



TERRAQUATRON®
terraquatron.fr
Expertise pollution et forensie environnementale

Who Dunnit ?

**Mise en œuvre de méthodes de forensie environnementale
dans des cas de pollution aux hydrocarbures chlorés**



CHLOROFORUM

11 mars 2015 – Ittigen-Papiermühle

Jacques Martelain
TERRAQUATRON
GESDEC - Genève



Introduction

Comparativement aux hydrocarbures pétroliers dont la composition chimique comporte de 7'500 à 10'000 composés les rendant propices au "fingerprinting", les solvants chlorés ne sont pas de très bons candidats à la forensie environnementale.

On peut néanmoins se baser sur leurs produits de dégradation pour les suivre dans l'environnement.

Il existe plusieurs techniques de forensie applicables :

1) Pour l'identification des sources

- 1.1. Les analyses isotopiques
- 1.2. Les ratios de dégradation
- 1.3. Les produits de signature
- 1.4. L'identification de fuites de réseaux d'égouts
- ...

2) Pour la datation

- 2.1. Age du 1,1,1-TCA
- 2.2. La dendrochronologie
- 2.3. Les modèles de corrosion des citernes
- ...



1 - L'identification des sources





1.1. Les analyses isotopiques

L'empreinte isotopique implique l'utilisation de la proportion d'un élément donné du contaminant étudié pour tracer la source de contamination, identifier les éventuels panaches multiples ou établir l'âge des panaches.

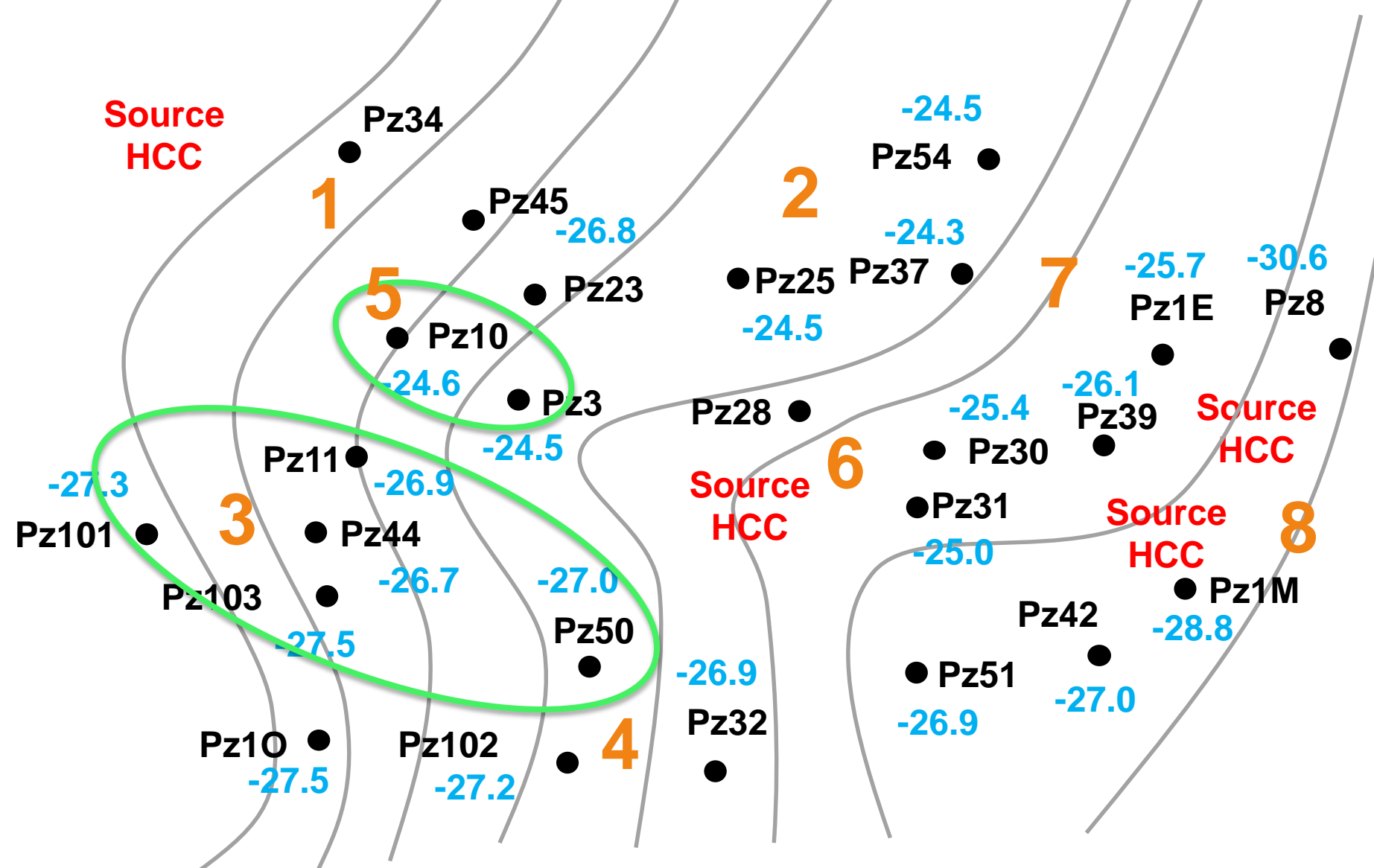
Parce que la composition des isotopes stables varie dans le temps en fonction de divers mécanismes d'atténuation, l'évolution du rapport isotopique peut être utilisé pour confirmer la présence de biodégradation ou d'atténuation naturelle.



1.1. Les analyses isotopiques

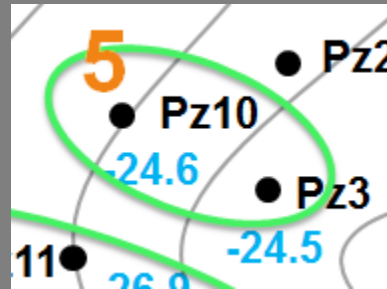
Il n'y a pas de lien entre la composition chimique et la composition isotopique. Les données isotopiques sont plus spécifiques de la pollution





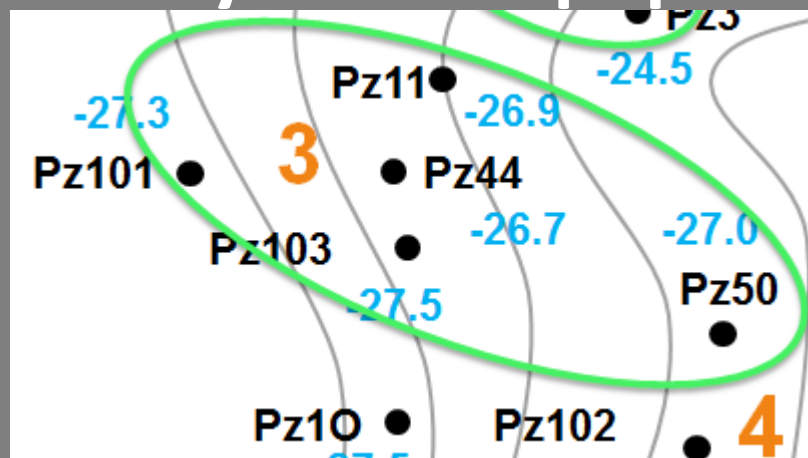


1.2. Les analyses isotopiques



Dans la zone 5, le $\delta^{13}C$ du PCE dans les puits Pz10 et Pz3 est de -24.6 et -24.5 ‰. Dans ce secteur, l'eau est aérobie ne conduisant pas à la dégradation du PCE. Ces valeurs sont donc considérées comme représentatives du polluant originel

1.2. Les analyses isotopiques



Dans la zone 3, l'eau est légèrement anaérobie et on note la présence de produits de dégradation (cis-DCE et VC). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ oscillent -27.5 et -26.7 ‰. Puisque la déchloration réductive a eu lieu, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ doivent être plus positives que la source.

Compte tenu du fait que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du PCE de la zone 3 sont moins positives que celles trouvées dans la zone 5, la zone 5 ne peut pas être la source de la zone 3.



1.2. Les analyses isotopiques

Autres applications possibles

- ✓ Identifier une contamination croisée entre aquifères
- ✓ Estimer la composition isotopique initiale d'une pollution au PCE
- ✓ Faire la distinction entre du TCE provenant de la dégradation du PCE et du TCE manufacturé
- ✓ Distinguer les pollutions de sources multiples de DNAPL
- ✓ Distinguer les vapeurs de PCE provenant du sous-sol de celles utilisées dans un bâtiment



1.2. Les analyses isotopiques

Autres applications possibles

- ✓ Mettre en exergue la contamination de l'air à partir de la fuite d'égouts
- ✓ Faire la distinction entre les sources de chloroforme naturelles (dans les sols forestiers) et anthropogènes
- ✓ Identifier différents fabricants de ces produits
- ✓ ...

1.2. Les ratios de dégradation

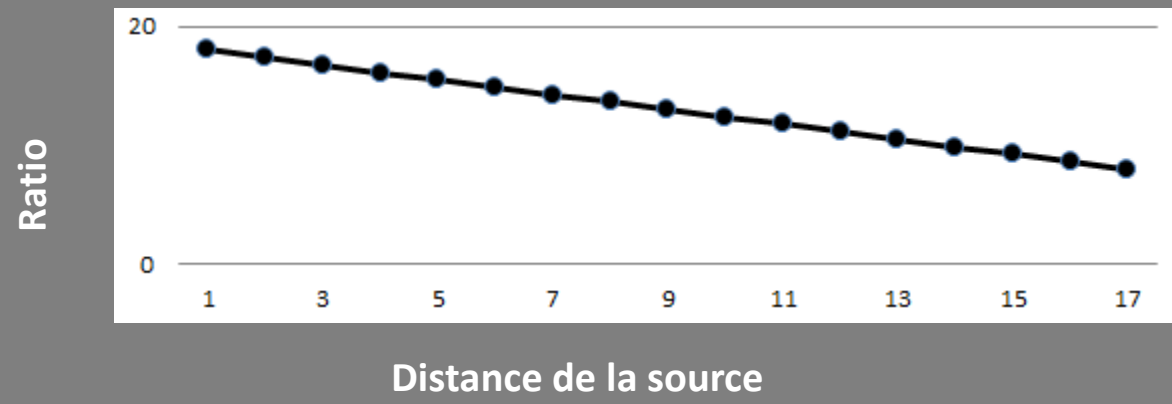
Un exemple typique de recherche de sources de chlorés consiste à analyser les parents et les produits de dégradation à différentes distances à l'aval de la source.

La méthode consiste à mesurer le rapport molaire de $[DCE] / ([TCE] + [PCE])$ dans les eaux souterraines.

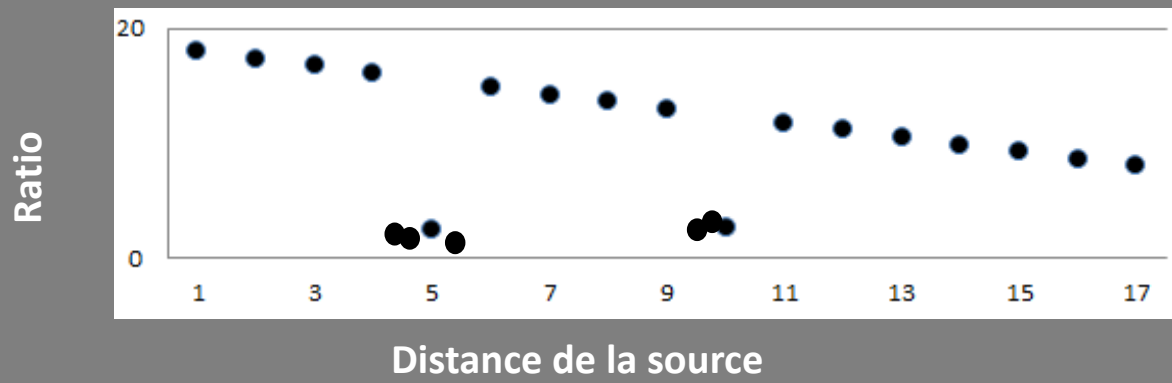
Ainsi, toute diminution soudaine du ratio mesuré peut signaler un apport de solvants frais provenant d'une source séparée.



Tendance de dégradation idéale (1 source)



Tendance de dégradation (3 sources)





1.3. Les produits de signature

La technique des produits de signature est basée sur des analyses chimiques.

Ce sont des produits chimiques généralement utilisés comme adjuvants d'un produit chimique de base.

De fait, ils peuvent être liés à une source spécifique ou au contraire en être absent

- Ils ne sont pas le polluant principal
- Habituellement, ce ne sont pas les traceurs du risque



1.3. Les produits de signature

Applications

- ✓ **Identification de la source – panaches superposés** : Le produit chimique de signature donne une preuve physique de la présence ou de l'absence de contributions de sources suspectées
- ✓ **Datation** : estimation de l'âge de la pollution basée sur la disponibilité commerciale du produit
- ✓ **Mise en exergue de la différence entre les composés fabriqués et ceux produits naturellement**

1.3. Les produits de signature

Applications

- ✓ Estimation de la masse de polluants déversée dans l'environnement

Ex : le 1,4-dioxane (très peu sujet à la sorption et très stable aux transformations abiotiques et biologiques) peut être utilisé pour déterminer la masse de solvant déversé l'ayant contenu

(Cf. Conférence INTERSOL du 24 au 26 mars à Paris – *1,4-Dioxane, an emergent pollutant which can be useful*)



1.3. Les produits de signature

Une approche étape par étape

- ✓ **Identification du produit chimique de signature (PCS)** grâce à une revue documentaire et historique très fine (Fiches de données sécurité des produits...)
- ✓ **Validation du PCS identifié** en fonction de ses propriétés physico-chimiques susceptibles d'influencer son comportement dans l'environnement en rapport avec celles du polluant recherché



1.3. Les produits de signature

Une approche étape par étape (suite)

- ✓ Acquisition des données analytiques
- ✓ Analyse et validation des données
 - Représentation des données de concentration PCS/polluant recherché
 - Courbes de distribution spatiale (horizontale et verticale)

1.3. Les produits de signature

Propriétés d'un PCS "idéal"

- ✓ Associé avec le polluant recherché et persistant dans l'environnement
- ✓ Présent à un niveau détectable et facile à détecter
- ✓ Pas un polluant ubiquiste (métaux, BTEX...) et ses propriétés physico-chimiques similaires à celles du polluant recherché (comportement, transport...)
- ✓ Augmentation de la concentration dans le rebus du polluant recherché après utilisation (par ex. point d'ébullition plus élevé, pression vapeur plus faible)
- ✓ Suffisamment mobile pour être présent dans les panaches



Solvants	Additifs	Exemples
TCE	Antioxydants	Amines (0,001-0,01%) Epichlorhydrine et esters (0,2-2%)
PCE	Stabilisants	Amines Epichlorhydrine et esters (0,2-2%)
1,1,1-TCA	Stabilisants (3-8%)	1,4-dioxane (0-4% en poids) Nitrométhane, n-méthylpyrrole Oxyde de butylène 1,3-dioxolane...
Chloroforme	Stabilisants	Bromochlorométhane, CCl ₄ Dibromochlorométhane, 1,1-DCA, 1,2-DCA, Dichlorométhane, éthylbenzène, TCE, xylènes...
Dichlorométhane	Stabilisants (0,0001-1%)	Phénol, hydroquinone, para-crésol, thymol, naphth-1-ol, amines...

1.3. Les produits de signature

Stabilisants du PCE

Inhibiteurs d'acides

Alcool acétylénique
Alcool
Amines aliphatiques
Alcools monohydriques aliphatiques
Alcaloïdes
Amines
Azines
Azirdines
Epoxides
Huiles essentielles
Composés aromatiques hydroxylés
Oléfines
Oxirane
Phénols
Pyridines
Terpènes
...

Inhibiteurs de dépôts de métaux

Alcools
Amines
Hydrocarbures aromatiques
Cyanure
Epoxides
Esters
Cétones
Oléfines
Peroxydes
Oxazols
Oximes
Thiophène
...

Antioxydants

Amines
Acides carboxyliques aromatiques
Boranes
Buthylhydroxyanisole
Phénols
Pyridines
Thiocyanates
...

Inhibiteurs de lumière

Boranes
Ethers
Guanidine
...

1.4. Identification de fuites de réseau d'égouts

Les réseaux d'égouts sont souvent fuyards et des fuites de PCE peuvent être discriminées d'une autre source par la présence de :

- ✓ Trihalométhanes (Chloroforme...)
- ✓ Indicateurs biologiques (E. Coli, entérocoques, virus...)
- ✓ Indicateurs physiques et chimiques (Caféine, stérols et stanols, métabolites de détergents...)
- ✓ Isotopes



TERRAQUATRON®
terraquatron.fr
Expertise pollution et forensie environnementale

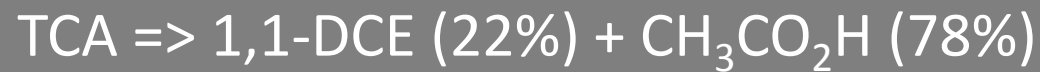
2 - La datation des sources



2.1. La datation du 1,1,1-TCA

Le TCA est le seul solvant chloré permettant de faire une datation, car l'hydrolyse est le mécanisme de dégradation prédominant.

Cette dégradation abiotique dépend principalement de la température (de l'eau) :



Il suffit de connaître les concentrations en TCA et en 1,1-DCE et d'utiliser l'équation suivante :



2.1. La datation du 1,1,1-TCA

$$t = 3.63 \times 10^{-22} \exp(54.065/(1 + 3.66 \times 10^{-3}T)) \ln(1 + 4.76[DCE]/[TCA])$$

Où T = température (F°)

[] = Concentration (en mg/l)

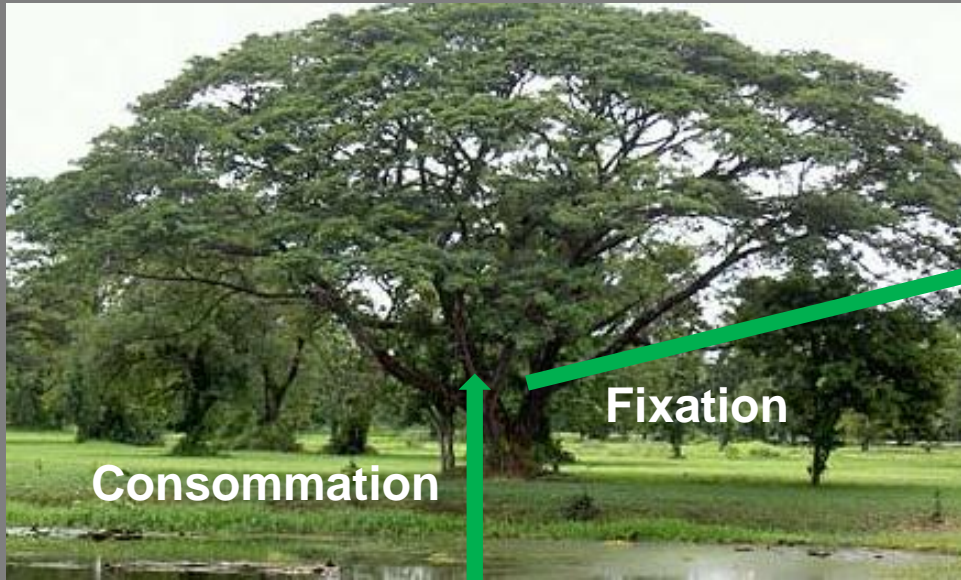
t = temps de l'entrée du TCA dans la nappe (années)

Limites

- ✓ Attention à la présence éventuelle de DCE ne provenant pas du TCA (mais de PCE ou de TCE)
- ✓ Valable que pour un seul évènement
- ✓ ...



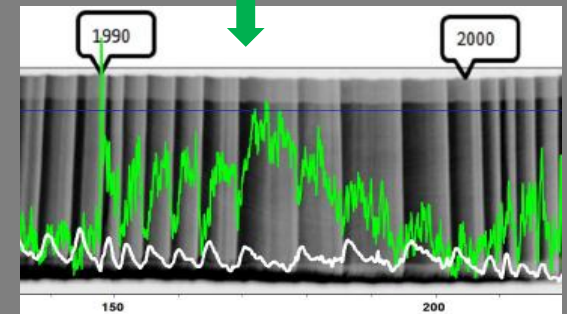
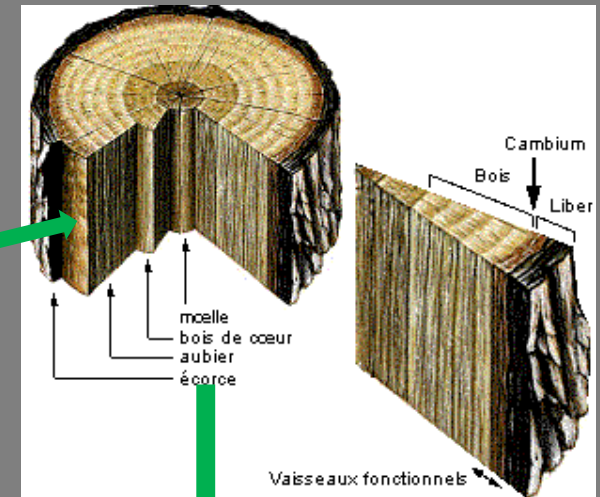
2.2. La dendrochronologie



Consommation

Fixation

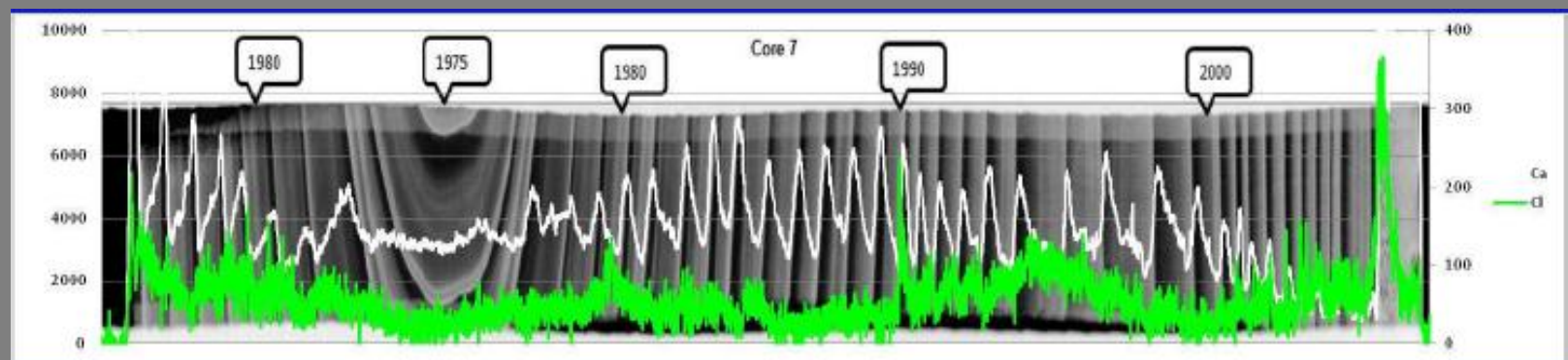
Polluant





TERRAQUATRON®
terraquatron.fr
Expertise pollution et forensie environnementale

2.2. La dendrochronologie



Cf. Conférence de Chris Balouet



2.3. Modèle de corrosion des citernes

La corrosion est définie comme étant la détérioration du métal due à des réactions avec son environnement. Elle est liée à la loi d'Ohm :

$$I = V/R$$

- I est le courant qui passe à travers le conducteur (ampères)
- V est la différence de potentiel mesurée à travers le conducteur (volts)
- R est la résistance du conducteur (ohms)

2.3. Modèle de corrosion des citernes

Modèle de Rossum

En 1969, Rossum proposa une formule pour estimer la date d'une première fuite d'une cuve souterraine :

$$T_1 = \left(\frac{\rho}{10 - \text{pH}} \right) \left(\frac{z}{K_n K_a} \right)^{1/n} \left(\frac{1}{A} \right)^{a/n} \quad \textcircled{1}$$

- T_1 est le temps de la première fuite
- A est la surface de la cuve
- ρ est la résistivité en ohms-centimètre
- pH est la mesure de l'acidité du sol
- Z est l'épaisseur de la tôle de la cuve en mil (1 mil = 0,001 pouce)
- K_n et n sont des constantes empiriques basées sur l'aération du sol [bonne : $n=16$ et $K_n=170$, moyenne : $n=1/3$ et $K_n=222$ ou faible : $n=1/2$ et $K_n=355$]
- a et K_a sont donnés dans le tableau **1**

	Acier forgé	Acier	Fonte
Valeur de a	0.259	0.321	0.425
K_a	1.00	1.06	1.40

2.3. Modèle de corrosion des citernes

Modèle MTCF (Mean Time to Corrosion Model)

Valable pour les cuves enterrées sans protection cathodique
(réalisé sur plus de 30.000 cuves)

$$T_f = 5,75 (R^{0,05})(S^{-0,017}) \exp(0,12 \text{pHsol}) - 0,42M - 0,26Su$$

- T_f est l'âge moyen de la fuite
- R est la résistivité du sol en ohms-centimètre
- S est la capacité de la cuve (en gallons)
- M est lié à l'humidité du sol (1 s'il est saturé - 0,5 s'il est humide et 0 s'il est sec)
- pH est la mesure de l'acidité du sol
- Su est un facteur lié à la teneur en sulfure du sol (1 s'il très présent - 0,5 s'il y a des traces et 0 en cas d'absence)



Conclusion et perspectives

La forensie environnementale est un outil très puissant,
quand elle est bien utilisée, mais :

- Elle ne sait pas dire "papa – maman"
- Elle est généralement couteuse et doit être réservée à des cas où les valeurs de préjudice sont élevées
- Elle doit toujours constituer une pièce du puzzle
- Elle doit s'appuyer sur des retours d'expérience sérieux



Conclusion et perspectives

- Si les résultats de plusieurs techniques sont discordants, il est nécessaire d'obtenir plus de résultats et de recommencer les investigations
- Toujours commencer avec le plus simple
- Eviter toute présupposition
- Toujours utiliser des techniques combinées
- Regarder la « big picture » sans négliger aucune de ses parties



Merci pour votre attention



Jacques Martelain

61, route de Saint Romain
69450 Saint Cyr au Mont d'Or (Lyon)

Mob. + 33 (0) 6 72 73 53 40 (Fr)

Mob. + 41 (0) 78 842 34 11 (CH)

j.martelain@orange.fr

jacques.martelain@etat.ge.ch