

LA CSIA

APPROCHE ISOTOPIQUE POUR SUIVRE LES POLLUTIONS ORGANIQUES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'analyse isotopique de composés spécifiques (CSIA) est une technique isotopique qui permet sous certaines conditions d'identifier la source d'une pollution par composés organiques ou de caractériser l'état et les processus de dégradation des polluants. Elle repose sur l'analyse du rapport isotopique initial d'un polluant et sur son évolution dans l'environnement et dans le temps.

Le **rapport isotopique** δ de chaque composé organique correspond à la proportion des différentes formes isotopiques d'un élément (le ^{13}C et le ^{12}C , le ^2H et le ^1H ou le ^{15}N et le ^{14}N). Ce rapport isotopique diffère selon l'origine historique du composé, que ce soit sa méthode de synthèse ou ses précurseurs chimiques. On parle de **traçage de source** car l'approche CSIA permet à partir du rapport isotopique mesuré sur site de différencier les sources de pollution et éventuellement d'identifier le responsable d'une pollution.

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{composé}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000$$

Calcul du rapport isotopique δ pour le carbone (en ‰ par rapport à une référence internationale)

Le rapport isotopique d'un élément dans une molécule est très peu affecté par certains processus de transport des polluants organiques (dispersion, dilution, ou changements de phases, adsorption/désorption) mais se modifie lors des processus (bio)chimiques destructifs amenant une perte nette

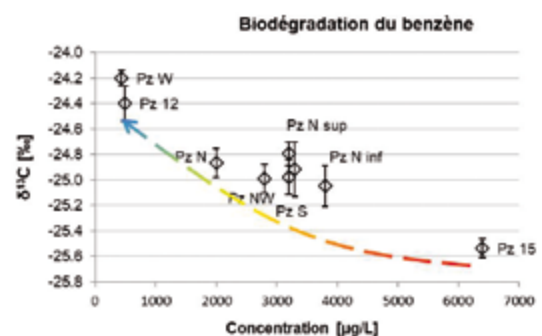
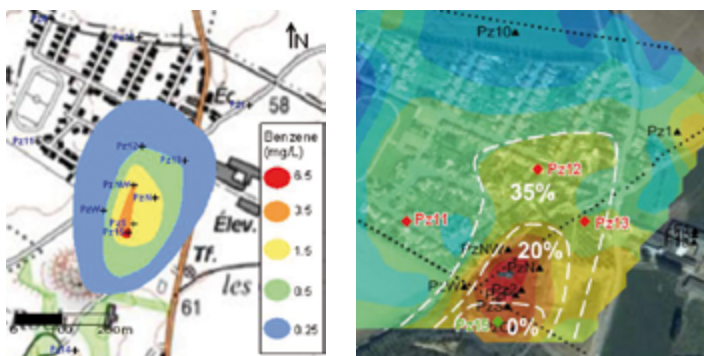
de polluant (biodégradation ou transformation chimique). Dans les cas où il évolue, les molécules qui comprennent les isotopes légers vont réagir préférentiellement et la fraction résiduelle du composé de départ s'enrichit en isotope lourd. L'équation de Rayleigh définit le facteur de **fractionnement** α qui évolue dans l'espace le long du panache ou pour un même point en fonction du temps. On parle de **traçage de processus** car l'approche CSIA permet à partir du facteur de fractionnement d'identifier des mécanismes de dégradation du polluant, même sans détecter de métabolites, et de suivre la dégradation du polluant.

$$\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right) = (\alpha - 1) \times \ln f_t$$

avec $f_t = C/C_0$ la fraction résiduelle du polluant et R_0 et R_t la composition isotopique du polluant initiale et à un instant t

Equation de Rayleigh pour le calcul du facteur de fractionnement α

Enfin, à partir du facteur de fractionnement, il est possible de quantifier la biodégradation *in situ* en calculant le **taux de biodégradation B** (en %). Le facteur de fractionnement des principaux composés est disponible dans la littérature scientifique et pour les composés les moins classiques, il peut être déterminé en essai en laboratoire. La CSIA peut être couplée avec une modélisation pour anticiper le **devenir des polluants** (dégradation et vitesse).



La concentration en benzène et la composition isotopique en ^{13}C sont corrélées le long d'un panache de pollution ; preuve certaine d'une biodégradation du benzène sur le site d'une ancienne cokerie (N-France) - ATTENA

CONTEXTE D'UTILISATION

La majorité des sites étudiés par la CSIA sont d'anciens **sites industriels pollués par des polluants organiques**. La technique est majoritairement utilisée dans les eaux souterraines mais des récents développements concernent les sols et les gaz des sols. Elle fournit des informations de manière ponctuelle dans le temps et dans l'espace, au niveau des piézomètres, de manière complémentaire à la concentration mesurée par les méthodes conventionnelles.

La réponse apportée est qualitative en informant sur la présence ou non d'une dégradation du polluant mais peut également être quantitative en fournissant le facteur de fractionnement ou le taux de biodégradation.

La précision analytique en couplant chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse isotopique (GC-IRMS) est très fine. Elle est comprise entre 0.2 et 0.5 ‰ pour des analyses en $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et entre 2 et 5 ‰ pour des analyses en $^2\text{H}/^1\text{H}$.

À quelle étape ?

La CSIA est utilisable lors de toutes les étapes de gestion d'un site pollué.

Lors du **diagnostic** avancé, elle permet de mieux comprendre le fonctionnement d'un site en étudiant les processus de transport et de transformation des polluants. Elle permet de choisir entre les sources potentielles à l'origine d'une pollution des milieux, notamment lorsqu'il n'y a pas de variations dans les concentrations. En forensie environnementale, c'est l'un des indicateurs qui permet l'identification du responsable d'une pollution. Elle permet enfin d'orienter le positionnement de piézomètres complémentaires.

Lors du **plan de conception des travaux**, la CSIA permet d'affiner le choix d'une ou plusieurs techniques de dépollution

en mettant en évidence les processus de biodégradation et en les quantifiant.

Lors du **suivi de dépollution ou pour une atténuation naturelle contrôlée**, la CSIA permet de fournir en une seule campagne la preuve de la dégradation du polluant et de distinguer la diminution des concentrations liée à des processus de biodégradation des autres processus non destructifs.

Enfin, intégrée dans un **programme de surveillance**, l'approche isotopique CSIA permet de prendre des décisions sur la base d'informations indépendantes des concentrations en polluants, et peut ainsi aider à réduire le nombre de campagnes de prélèvements.

POLLUANTS CONCERNÉS

Pour le traçage de processus, la méthode CSIA est adaptée aux polluants organiques qui contiennent moins de 12 atomes de carbone. Les polluants étudiés sont essentiellement des hydrocarbures (saturés, chlorés COHV, aromatiques monocycliques BTEX ou aromatiques polycycliques HAP) et des additifs oxygénés pour carburants (MTBE, ETBE).

La signature isotopique est également un excellent indicateur pour le traçage de source de pollution par des molécules qui ne subissent pas de (bio)dégradation.

Pour la plupart des études de traçage de source ou de processus sur les polluants organiques, l'élément traceur

est le carbone avec le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Pour certains polluants, la dégradation peut se produire selon différents chemins réactionnels, ce qui implique des facteurs d'enrichissement très variés et complique les estimations du taux de biodégradation. Dans ces cas, une analyse multi-isotopique (2D-CSIA) peut être avantageuse et permet une interprétation plus poussée. La 2D-CSIA combine les analyses isotopiques de deux éléments : le plus souvent $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ et parfois $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{37}\text{Cl}$.

Le tableau suivant présente les polluants principaux qui peuvent être étudiés par la CSIA.

FAMILLE DE POLLUANT	OBJECTIF	ÉLÉMENT TRACEUR	DEGRÉ DE MATURITÉ
COHV dont solvants chlorés (PCE, TCE, DCE et CV)	Recherche de source	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Mature
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ + (Chlore $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}^*$)	Très mature pour le PCE et le TCE
Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (comme les alcanes, BTEX ou HAP)	Recherche de source	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Très mature, principalement pour les alcanes et HAP
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ + Hydrogène $^2\text{H}/^1\text{H}$	Très mature pour les n-alcanes à chaîne courte, les BTEX (surtout benzène et toluène) et le naphthalène
Additifs de l'essence (MTBE, ETBE, TBA...)	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ + Hydrogène $^2\text{H}/^1\text{H}$	Très mature pour le MTBE et le TBA
Autres composés organochlorés ou azotés (certains explosifs, certains pesticides...)	Recherche de source	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	En cours de déploiement pour les PCB
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, Azote $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, Hydrogène $^2\text{H}/^1\text{H}$ (Chlore $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}^*$)	En application pour certains explosifs, En développement pour les pesticides

*Technique d'analyse différente

Il est possible de réaliser une analyse isotopique sur des polluants inorganiques comme les nitrates, perchlorates et pesticides, cyanures ou sur des métaux. Les études sont

alors réalisées dans un autre contexte et selon une autre méthodologie. Une fiche spécifique à l'analyse isotopique des métaux est à venir.

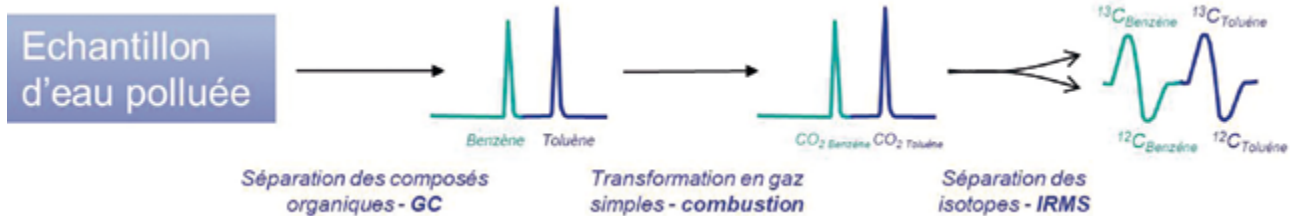
MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel nécessaire au prélèvement correspond dans la plupart des cas à celui des prélèvements physico-chimiques. Si la quantité d'eau à prélever dépend de la molécule cible et des concentrations présentes, un volume d'eau minimum

d'environ 250 mL suffit dans la plupart des cas. Un flacon fourni par le laboratoire d'analyse doit être rempli pour chaque groupe de substances (BTEX, HAP, additifs, COHV...) et pour chaque élément à analyser (C, H, N...).

La technique d'analyse est à adapter au polluant et au traceur. Pour la plupart des molécules, l'analyse isotopique se fait par spectrométrie isotopique en flux continu en utilisant le couplage GC-IRMS via un système de combustion. Le couplage consiste à séparer les composés organiques par

chromatographie en phase gazeuse (GC) en amont. Le flux gazeux des analytes passe dans un four de combustion où ils sont convertis en gaz simple. Ces gaz sont ensuite analysés par un spectromètre de masse (IRMS) pour déterminer l'abondance isotopique relative à une référence internationale.



Principe de l'analyse isotopique pour un échantillon contenant du benzène et du toluène.

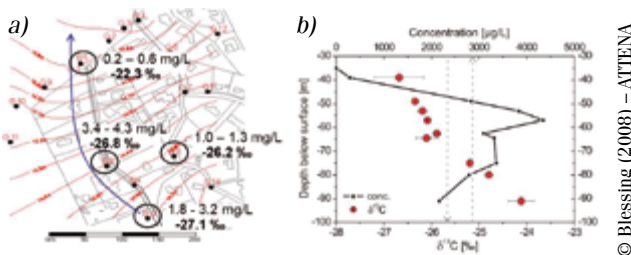
MÉTHODOLOGIE

Une étude isotopique est réalisée suivant trois phases distinctes : l'échantillonnage sur le terrain, la préparation et l'analyse en laboratoire et l'interprétation des données en fonction du contexte.

Échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage est à adapter au site selon la complexité de l'aquifère, de la pollution et de l'objectif. Elle doit se préparer en coordination avec le laboratoire en charge des analyses isotopiques.

Il est recommandé d'échantillonner un ou deux piézomètres en amont et les autres en aval hydraulique de la source. Certains piézomètres doivent être positionnés au niveau ou à défaut au plus près de la source afin de caractériser le rapport isotopique initial de la pollution tandis que d'autres doivent en être écartés pour observer les processus sur l'étendue du panache. L'échantillonnage sur plusieurs niveaux peut être nécessaire selon la profondeur de l'aquifère, afin de garantir la représentativité du prélèvement.



© Blessing (2008) - ATTENA

Pour cet aquifère profond, la diminution de concentration en PCE dans le panache a) et selon la verticale b) est accompagnée d'un enrichissement isotopique.

Le nombre de campagnes de surveillance dépend également de l'objectif : 1 seule campagne dans le cadre d'un diagnostic, 1 campagne tous les 2 ou 3 mois pour le suivi d'efficacité d'un traitement, 1 campagne tous les 6 mois pour le suivi d'une biodégradation ou encore 1 campagne pluriannuelle pour un suivi post-dépollution. Ces délais sont indicatifs et le nombre de mesures est à adapter au site étudié.

Le prélèvement des échantillons se fait en général de la même façon et avec les mêmes moyens de prélèvement que pour le prélèvement pour analyses chimiques classiques. Il est important de remplir les flacons jusqu'à débordement (sans

espace de tête) et de les stocker au froid (< 4 °C) pour éviter une modification non désirée de la composition isotopique par dégazage, ou par réactions microbiennes. Le mode de conservation dépend des polluants à analyser et est à définir par le laboratoire impliqué.

Analyse de l'échantillon et interprétation

Le temps de stockage doit être réduit au minimum avant analyse ce qui nécessite une bonne coordination entre le préleveur et le laboratoire d'analyse isotopique. L'analyse isotopique des polluants spécifiques se fait par la technique GC-IRMS décrite précédemment.

Le traitement couple les résultats d'analyses avec d'autres informations disponibles préalablement transmises. Les informations nécessaires au traitement dépendent de l'objectif visé et de la complexité du site : contexte général du site, type de polluants et concentrations, paramètres physico-chimiques du milieu, historique de la pollution, identification et la caractérisation des différentes sources ou encore caractérisation hydrogéologique de l'aquifère. Le traitement peut aboutir au rapport isotopique δ , au facteur de fractionnement α ou au calcul du taux de biodégradation B. En couplant les résultats à une modélisation hydrogéochemie, la cinétique de la biodégradation peut être estimée.

Enfin, l'interprétation des résultats obtenus permet d'adapter le programme de surveillance aux conditions réelles du site et de réduire les coûts en fournissant une preuve tangible des mécanismes en jeu. Elle peut, par exemple, réduire le nombre de campagnes nécessaires ou le nombre de piézomètres en suivant ou en réalisant des ouvrages mieux positionnés et mieux équipés au regard du contexte.

Points de vigilance :

- Le prélèvement est une étape cruciale à toute démarche analytique. Il doit être réalisé selon les normes existantes pour les prélèvements pour analyse chimique,
- Pour étudier la biodégradation, il peut être nécessaire de bien positionner les piézomètres en série, tout au long du panache pour obtenir une gamme de concentration variée,
- Afin d'assurer des données fiables, les analyses isotopiques sont dupliquées (ou triplées si l'écart type est élevé, c'est-à-dire supérieur à 0.5 ‰ pour $\delta^{13}\text{C}$ ou à 5 ‰ pour $\delta^2\text{H}$),
- Il est très important d'avoir une bonne coopération entre l'expertise en isotopie et en sites et sols pollués de la conception de l'étude à l'interprétation des résultats.



AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Échantillonnage simple,
- Mode opératoire identique à celui des prélèvements classiques pour analyses chimiques,

Polluant

- Concentrations minimales en polluant de 10 à 30 µg/L pour un résultat juste et précis,

Résultats d'analyse

- Résultats obtenus en une seule campagne,
- Preuve de biodégradation = atout majeur pour gestion par atténuation naturelle
- Preuve tangible sur les processus mis en jeu (perte nette de polluant, types de dégradation),
- Technique de suivi très mature et recommandée par l'US EPA pour les BTEX et solvants chlorés dans les eaux souterraines.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Importance de la localisation des prélèvements,

Polluant

- Étude de la biodégradation possible uniquement sur les molécules dont la dégradation engendre un fractionnement isotopique (polluant organiques avec moins de 11 ou 12 atomes de carbones),

Laboratoires, matériel d'analyse

- En France, à l'heure actuelle, seuls certains laboratoires universitaires ou d'établissements publics ont le matériel et l'expertise adaptés.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, technique utilisée sur le terrain pour certains polluants

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

L'échantillonnage sur site pour analyse isotopique est réalisé simultanément aux prélèvements pour analyse chimique, les durées de prélèvement étant similaires. Les délais d'analyse sont de l'ordre de deux semaines. A ces durées s'ajoutent le temps de traitement des données, d'une moyenne

de deux semaines. Le délai d'interprétation peut varier selon le contexte du site d'étude et selon l'objectif de l'étude. À noter que le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses isotopiques peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE

PRÉLÈVEMENT

ANALYSE

TRAITEMENT

Délai associé



⌚ : jour / ⌚⌚ : semaine / ⌚⌚⌚ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts de l'échantillonnage sont faibles, à condition de disposer de piézomètres. Ils correspondent au coût d'un opérateur sur site. Il faut compter environ 3 000 € pour une étude isotopique simple mais ce prix peut augmenter selon le contexte et l'objectif de l'étude. Il est

à noter que le gain d'informations apporté par la CSIA lors d'une bonne coopération peut limiter l'effort financier total d'une intervention. Il est également à mettre en relation avec les enjeux associés au site étudié.

PHASE

PRÉLÈVEMENT

ANALYSE

TRAITEMENT

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ > 1 000 €

POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport ADEME - Guide Méthodologique pour l'Utilisation des Approches Isotopiques dans le Cadre de la Démonstration d'Atténuation Naturelle - Projet ATTENA – PHASE 2 - Juin 2013

[2] USEPA - A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) - EPA 600/R-08/14 - Décembre 2008

[3] Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux - état de l'art et approche critique d'application – étude Record n° 09-138/1a - Octobre 2011