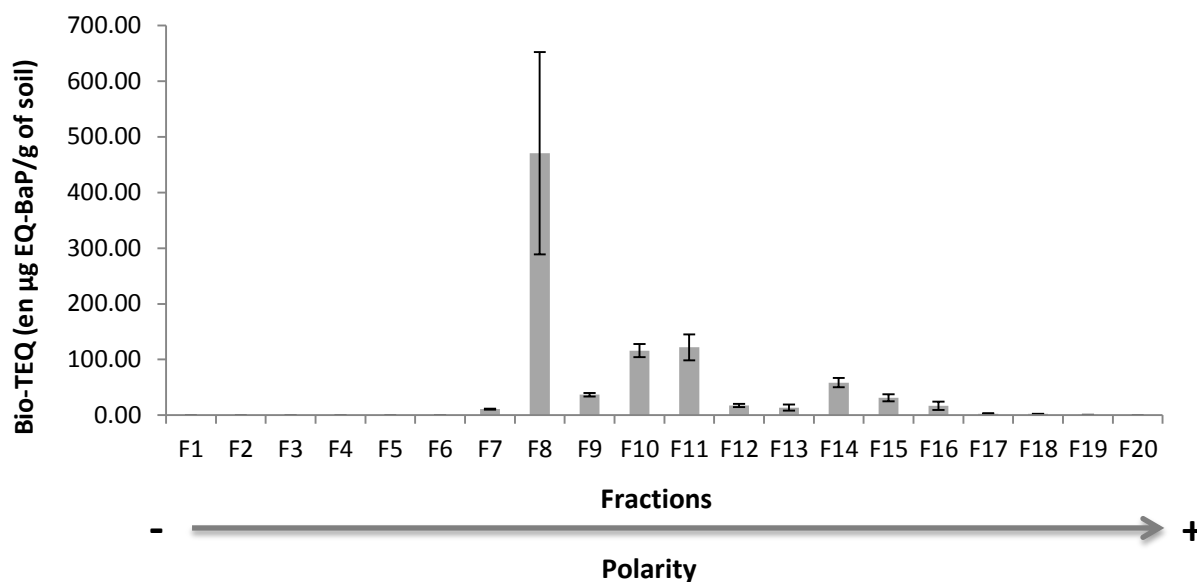


Figure 3 : AhR/EROD activities of all fractions after 4h of PLHC-1 exposure. Fractions were collected all 2 minutes and the elution follows a gradient of polarity.

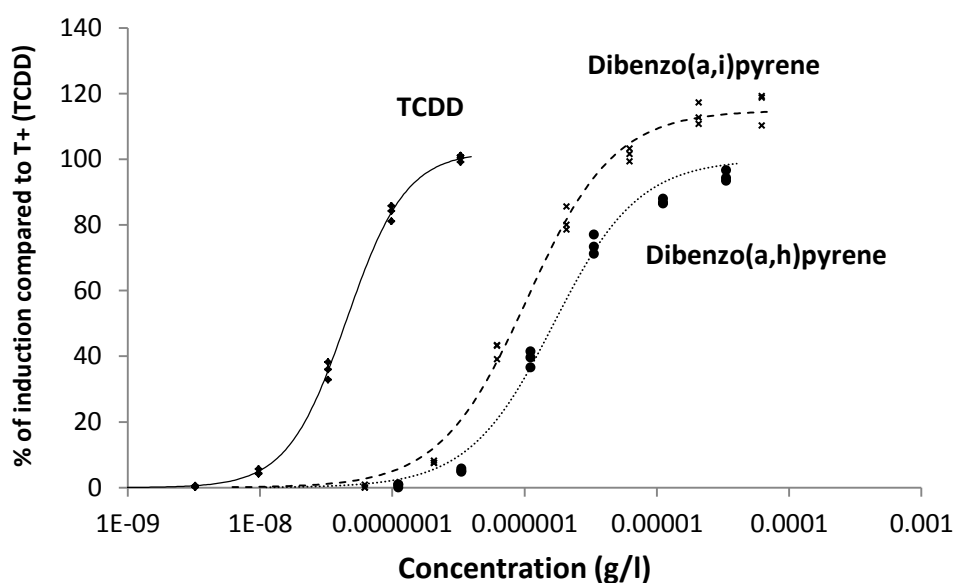
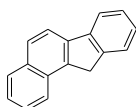


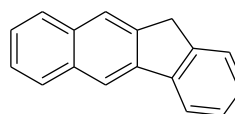
Figure 4 : Dose– response for EROD induction by TCDD, Dibenzo(a,i)pyrene and Dibenzo(a,h)pyrene after in the PLHC-1 cell line. Values are means of triplicates±SD.

11H-benzo(a)fluorene (fraction 7 et 8)



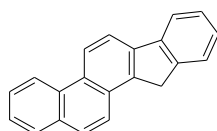
REP : 2,05E-02

11H-benzo(b)fluorene (fractions 7 et 8)

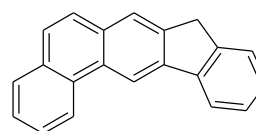


REP : 9,74E-02

11H-Indeno(2,1-a)phenanthrene (fraction 8)

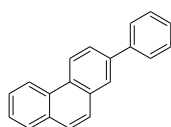


8H-Indeno[2,1-b]phenanthrene (fraction 8)



Molecule no-tested for its AhR activity

2-Phenylphenanthrene (fraction 8)

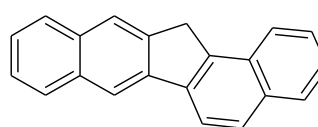


Molecule no-tested for its AhR activity

1,3,3-Trimethyl-1-phenylindan (fraction 7)

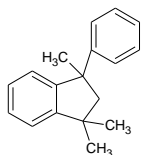
Molecule no-tested for its AhR activity

13H-Dibenzo(a,h)fluorene (fraction 8)

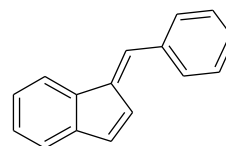


Molecule no-tested for its AhR activity

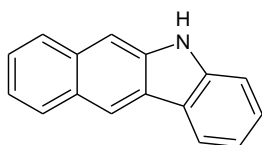
1H-indene, 1-(phenylmethylene)- (fraction 7)



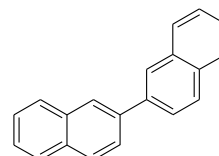
Molecule no-tested for its AhR activity
5H-Benzo(b)carbazole (fraction 10)



Molecule no-tested for its AhR activity
2,2'-Binaphthalene (fraction 8)



REP : 10



Molecule no-tested for its AhR activity

Figure 3: Structure of 11H-benzo(a)fluorene and 11H-benzo(b)fluorene as well as others PAH identified with similarity of structures. If compounds could be tested for their AhR activity, their REPs are indicated.

Table 2 : Compounds identified (and their CAS number) in each active fractions by GC/ToF. Compounds in bold have their AhR activity known

<p>Fraction 7</p>	<p><u>PAH</u> : Fluorene (86-73-7), Phenanthrene (85-01-8) and alkylated phenanthrenes, Anthracene (120-12-7) and alkylated anthracenes, 4H-Cyclopenta[def]phenanthrene (203-64-5), Naphthalene, 2-phenyl- (612-94-2), Pyrene (129-00-0) and alkylated pyrenes, Fluoranthene (206-44-0) and alkylated fluoranthenes, Pyrene, 4,4-dihydro- (6628-98-4), 7H-Benzo[c]fluorene (205-12-9), 11H-Benzo[b]fluorene (243-17-4), 11H-Benzo[a]fluorene (238-84-6), 1H-indene, 1-(phenylmethylene)-, Cyclopenta(cd)pyrene (27208-37-3), Cyclopenta(cd)pyrene, 3,4-dihydro- (25732-74-5), Benzo(c)phenanthrene (195-19-7), 1,3,3-Trimethyl-1-phenylindan (3910-35-8)</p> <p><u>O-Heterocycle(s)</u> : Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane (205-39-0), Benzo(b)naphtho(2,1-d)furane (239-30-5), Benzo(b)naphtho(2,3-d)furane (243-42-5), 2H-Phenanthro[9,10-b]pyran (217-67-4), 1-phenyldibenzofuran (63317-69-1), Naphtho(2,1,8,7-klmn)xanthene (191-37-7)</p> <p><u>S-Heterocycle(s)</u> : Dibenzothiophene (132-65-0) and alkylated dibenzothiophene, Phenaleno[1,9-bc]thiophene (79965-99-4), Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene (239-35-0),</p> <p>3 no-identified compounds</p>
<p>Fraction 8</p>	<p><u>PAH</u> : Fluoranthene (206-44-0), Pyrene (129-00-0), 7H-Benzo[c]fluorene (205-12-9), 11H-Benzo[b]fluorene (243-17-4), 11H-Benzo[a]fluorene (238-84-6), Cyclopenta (cd)pyrene (27208-37-3), Benzo(c)phenanthrene (195-19-7), Benz[a]anthracene (56-55-3) and alkylated Benz[a]anthracenes, Chrysene (218-01-9) and alkylated chrysenes, Cyclopenta(cd)pyrene, 3,4-dihydro- (25732-74-5), Phenanthrene, 2-phenyl (4325-77-3), Anthracene, 2-phenyl (602-55-1), 2,2'-Binaphthalene (612-78-2), Benzo(b)fluoranthene (205-99-2), Benzo(k)fluoranthene (207-08-9), Benzo(j)fluoranthene (205-82-3), Benzo(e)pyrene (192-97-2), Benzo(ghi)fluoranthene (203-12-3), Indeno[1,2,3-cd]pyrene (193-39-5), Dibenzo(ah)anthracene (53-70-3), Benzo(ghi)perylene (191-24-2), Benzo(a)pyrene (52-32-8) and alkylated benzo(a)pyrene, Perylene(198-55-0), Benzo(b)triphenylene (215-58-7), Benzo(b)chrysene (214-17-5), Indeno(1,2,3-cd)fluoranthene (193-43-1), 11H-Indeno(2,1-a)phenanthrene (220-97-3), 8H-Indeno(2,1-b)phenanthrene (241-28-1), 13H-Dibenzo(a,h)fluorene (239-85-0)</p> <p><u>Heavy PAH (6 rings)</u> : Coronene (191-07-1), Dibenzo(a,e)pyrene (192-65-4), Dibenzo(a,i)pyrene (189-55-9), Dibenzo(ah)pyrene (189-64-0), Dibenzo(al)pyrene (191-30-0) and 3 others unidentified heavy PAHs</p> <p><u>Oxy-PAH</u> : 11H-Benzo[a]fluoren-11-one(479-79-8),</p>

	<p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Benz[c]acridine (225-51-4), <i>Dinaphtho(1,2-b:1',2'-d)thiophene (207-94-3)</i>, <i>Dinaphtho(1,2-b:2',3'-d)thiophene (239-94-1)</i>, <i>Dinaphtho(1,2-b:2',1'-d)thiophene (207-72-5)</i>, <i>Benzo(b)phenanthro(3,2-d)thiophene (241-32-7)</i></p> <p><u>S-Heterocycle(s)</u> : Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene (205-43-6), Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene (243-46-9), Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene (239-35-0)</p> <p><i>4 no-identified compounds</i></p>
Fraction 9	<p><u>Oxy-PAH</u> : 9H-Fluoren-9-one (486-25-9), 9,10-Anthracenedione (84-65-1), 7H-Benz(de)anthracen-7-one (82-05-3), 5,12-Naphthacenedione (1090-13-7), Benz(a)anthracene-7,12-dione (2498-66-0),</p> <p><u>N-Heterocycle(s)</u> : 1 Alkylated carbazole</p>
Fraction 10	<p><u>N-Heterocycle(s)</u> : Benzo(h)quinoline (230-27-3), 9H-Carbazole-9-methanol (2409-36-1), 4H-Benzo[def]carbazole (203-65-6), 11H-Benzo(a)carbazole (239-01-0), 5H-Benzo(b)carbazole (243-28-7)</p>
Fraction 11	<p><u>N-Heterocycle(s)</u> : 11H-Benzo(a)carbazole (239-01-0), 7H-Benzo(c)carbazole (205-25-4),</p> <p><u>Azaarene</u> : Benzo(a)anthracene-7-carbonitrile (7476-08-6)</p>
Fraction 12	<p><u>Azaarene</u>: Benzo(a)anthracene-7-carbonitrile (7476-08-6)</p>
Fractions 13-14-15-16	<p><i>Any compound found in GC-ToF</i></p>

Table 3 : Identified compounds having a AhR/EROD activity with their REP (calculated by using BAP as reference compound and after PLHC-1 exposure of 4h), their concentration in the fractions where they have been identified (in µg/L) and the contribution in AhR/EROD activity of the associated fraction.

Fraction	Compounds	Concentration (µg/g of dry soil)	REP (BaP 4h)	Chem-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	Bio-TEQ (µg EQ-BaP/g of dry soil)	Contribution (%)
7	Naphthalene, 2-phenyl-	2,2	1,05E-03	1.52	10±1	14% of the AhR/EROD activity observed in the fraction.
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)furane	8,2	7,84E-03			
	Benzo(b)naphtho(1,2-d)furane	1,8	2,74E-02			
	Benzo(b)naphtho(2,3-d)furane	5,2	3,92E-02			
	11H-Benzo(a)Fluorene	10,6	2,05E-02			
	11H-Benzo(b)Fluorene + 7H-Benzo(c)fluorene	9,7	4,87E-2			
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	6,8	7,60E-02			
8	11H-Benzo(a)Fluorene	1,1	2,05E-02	21.6	471±182	5% of the AhR/EROD activity observed in the fraction and 26% if the 16 PAH of US-EPA list are taken into account.
	11H-Benzo(b)Fluorene+7H-Benzo(c)Fluorene	1,7	0,0487			
	11H-benzo(a)fluorenone	4,3	1,75E-02			
	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,5	7,60E-02			
	Benzo(c)acridine	3,8	2,20E-03			
	Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene	0,6	1,84E-03			
	Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophene	2,8	3,76E-02			
	Dibenzo(ai)pyrene	14,3	1,36E+00			
Dibenzo(ah)pyrene	2,2	8,30E-01				
9	9-Fluorenone	0,9	2,40E-04	0.2	37±3	0.5% of the AhR/EROD activity observed in the fraction.
	1,2-Benzo(a)anthraquinone	0,8	3,00E-02			
	5,12-Naphthacenequinone	15,8	1,05E-02			
10	Benzo(h)quinoléine	0,3	6,05E-04	35	116±12	30% of the AhR/EROD activity observed in the fraction.
	11H-Benzo(a)carbazole	0,2	3,46E-03			
	5H-Benzo(b)carbazole	3,4	10			
11	11H-Benzo(a)carbazole	4,2	0,00346	0,01	122±23	0.01% of the AhR/EROD activity observed in the fraction.
	7H-Benzo(c)carbazole	5	0			

