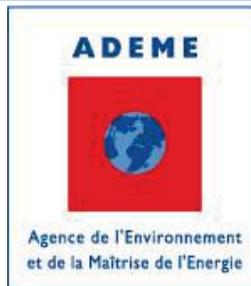


Journées techniques  
28 et 29 mai 2013

Gestion des sites et sols  
pollués



## Les substances volatiles : caractérisation, modélisation des transferts, surveillance

*Retour d'expérience des projets CITYCHLOR, FLUXOBAT et ATTENA*

# Discrimination des mécanismes d'atténuation naturelle par des outils isotopiques

Michaela BLESSING



# Analyses isotopiques de composés spécifiques

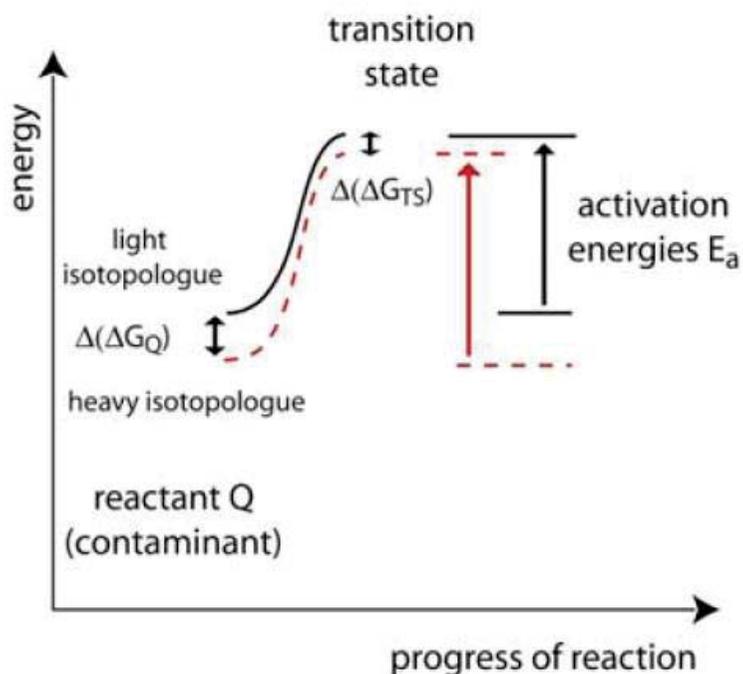
-  **caractériser les processus de l'AN**
-  **mettre en évidence la dégradation des polluants**
-  **quantifier la biodégradation *in situ***
-  **déterminer l'origine des produits organiques**



# Théorie et principe



**Isotopes légers sont plus facilement mobilisés → liaisons entre atomes légers sont plus rapidement dissociées**



*Elsner M. (2010, J. Environ. Monit.)*

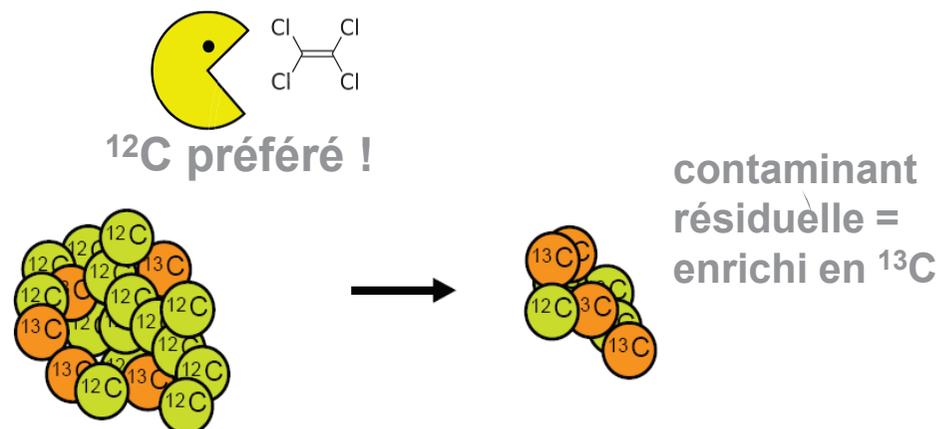


Figure 1. Principle of isotope fractionation

Processus de dégradation →  
enrichissement en isotopes lourds



# Théorie et principe



Evolution des rapports isotopique =  
fractionnement isotopique

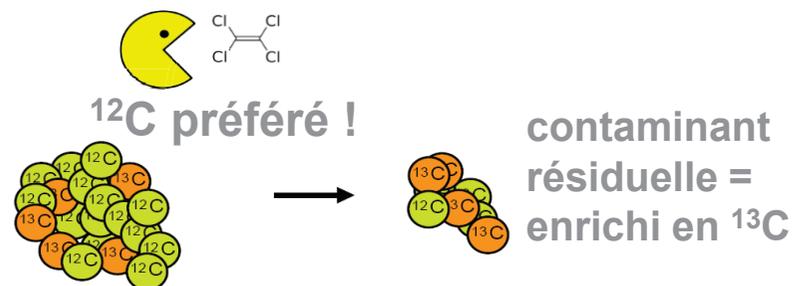
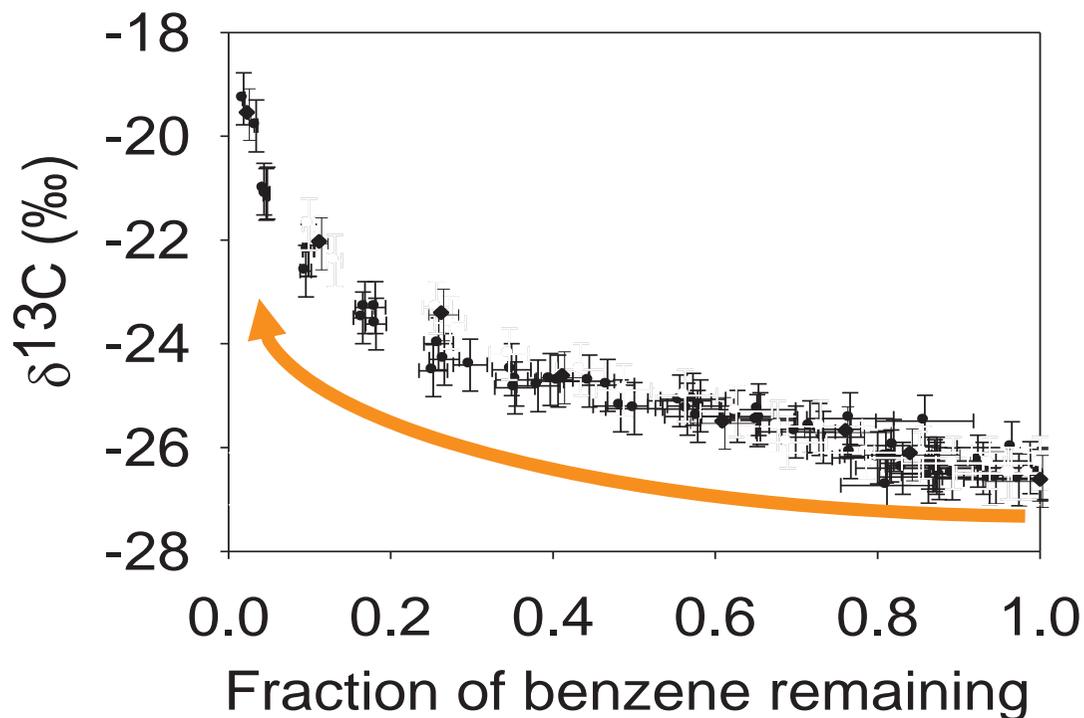


Figure 1. Principle of isotope fractionation



→ **enrichissement** en isotopes lourds dans la fraction de composé restant au cours d'une réaction de (bio)dégradation

Mancini et al. (2003, Appl. Env. Microbiol.)



# Processus de l'atténuation naturelle



## Processus de l'AN

### Diminution de concentration:

- a) Evaporation
- b) Sorption
- c) Dispersion

### Dégradation:

- d) Biotique
- e) Abiotique/chimique



Simple processus de diminution de concentration ne modifient pas les rapports isotopiques



Processus de biodégradation ou de transformation chimique d'une molécule entraînent un fractionnement isotopique (enrichissement en isotopes lourds)

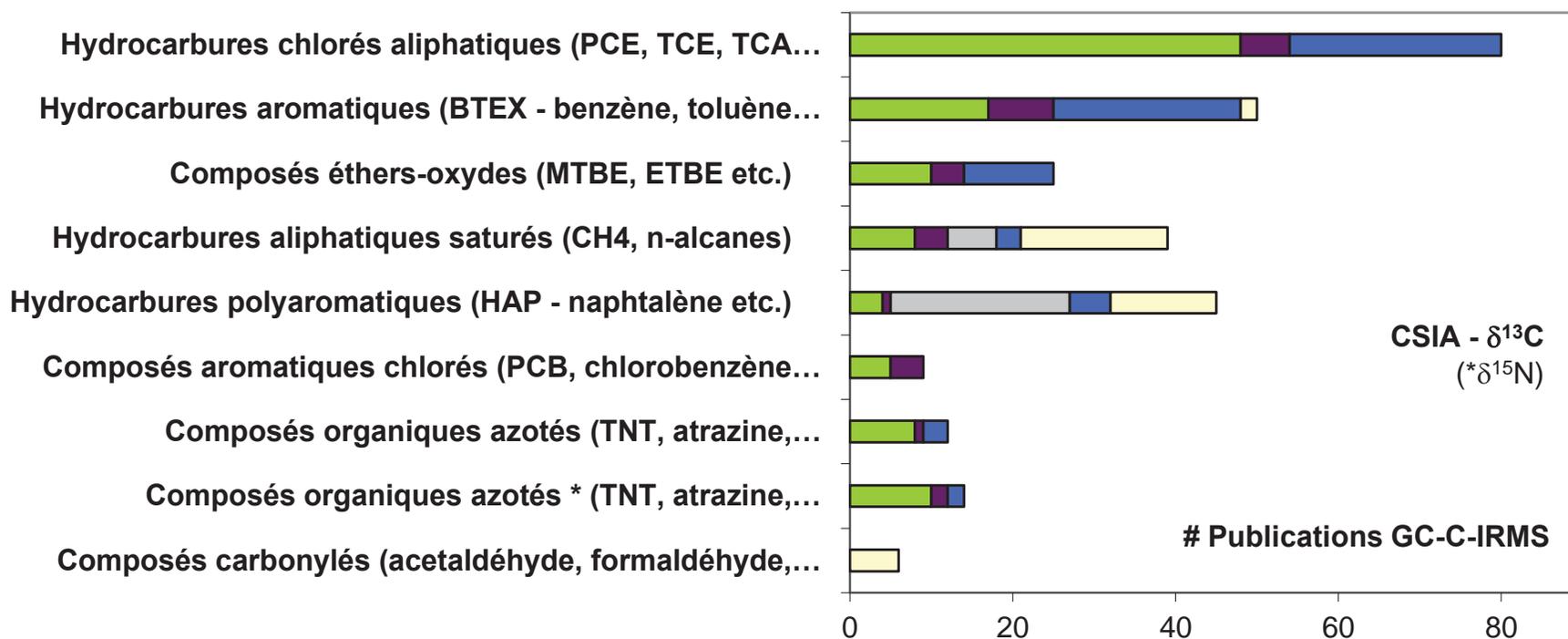


# Etat de l'art scientifique



## Publications internationales:

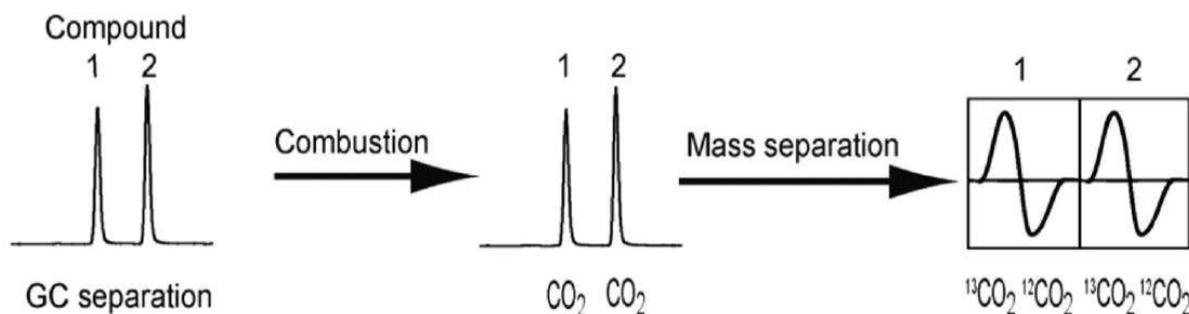
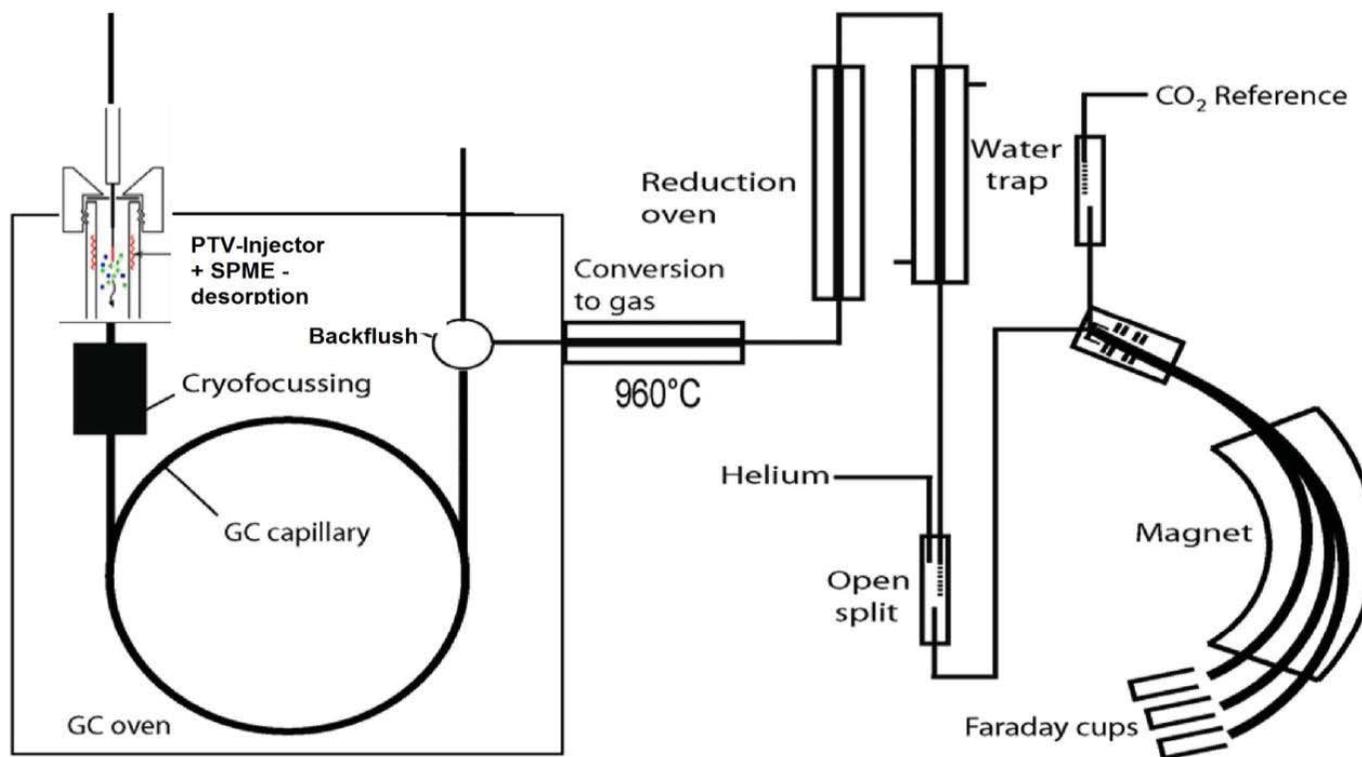
- dégradation des composés organiques en microcosmes → fractionnement isotopique (facteurs  $\epsilon$ )
- application et validation du concept sur sites contaminés



→ Étude RECORD (2011)



# Le principe analytique par couplage GC - IRMS



**Schéma analytique GC-C-IRMS d'après Würfel et al. (Anal.Chem. 2009)**

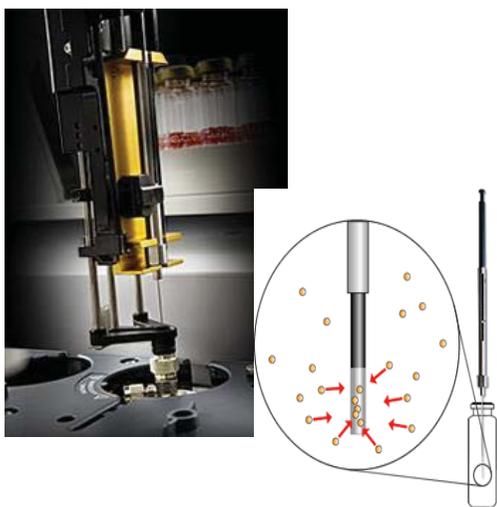
$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Sample}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]}$$

# Etat de l'art – techniques de pré-concentration

*Limite de détection des techniques d'injection diverses pour l'analyse de  $\delta^{13}\text{C}$  des COV individuels (recalculés, en  $\mu\text{g/L}$  dans l'eau)*

	split 1:50 *1	splitless *1	SPME *2	P&T *3
méthyl tert-butyl éther	1650	145	1.4	0.63
trichlorométhane	9500	800	14.8	2.3
tétrachlorométhane	14000	1100	24.3	5
trans-1,2-dichloroéthylène	4300	470	11.3	1.5
cis-1,2-dichloroéthylène	4200	415	8	1.1
trichloréthylène	5500	400	8.2	1.4
tétrachloroéthylène	6000	370	5.7	2.2
benzène	1050	90	1.9	0.3
toluène	1100	70	0.8	0.25

Solid-phase microextraction (SPME)



Purge-and-trap (P&T)



ou

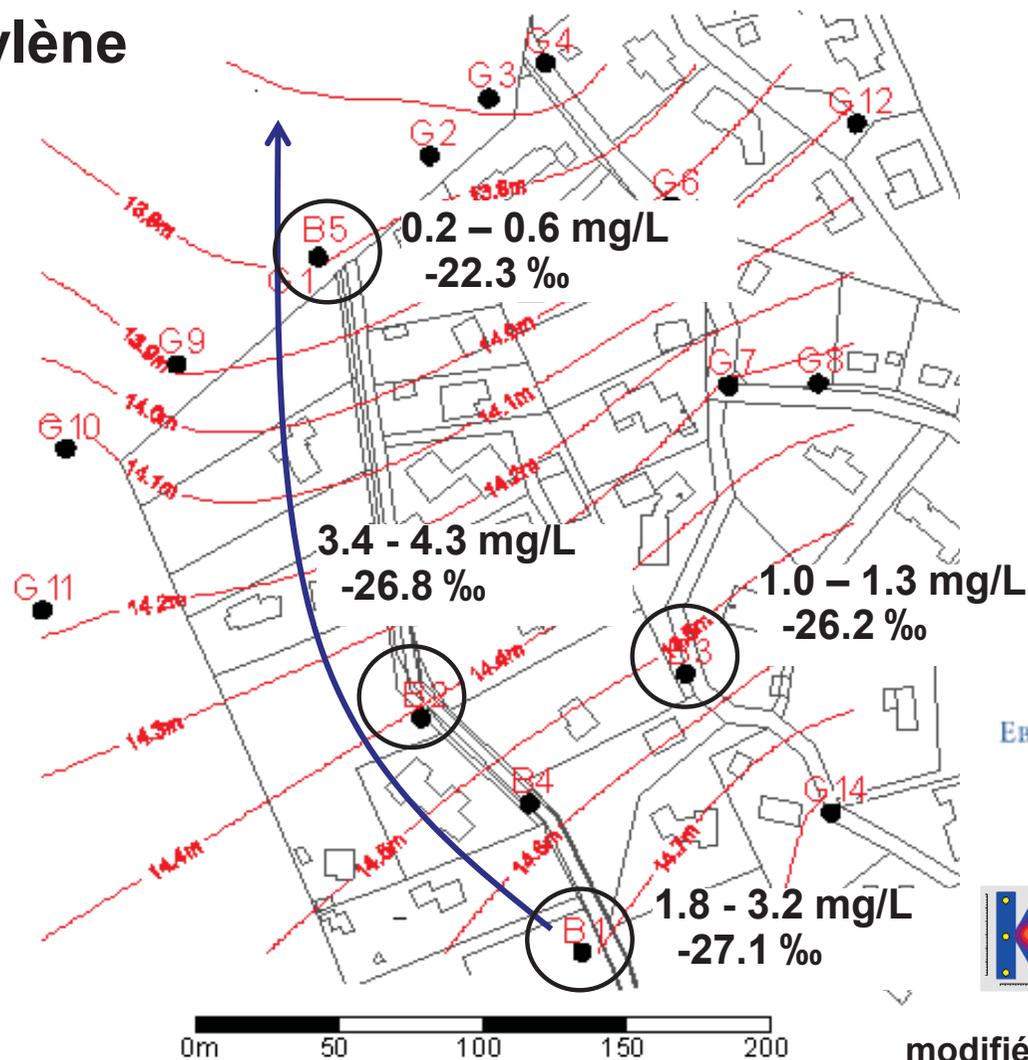
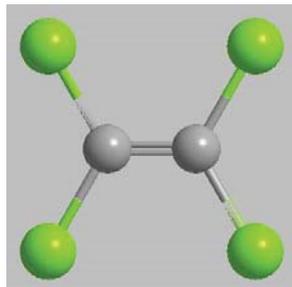
+

Systèmes analytiques: GC-C/TC-IRMS



# Retour d'expérience – exemple: solvants chlorés

## Perchloroéthylène (PCE)

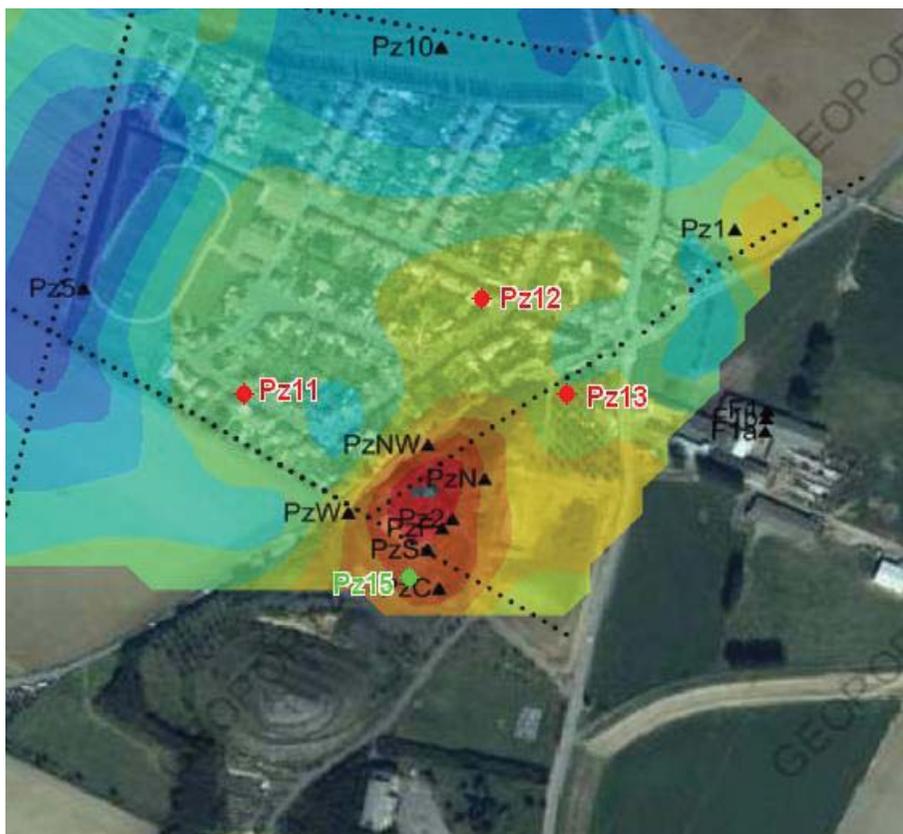


EBERHARD KARLS  
UNIVERSITÄT  
TÜBINGEN



→ Preuve qualitative d'une biodégradation

# Retour d'expérience – site 2 ATTENA



Extent of contamination plume  
(geophysical map: Gourry et al., 2012)

## Ancienne cokerie

→ goudrons d'houille

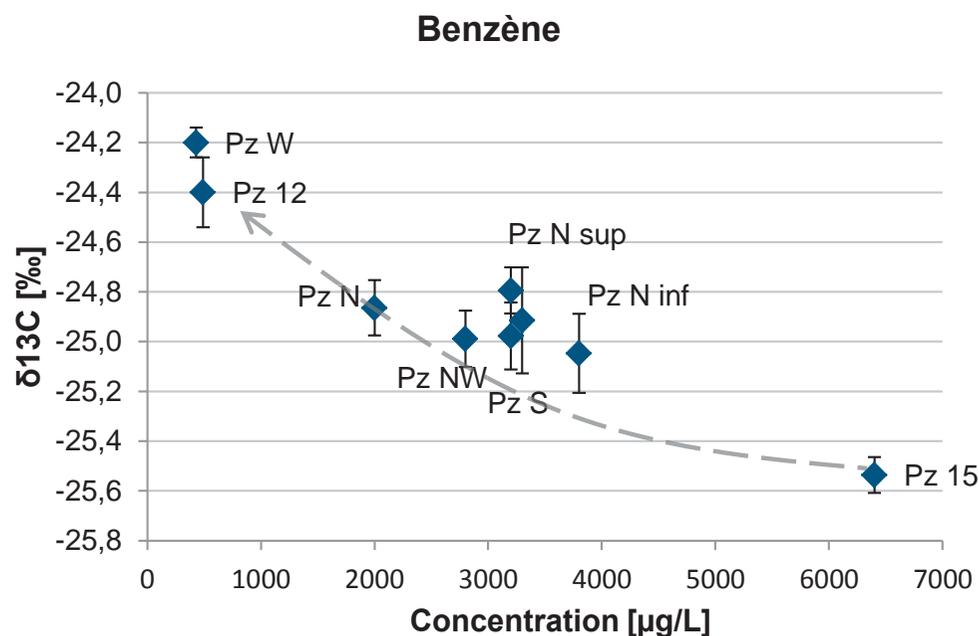
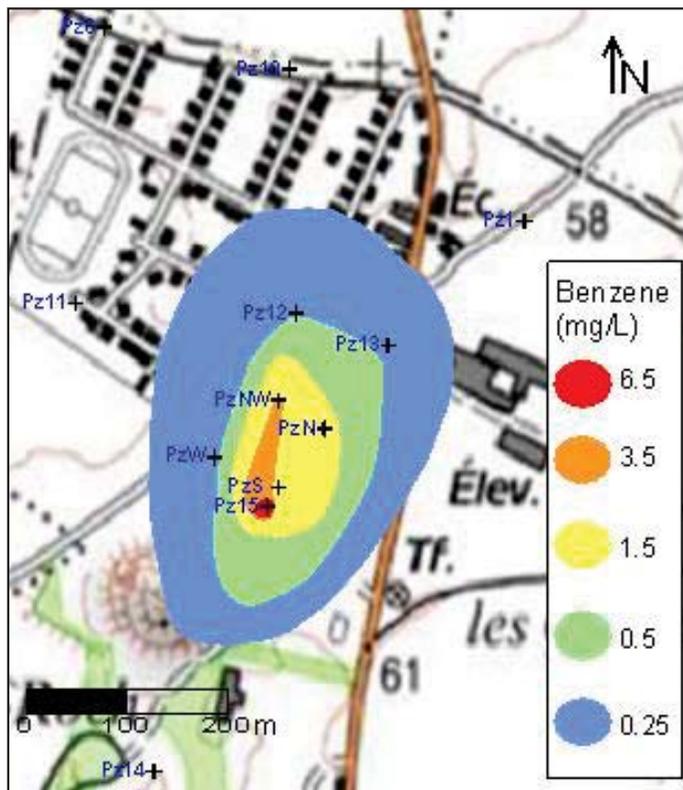
- ❖ BTEX
- ❖ PAH
- ❖ phenols
- ❖ ammonium
- ❖ ...

- suivi isotopique de composés spécifiques
- prélèvements tout au long du panache
- analyses  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$  des BTEX et du naphthalène



# Preuve qualitative de la biodégradation *in situ*

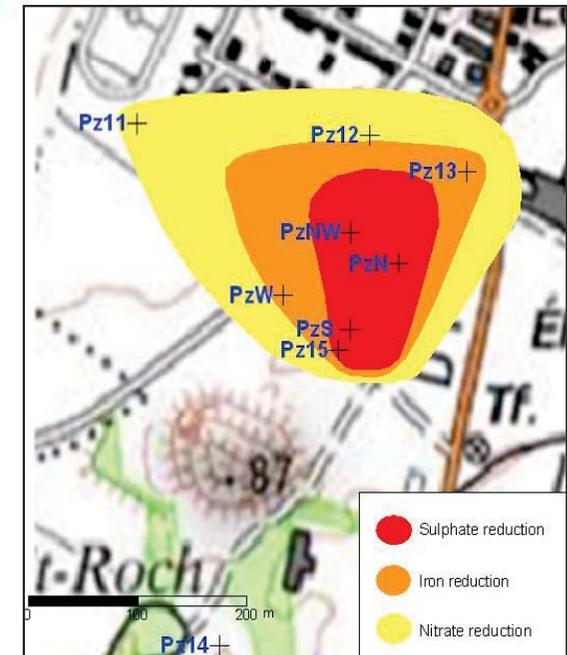
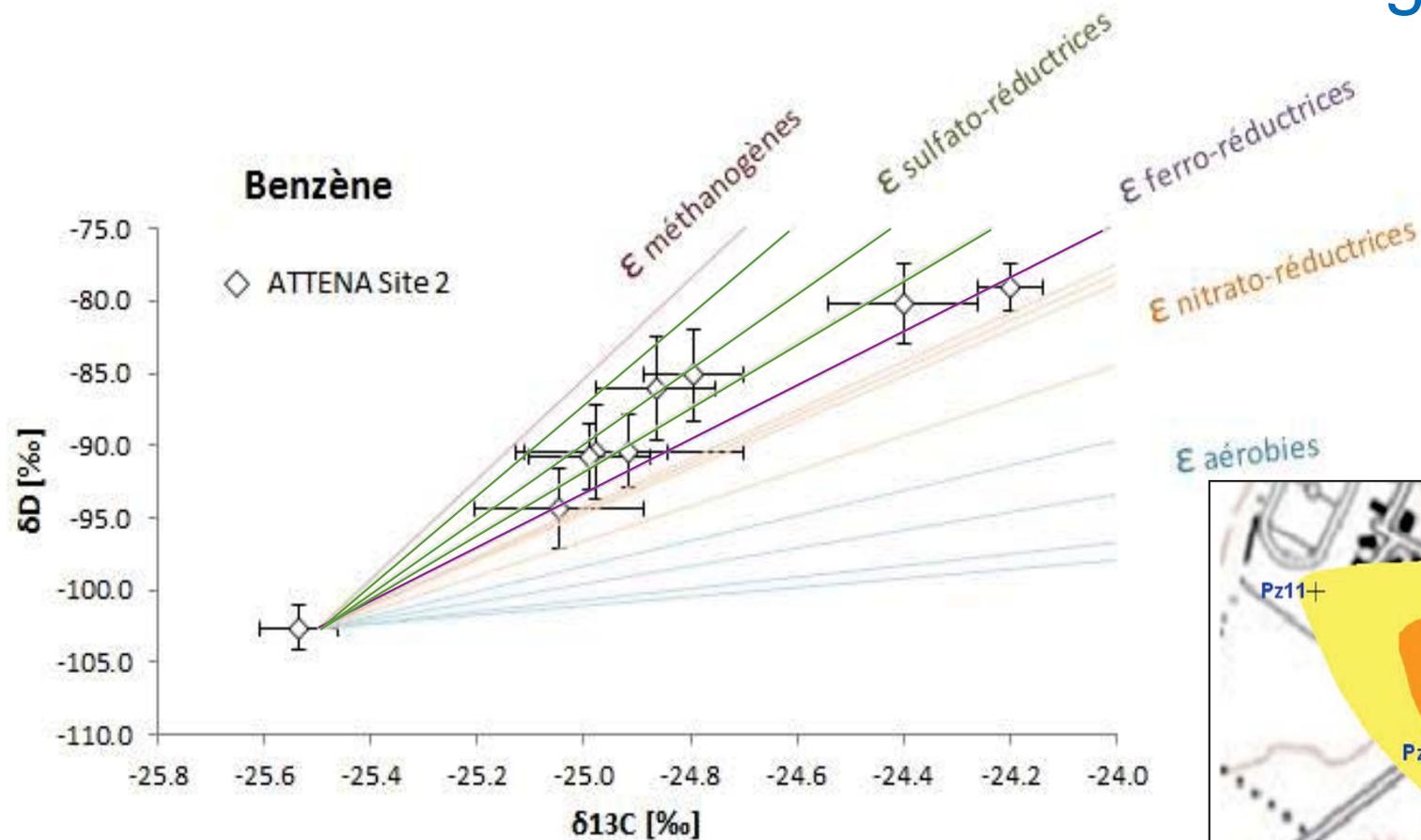
→ la diminution de concentration de benzène dans les piézomètres en aval de la source est accompagnée par un enrichissement isotopique



→ Preuve qualitative de biodégradation du benzène dans l'aquifère



# Différentiation de mécanismes de la biodégradation



reported  $\epsilon$  factors batch and microcosm studies taken from:

aerobic: *Hunkeler et al. 2001; Fischer et al. 2008*

nitrate-reducing: *Mancini et al. 2003; Mancini et al. 2008*

! iron-reducing: *Bergmann et al. 2011*

sulfate-reducing: *Mancini et al. 2003; Fischer et al. 2008+2009; Bergmann et al. 2011*

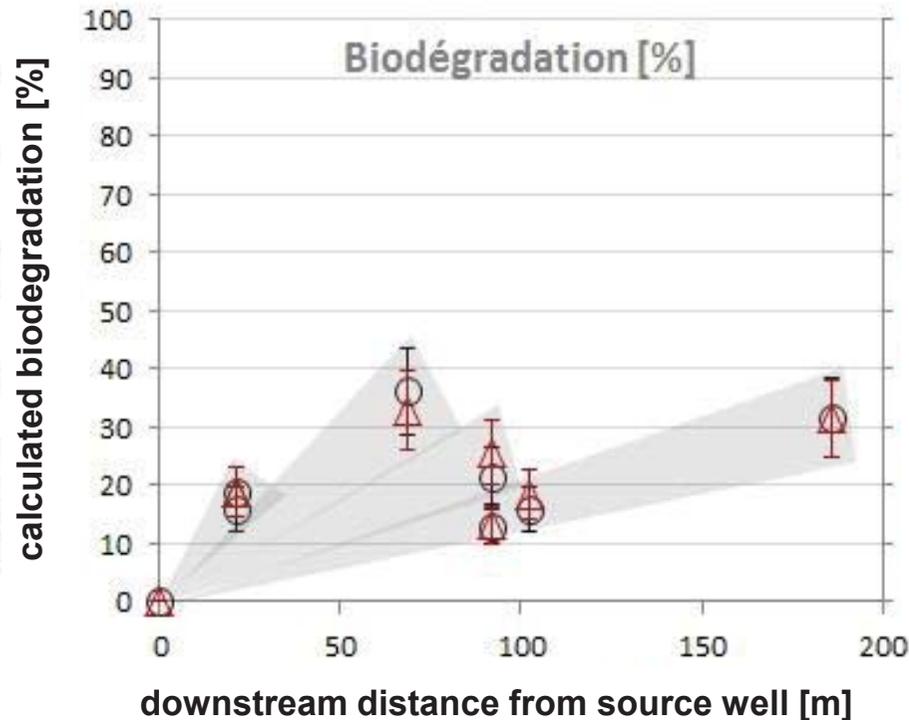
methanogenic: *Mancini et al. 2008*

# Quantification de la biodégradation sur ce site

→ B [%] calculé à l'aide de l'équation de Rayleigh

$$(\alpha-1) \ln f = \ln \left( \frac{R_{\text{downstream}}}{1000+1} / \frac{R_{\text{source}}}{1000+1} \right)$$

$$B \text{ [%]} = (1 - f) * 100$$



**Facteurs de fractionnement benzène**

$\epsilon_{\text{carbone}}$ : -2.5 ‰ (max) and -3.6‰ (min)

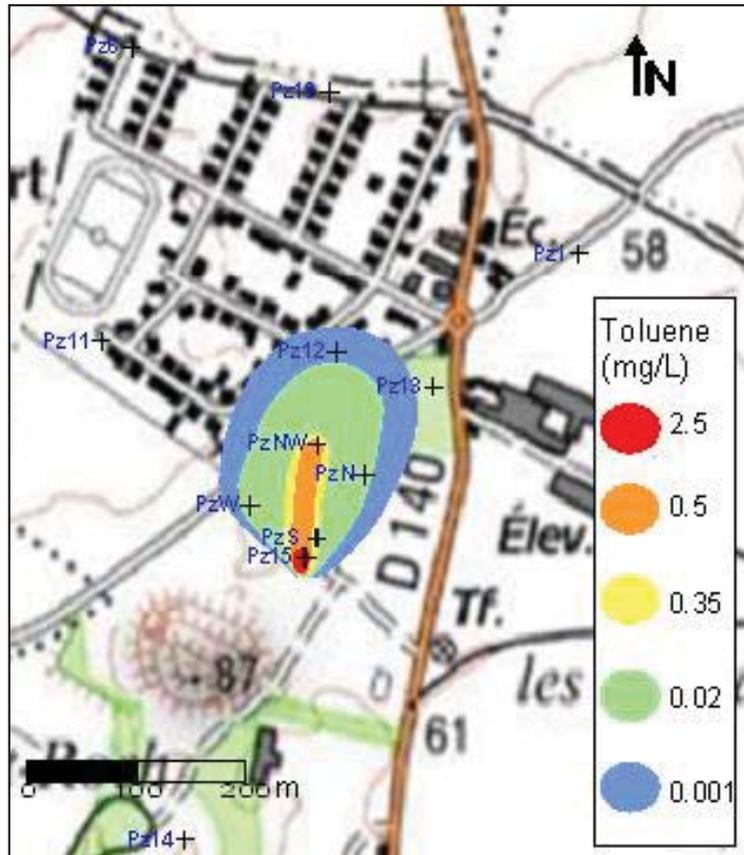
$\epsilon_{\text{hydrogène}}$ : -55 ‰ (max) and -79‰ (min)

valeurs reportées par Mancini et al. (2003), Fischer et al. (2009), Bergmann et al. (2011) sous conditions sulfato- et ferro-réductrice

- calculé sur la base de fract. isot. du carbone
- △ calculé sur la base du fract. isot. de l'hydrogène



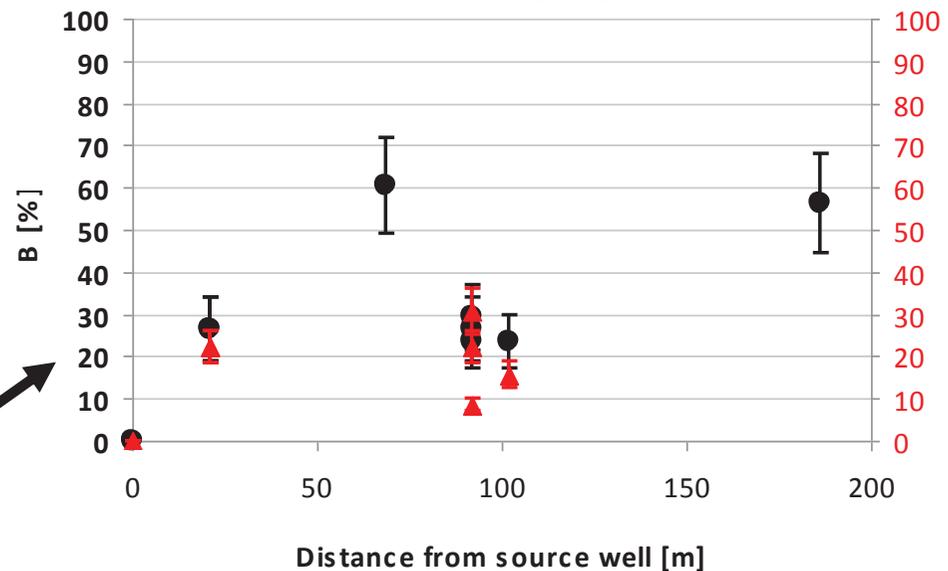
# Biodégradation du toluène – estimation quantitative



$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta\text{D}$ [‰]
-24.4	-135
-23.8	-125
-23.6	-113
-22.3	-

La dégradation du toluène en condition anaérobie induit un fractionnement isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$ )

**B [%] Toluène**

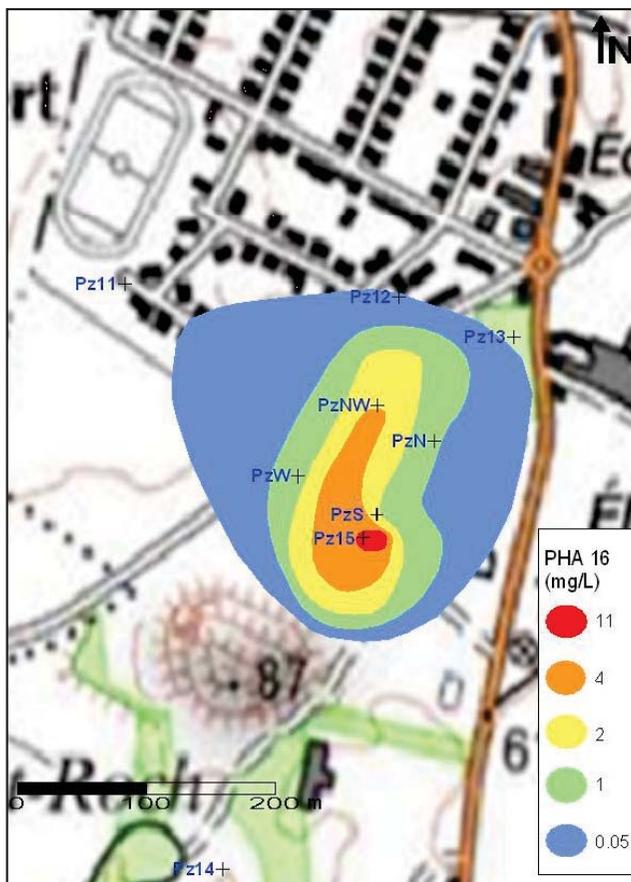


$\epsilon_{\text{carbone}}$ : -2.0‰ (max) and -3.8‰ (min)  
 $\epsilon_{\text{hydrogène}}$ : -58‰ (max) and -87‰ (min)  
 reporté par Vogt et al. (2008)

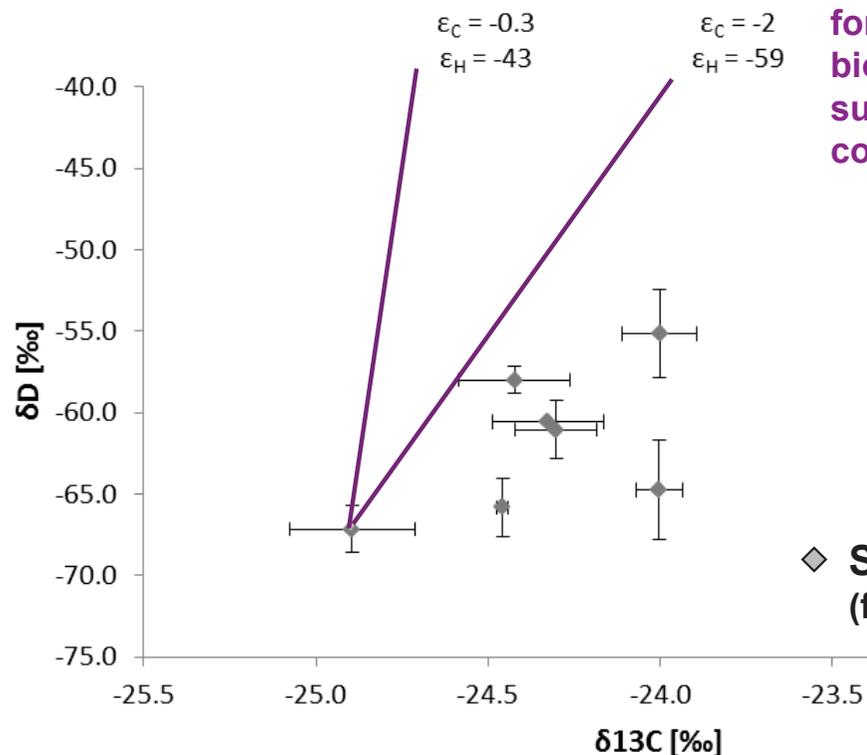


- calculé sur la base de fract. isot. du carbone
- ▲ calculé sur la base du fract. isot. de l'hydrogène

# Biodégradation du naphthalène - qualitative



## Naphtalène



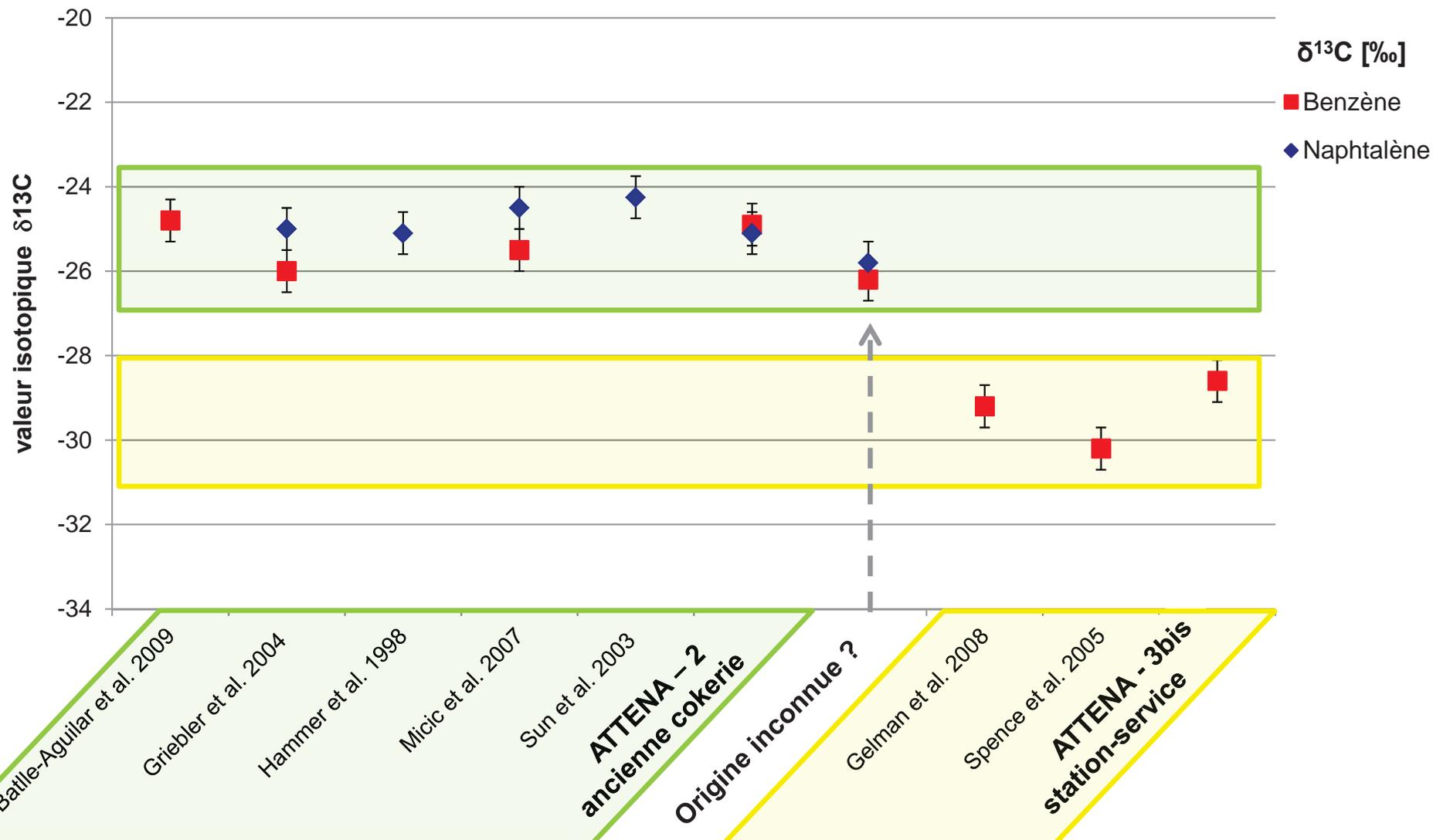
$\epsilon$ -factors reported by Bergmann et al. (2011) for naphthalene biodegradation under sulfate-reducing conditions

→ Preuve qualitative de biodégradation du naphthalène dans l'aquifère

→ Absence des valeurs  $\epsilon$  appropriées à ce site ne permet pas l'estimation de B [%]



# Signatures isotopiques → origine des polluants?



Signatures des sources à partir du charbon



Signatures des sources à partir du pétrole



Objectif	Avantages	Inconvénients
 Mise en évidence d'une dégradation	Preuve rapide et indépendante (p.ex. en absence de métabolites) de la biodégradation des polluants <i>in situ</i>	Répartition des piézomètres adaptée à la situation ? Concentrations trop faibles; fractionnement isotopique significatif peut être limité par le nombre en carbone (<11)
 Quantification de la dégradation	Identification de la voie de dégradation ( $\delta^{13}\text{C}$ <u>et</u> $\delta\text{D}$ ), et estimation du taux de dégradation B [%] par le modèle de Rayleigh	Nécessite la connaissance de valeur $\epsilon$ adaptée au site, un nombre adéquate et bon positionnement de piézomètres tout au long de panache
 Différencier sources / l'origine d'une contamination	Rapports isotopiques peuvent permettre de différencier entre des sources ou d'identifier l'origine d'une contamination	Connaissance approfondie du site contaminé, répartition des piézomètres par rapport aux zones sources doit être optimale

# Remerciements



## Comité Scientifique :

-  Peter Werner (TU Dresden)
-  Gerhard Schäfer (ULP Strasbourg)
-  Patrick Höhener (Aix-Marseille Université)

## Consortium :



**Pour plus d'informations**

**contact:**  
**m.blessing@brgm.fr**

