FICHES SITES ET SOLS POLLUÉS
TECHNIQUES INNOVANTES

Un outil d'aide à la décision dans le choix des techniques de caractérisation et de suivi de dépollution dans le domaine de sites et sols pollués

MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE
Liberté
Égalité
Fraternité

INERIS

ADEME
AGENCE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE

Géosciences pour une Terre durable
brgm

FICHES SITES ET SOLS POLLUÉS
TECHNIQUES INNOVANTES

Le projet Fiches Techniques Innovantes a été initié en 2019 par le BRGM pour le Ministère en charge de l'environnement pour faire connaitre aux acteurs du domaine des sites pollués des techniques innovantes et en développer l'usage. Les fiches ont été réalisées à partir d'une collaboration étroite entre les experts du BRGM, de l'Ineris et de l'ADEME.

Ces techniques innovantes utilisables pour le diagnostic des sites et/ou le suivi de travaux de dépollution sont présentées sous forme de fiches. Cela concerne les techniques issues de la recherche encore peu connues et peu utilisées par les acteurs du domaine des SSP.

Le rôle des fiches produites est de promouvoir le déploiement de ces techniques innovantes dans le domaine des sites et sols pollués en apportant des informations opérationnelles à un large public (donneurs d'ordre, exploitants, administrations et prestataires). Les informations fournies apportent une aide dans le choix et la justification des différentes techniques selon le contexte rencontré.

Ces fiches constituent un point d'entrée en référençant pour chaque technique les différents documents existants (fiches outils, guides détaillés, référentiels qualité, normes, projets phares) et proposent des informations techniques opérationnelles (méthodologie, matériel nécessaire, contexte d'utilisation, pollution concernée, avantages/inconvénients, degré de maturité).

VOUS ÊTES UN UTILISATEUR POTENTIEL ET VOUS SOUHAITEZ CONNAITRE LES TECHNIQUES APPLICABLES SUR VOTRE SITE D'ÉTUDE ?

1. Choisissez la fiche étape qui vous correspond selon la problématique de votre site d'étude : Diagnostic, Dépollution ou Suivi. Ces fiches vous récapitulent les questions à se poser pour mener à bien votre projet et les techniques actuellement disponibles qui permettent d'y répondre.
2. Parcourez les fiches présentant les techniques qui vous intéressent pour choisir la plus adaptée à votre site. Ces fiches détaillent chaque technique innovante avec le contexte d'utilisation, la méthodologie à suivre, les avantages et les limitations des méthodes et vous donnent les clés pour en savoir plus.
3. Lancez-vous !

DIAGNOSTIC

DESCRIPTION DE L'ÉTAPE « DIAGNOSTIC »

Le diagnostic informe sur l'état des milieux et sur les enjeux associés avec l'objectif de pouvoir définir une stratégie de gestion propre au site et aux milieux environnants. Le diagnostic repose sur une série d'investigations progressives et itératives qui sont plus ou moins poussées selon les enjeux associés au site et à son environnement. Il aboutit à la construction ou à la consolidation du schéma conceptuel du site au fur et à mesure de l'acquisition, de l'organisation et de l'interprétation des données spécifiques au site et représentatives du contexte local.

Le diagnostic permet de caractériser les milieux étudiés (sol, eau, air, denrées alimentaires, ...) qui peuvent constituer une source de pollution, être des milieux de transfert (selon le contexte environnemental) et/ou des milieux d'exposition (selon l'usage de ces milieux). ***Une source de pollution est la zone du sol ou sous-sol qui renferme des substances polluantes intrinsèquement dangereuses qui sont émises vers des milieux de transfert et/ou d'exposition.***

Une fois les milieux caractérisés, le diagnostic évalue l'impact d'une pollution au regard du référentiel retenu pour chaque milieu (valeurs réglementaires, environnement local témoin…) et des risques pour la santé et l'environnement. ***L'impact est la conséquence de l'émission de substances par une source de pollution dans les différents milieux que sont le sol, l'eau, l'air ou les aliments***. Un impact est identifié lorsqu'il remet en cause l'usage d'un milieu ou qu'une dégradation de la qualité du milieu est constatée. L'évaluation de l'impact intègre l'identification des processus biologiques en jeu dans la mobilité des polluants ou leur biodisponibilité.

Lors de chantiers en vue d'une renaturation ou d'une gestion écologique, c'est l'état global du site qui est défini à partir d'indicateurs qui informent sur la dégradation du milieu.

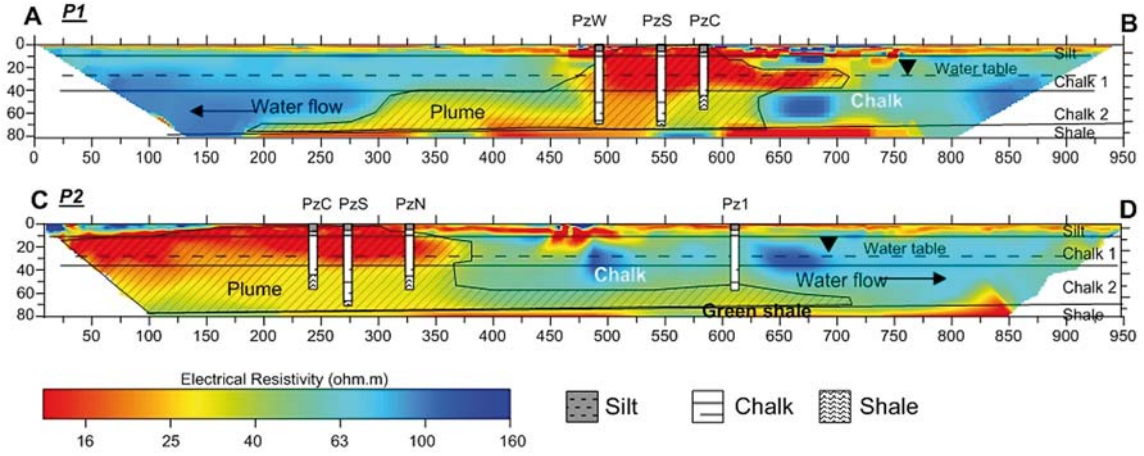
Ce chapitre présente différents outils qui méritent d'être connus et qui permettent de préciser le contexte environnemental (géologie, hydrogéologie), de rechercher l'origine d'une source de pollution ou de caractériser ces sources de pollution et leur extension ou enfin d'évaluer l'impact d'une pollution sur les milieux.

TECHNIQUES UTILISABLES ET RÉPONSES APPORTÉES PAR L'ÉTAPE « DIAGNOSTIC »

LE DIAGNOSTIC PERMET DE PRÉCISER LE CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL :

Quelle est la géologie et l'hydrogéologie locale ?

- Les **méthodes géophysiques** permettent de décrire le sol (géologie et hydrogéologie locale) à partir des variations de propriétés physiques entre les couches géologiques, sous réserve d'avoir un contraste suffisant entre ces couches. Les investigations sont non-intrusives et leur rendement est optimal sur de grandes surfaces. Dans ce contexte, les méthodes géophysiques sont indirectes, elles caractérisent le milieu et pas la pollution.



© V. Naudet et al., 2012

Tomographie de résistivité électrique 3D pour localiser une contamination par des DNAPL autour d'un lotissement - V. Naudet et al., 2012.

Quels sont les microorganismes présents dans le sol et le sous-sol ?

- Les **techniques de biologie moléculaire** permettent de connaitre les populations de microorganismes présentes à partir de l'extraction et de l'analyse des composants moléculaires d'une cellule (ADN, ARN, protéines). Elles étudient des échantillons de sol, d'eau, d'air ou de déchets prélevés sur site. Les résultats interprétés fournissent des informations sur la diversité et l'abondance des microorganismes qui ne sont pas étudiés avec les techniques de microbiologie classique car difficilement isolables pour être cultivés.

LE DIAGNOSTIC PERMET ÉGALEMENT DE CARACTÉRISER LA POLLUTION :

Quel est le type et l'état du polluant ?

- Les **outils isotopiques** mettent en évidence et estiment les phénomènes de dégradation des polluants. Ils déterminent à partir d'un prélèvement de sol, d'eau ou d'air les rapports entre les différents isotopes des composés organiques ou des éléments trace métalliques. Ils permettent également de distinguer différents phénomènes (dilution, volatilisation, disperion, transformation abiotique ou biodégradation). Ces outils complètent les analyses chimiques classiques en donnant des informations supplémentaires sur le polluant et son état.

- Les **techniques de biologie moléculaire** permettent de déterminer les processus de biodégradation de la pollution lorsqu'elles mettent en évidence une activité spécifique de biodégradation par des microorganismes. Les investigations sont réalisées à partir d'échantillons de sol ou d'eau prélevés sur site sur lesquels sont réalisés l'extraction et l'analyse des composants moléculaires d'une cellule (ADN, ARN ou protéines). Les résultats interprétés fournissent des informations sur l'activité des microorganismes responsable de la biodégradation du polluant.

- La **spéciation** caractérise le polluant en distinguant les différentes formes de liaison d'un élément avec son environnement. Cette technique, complémentaire aux analyses chimiques classiques, informe sur le potentiel de mobilité et d'interaction du polluant avec les organismes du milieu.

Quelle est l'extension et la répartition de la pollution ?

- Les **techniques géophysiques** permettent de déterminer l'extension latérale et verticale des polluants dans le sol et dans la nappe à partir des variations de propriétés physiques, sous réserve d'avoir un contraste suffisant entre entre la pollution et l'encaissant. Les investigations physiques classiques complètent les informations fournies par la géophysique avec l'échantillonnage des milieux considérés.

- Les **bio-tests** ou **bio-essais** dits de court-terme permettent d'identifier sur une grande surface les zones qui méritent le plus d'attention pour le diagnostic. Ces techniques de laboratoire standardisées exposent des organismes à des sols ou eaux prélevés sur site. La différence de réactions des organismes selon les zones prélevées aide au choix d'implantation de forages pour des analyses chimiques classiques.

- Le **phytoscreening** détermine l'extension de la pollution dans le sol et dans la nappe à partir d'échantillons de bois prélevés sur des arbres ou arbustes. Les investigations sont rapides, peu coûteuses et non-invasives. Les résultats donnent une mesure semi-quantitative de la pollution. Cette technique est un outil d'aide dans le choix d'implantation de forages et piézomètres.

- Les **outils géostatistiques** sont un outil d'interprétation rapide et poussé de premiers résultats obtenus par une ou plusieurs techniques. Ils permettent de produire des cartes d'incertitudes sur la connaissance d'un paramètre physique étudié dans le sol ou dans la nappe et ainsi aider dans le choix d'implantation de forages ou piézomètres complémentaires. Le paramètre physique étudié peut être une concentration en polluant, une donnée géologique ou encore un sens d'écoulement. Les données d'entrées peuvent être ponctuelles (résultats d'analyses) ou bi voire tridimensionnelles (résultats d'investigations géophysiques).

Quelle est l'origine de la pollution ?

- La **dendrochimie** apporte des informations sur l'historique de la pollution à partir de carottes de bois prélevées sur des arbres. Les investigations sont rapides, peu invasives et donnent une mesure semi-quantitative de la pollution. Cette technique complète les techniques chimiques classiques en analysant des marqueurs chimiques de certains polluants dans les cernes du bois pour dater des pics de pollution.

- Les **outils isotopiques** permettent d'identifier la source de polluants dans les sols ou les eaux souterraines. Ils discriminent les différentes sources de pollution présentant des rapports isotopiques différents. Ces outils interviennent en complément des analyses chimiques en forensie.

- Les **techniques géophysiques** permettent d'identifier, à partir des variations de propriétés physiques et sous réserve d'avoir un contraste suffisant entre la cible et son encaissant, des objets enfouis (cuves, réseaux, déchets) qui peuvent être à l'origine de source de pollution. Les investigations sont non-intrusives et leur rendement est optimal sur de grandes surfaces.

LE DIAGNOSTIC PERMET ENFIN DE DÉTERMINER L'IMPACT DE LA POLLUTION SUR LES MILIEUX :

Quelle est la biodisponibilité des polluants et les transferts potentiels ?

- Les **bio-indicateurs** sont des outils de terrain qui visent à évaluer la biodisponibilité et l'accumulation des polluants du sol dans les organismes vivants. La mesure de ces bio-indicateurs est basée sur le prélèvement d'organismes vivants ou sur l'introduction d'organismes d'élevage sur site. Les résultats des investigations renseignent sur l'état et le fonctionnement du sol en place ainsi que sur les risques de transfert des contaminants vers l'écosystème.

- La **bioaccessibilité orale** est une méthode de mesure en laboratoire de la biodisponibilité des polluants pour l'homme. Elle permet de quantifier la fraction de polluant réellement assimilée par l'organisme. L'évaluation des risques est ainsi plus précise et permet une optimisation de la gestion des sites. Un test simplifié de bioaccessibilité orale permet une démarche exploratoire et un tri des échantillons de sol à moindre coût avant de valider l'analyse par une méthode plus représentative mais plus longue et plus couteuse.

- Les **outils isotopiques** sont un indicateur pour la biodisponibilité. Ils étudient à travers un prélèvement de sol, d'eau ou d'air le phénomène de dégradation des polluants par les microorganismes. Ces outils interviennent en complément des analyses chimiques et donnent une information sur l'état de dégradation des polluants.

- La **spéciation** caractérise le polluant en distinguant les différentes formes de liaison d'un élément avec son environnement. Cette technique, complémentaire aux analyses chimiques classiques, informe sur le potentiel de mobilité et d'interaction du polluant avec les organismes du milieu.

Quelle est la toxicité des polluants ?

- Les **bio-tests ou bio-essais** permettent de quantifier les effets toxicologiques d'une pollution sur les organismes. Ces essais en laboratoire sont standardisés et peuvent être qualitatifs ou quantitatifs.

- Les **bio-indicateurs** évaluent les effets de la pollution sur un organisme vivant sur le site. La mesure de ces bio-indicateurs est basée sur le prélèvement d'organismes vivants ou à l'introduction d'organismes d'élevage sur site. Les résultats des investigations renseignent sur l'état et le fonctionnement du sol en place.

- La **spéciation** permet la distinction entre les différentes formes de liaison d'un élément avec son environnement. Cette technique donne une information complémentaire aux analyses chimiques sur la toxicité du polluant.

- Les **techniques de biologie moléculaire** permettent de connaitre les populations de microorganismes naturellement présentes. La diversité et l'abondance des microorganismes fournit ainsi des informations sur l'état des milieux. Les prélèvements sur site de sol, d'eau, d'air ou de déchets sont complémentaires aux prélèvements pour analyse microbiologique classique.

Les bio-indicateurs évaluent la biodisponibilité et l'accumulation des polluants du sol dans les organismes vivants.

	Milieu concerné			Investigations				Réponse aux problématiques		
	Sol	Eau	Air	Ponctuelles	Surfaciques	Intrusives	Non-intrusives	Caractérisation du contexte environnemental	Caractérisation de la pollution	Impact de la pollution sur les milieux
Techniques Innovantes										
Outils géophysiques	✓	✓			✓		✓	✓	✓	
Outils de biologie moléculaire	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	✓
Outils isotopiques	✓	✓	✓	✓		✓			✓	✓
Bio-indicateurs	✓	✓		✓		✓				✓
Bioaccessibilité orale	✓			✓			✓			✓
Biotests, bio-essais	✓	✓		✓			✓			✓
Dendrochimie	✓	✓		✓			✓		✓	
Phytoscreening	✓	✓		✓			✓		✓	✓
Spéciation	✓	✓		✓		✓			✓	✓
Outils géostatistiques	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	

DÉPOLLUTION

DESCRIPTION DE L'ÉTAPE « DÉPOLLUTION »

L'étude des différents scénarios de gestion d'une pollution est réalisée dans le cadre du plan de gestion (PG). Ce document définit une ou plusieurs stratégies de réhabilitation à appliquer, adaptées aux spécificités de la pollution et du site comme la localisation, la forme chimique et la distribution des polluants ou les contraintes techniques et économiques. Ces scénarios de gestion peuvent intégrer plusieurs actions : une dépollution, la mise en place de mesures constructives ou de restrictions d'usage des milieux, ou encore l'adaptation d'un projet d'aménagement. Ces scénarios de gestion sont comparés dans un Bilan Coût-Avantage sur la base de critères techniques, sanitaires, environnementaux, économiques ou socio-politiques.

À l'interface entre le plan de gestion et les travaux, le Plan de Conception des Travaux (PCT) permet de valider techniquement le ou les scénarios retenus pour traiter les sources de pollution ou à défaut pour désactiver les voies de transfert. Cette phase repose sur la mise en œuvre d'essais de faisabilité des techniques de dépollution envisagées. Cela se traduit par des essais en laboratoire ou des essais de terrain.
Une fois le scénario de gestion choisi et mis en œuvre, une surveillance permet d'évaluer l'efficacité des mesures de gestion.

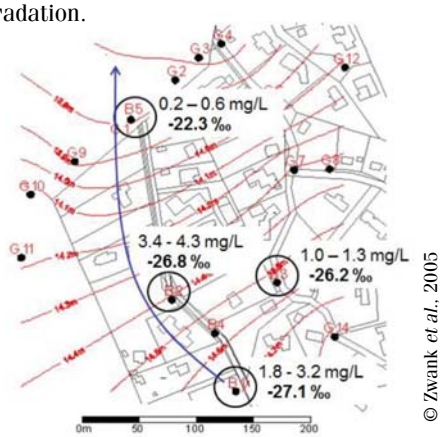
Ce chapitre présente différents outils permettant d'orienter le choix de la technique de dépollution lors de l'élaboration du plan de gestion ou du plan de conception des travaux ou de suivre les opérations de dépollution.

TECHNIQUES UTILISABLES ET RÉPONSES APPORTÉES LORS DE L'ÉTAPE « DÉPOLLUTION »

DES TECHNIQUES INNOVANTES PERMETTENT DE COMPLÉTER LA CONNAISSANCE DU SITE ET DE LA POLLUTION EN VUE D'ORIENTER LE CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DÉPOLLUTION

Y-a-t'il un potentiel naturel de dépollution ?

- Les **méthodes de biologie moléculaire** permettent d'identifier et quantifier la présence et l'activité de microorganismes impliqués dans des processus de biodégradation, sous réserve de connaitre ces processus. Les investigations sont réalisées à partir d'échantillons de sol ou d'eau prélevés sur site sur lesquels sont réalisés l'extraction et l'analyse des composants moléculaires d'une cellule (ADN, ARN ou protéines). Les résultats interprétés donnent une information complémentaire aux analyses chimiques en permettant d'adapter la technique de dépollution au processus réel de biodégradation.



© Zwank *et al.*, 2005

Les outils isotopiques orientent les techniques de dépollution en informant sur le processus de dégradation du polluant.

- Les **phytotechnologies** étudient la possibilité de phytomanagement par les plantes en place ou par des plantes d'apport. Le phytomanagement peut consister à stabiliser le sol pour éviter l'envol de poussières ou l'érosion hydrique (phytostabilisation), à extraire le polluant pour le réutiliser (phytoextraction et phytomining) ou à limiter le transfert des polluants vers les plantes pour produire de la biomasse à vocation non-alimentaire sur des sols pollués. Ces phytotechnologies sont basées sur la phytodisponibilité de la pollution c'est-à-dire le transfert effectif des polluants vers les végétaux. Les résultats d'analyses réalisées sur des feuilles prélevées sur site estiment l'accumulation des polluants dans les plantes. Ces techniques rapides, peu coûteuses et non-intrusives permettent d'évaluer la possibilité et l'efficacité d'un phytomanagement (par phytoextraction ou à l'inverse par phytostabilisation).

- Les **outils isotopiques** étudient les phénomènes de dégradation des polluants. Ils déterminent à partir d'un prélèvement de sol, d'eau ou d'air les rapports entre les différents isotopes des composés organiques ou des éléments trace métalliques ce qui permet de distinguer et de quantifier les différents processus (diffusion, adsorption ou dégradation). Ces outils complètent les analyses chimiques classiques en donnant des informations supplémentaires sur le potentiel naturel de remédiation.

Les essais de faisabilité des techniques sélectionnées sont-ils satisfaisants ?

- Les **techniques de biologie moléculaire** permettent de quantifier l'activité des microorganismes impliqués dans des processus de biodégradation, lors d'essais de faisabilité. Les résultats interprétés donnent une information complémentaire aux analyses chimiques qui informent sur les concentrations en polluants et en métabolites. Ces méthodes permettent d'adapter la technique de dépollution au processus réel de biodégradation et de valider la faisabilité de la technique choisie.

- Les **outils isotopiques** étudient à travers un prélèvement de sol, d'eau ou d'air le phénomène de dégradation des polluants. Ils interviennent en complément des analyses chimiques et donnent une information sur l'état de dégradation des polluants ce qui permet d'améliorer la connaissance sur le processus de dégradation et d'adapter voire valider la technique de dépollution.

DES TECHNIQUES INNOVANTES PERMETTENT ÉGALEMENT DE SUIVRE LE TRAITEMENT DE DÉPOLLUTION.

Comment suivre les opérations de dépollution ?

- Les **techniques de biologie moléculaire** quantifient l'activité des microorganismes impliqués, sous réserve de connaitre ces processus. Les résultats interprétés donnent une information complémentaire aux analyses chimiques en permettant de suivre l'activité de biodégradation. Il est ainsi possible de connaitre la surface concernée par les opérations de dépollution mais également de surveiller les métabolismes en place.

- Certaines **méthodes géophysiques** permettent de suivre l'extension et les concentrations des polluants du panache de pollution à travers l'évolution de paramètres physiques. Ces techniques sont utilisables à condition d'avoir un contraste suffisant et de connaitre les processus de dégradation impliqués et leur influence sur le milieu. Les investigations sont non-intrusives et il est possible de réaliser le suivi à distance. L'information fournie est continue spatialement et semi-quantitative. Elle est à coupler avec des analyses chimiques des eaux du panache qui donnent des informations ponctuelles et quantitatives.

- Les **outils isotopiques** mettent en évidence et quantifient les phénomènes de dégradation des polluants. Il est ainsi possible de connaitre la surface concernée par les opérations de dépollution et les taux de dégradation.

	Milieu concerné			Investigations				Réponse aux problématiques	
	Sol	Eau	Air	Ponctuelles	Surfaciques	Intrusives	Non-intrusives	Connaissance du site et de la pollution	Suivi du traitement de dépollution
Techniques Innovantes									
Outils géophysiques	✓	✓			✓		✓		✓
Outils de biologie moléculaire	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓
Phytotechnologies	✓			✓			✓	✓	
Outils isotopiques	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓

SUIVI

DESCRIPTION DE L'ÉTAPE « SUIVI »

Les deux démarches nationales de gestion (Interprétation de l'Etat des Milieux ou Plan de Gestion) peuvent conduire à mettre en œuvre une surveillance environnementale (SUIVI selon la norme NF X 31-620-2) par la réalisation de prélèvements, mesures, observations et/ou analyses des milieux.

Cette surveillance intègre une analyse globale de la situation permettant de mettre en évidence un éventuel impact ou une évolution non attendue d'une pollution préalablement identifiée et en cours de gestion depuis la précédente campagne.

La surveillance peut également démontrer la maitrise de la situation et permettre d'envisager à plus ou moins long terme son allègement voire son arrêt.

Les résultats de la surveillance sont interprétés après chaque campagne de suivi et les actions appropriées sont recommandées en cas de constats d'anomalies (nouvelle campagne de prélèvements et d'analyses, extension du périmètre de surveillance, traitement du milieu concerné).

Cette surveillance permet de vérifier sur le long terme, l'efficacité des mesures de gestion mises en œuvre (dépollution, dispositions constructives, …) et de s'assurer de la compatibilité entre l'état des milieux et leurs usages.

Ce chapitre présente différents outils permettant de réaliser une surveillance environnementale.

TECHNIQUES UTILISABLES ET RÉPONSES APPORTÉES LORS DE L'ÉTAPE « SUIVI »

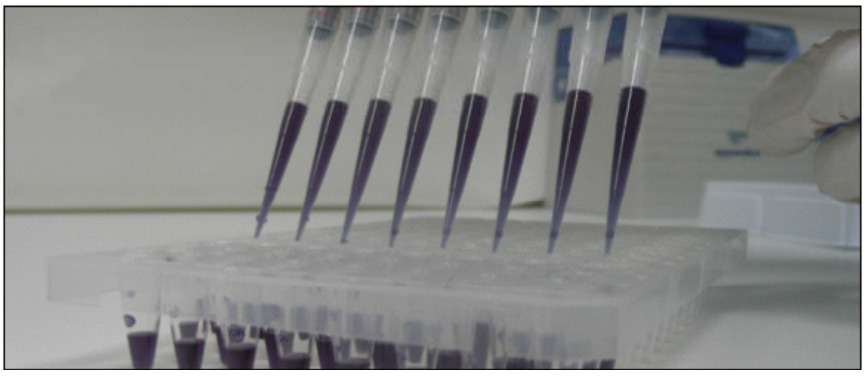
LES CAMPAGNES DE SUIVI ONT POUR OBJECTIF DE CONTRÔLER LA QUALITÉ DES MILIEUX ET DE SUIVRE LEUR ÉVOLUTION DANS LE TEMPS ET L'ESPACE.

Le polluant est-il encore présent et dans quel état ?

- Les **techniques géophysiques** peuvent être utilisées pour observer l'évolution de panaches de pollution. Elles permettent de suivre l'extension et les concentrations des polluants dans le sol et dans la nappe à partir des variations de propriétés physiques, sous réserve d'avoir un contraste suffisant entre la pollution et l'encaissant et d'avoir un état de référence acquis lors du diagnostic ou du suivi de dépollution. Les investigations sont non-intrusives et leur rendement est optimal sur de grandes surfaces. L'information fournie est continue spatialement et semi-quantitative. Elle est à coupler avec des analyses chimiques qui donnent des informations ponctuelles et quantitatives.

- Les **outils isotopiques** déterminent les rapports entre différents isotopes des composés organiques ou des éléments traces métalliques. Ils distinguent et quantifient à travers un prélèvement de sol, d'eau ou d'air les phénomènes de dégradation des polluants. Ces outils interviennent en complément des analyses chimiques et donnent une information sur l'état de dégradation des polluants.

- Les **techniques de biologie moléculaire** permettent de déterminer les processus de biodégradation de la pollution lorsqu'elles mettent en évidence une activité spécifique de dépollution par des microorganismes. Les investigations sont réalisées à partir d'échantillons de sol ou d'eau prélevés sur site sur lesquels sont réalisés l'extraction et



© Genosol

Les techniques de biologie moléculaire peuvent mettre en évidence une activité spécifique de dépollution par des microorganismes.

l'analyse des composants moléculaires d'une cellule (ADN, ARN ou protéines). Les résultats interprétés fournissent des informations sur l'activité de ces microorganismes responsable de la biodégradation du polluant.

Quelle est la biodisponibilité des polluants et les transferts potentiels ?

- La **spéciation** caractérise le polluant en distinguant les différentes formes de liaison d'un élément avec son environnement. Cette technique, complémentaire aux analyses chimiques classiques, informe sur le potentiel de mobilité et d'interaction du polluant avec les organismes du milieu.

- Les **bio-indicateurs** sont des outils de terrain qui visent à évaluer la biodisponibilité et l'accumulation des polluants du sol dans les organismes vivants. La mesure de ces bio-indicateurs est basée sur le prélèvement d'organismes vivants ou sur l'introduction d'organismes d'élevage sur site. Les résultats des investigations renseignent sur l'état et le fonctionnement du sol en place ainsi que sur les risques de transfert des contaminants vers l'écosystème.

Quelle est la toxicité des polluants ?

- Les **bio-tests ou bio-essais** sont des techniques de laboratoires qui exposent des organismes à des sols ou eaux pollués prélevés sur site. Ils permettent de quantifier les effets toxicologiques d'une pollution sur ces organismes. Ces essais sont standardisés et peuvent être qualitatifs ou quantitatifs.

- Les **bio-indicateurs** évaluent les effets de la pollution sur un organisme vivant. Les résultats des investigations renseignent sur l'état et le fonctionnement du sol en place.

- La **spéciation** permet la distinction entre les différentes formes de liaison d'un élément avec son environnement. Cette technique donne une information complémentaire aux analyses chimiques sur la toxicité du polluant.

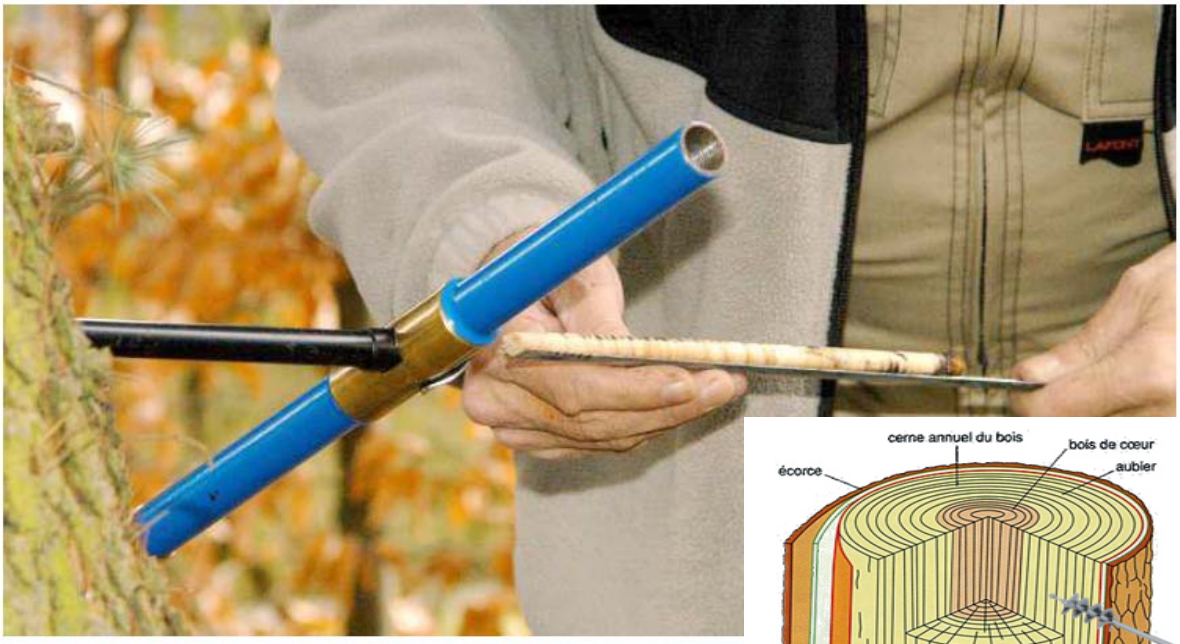
	Milieu concerné			Investigations				Réponse aux problématiques		
	Sol	Eau	Air	Ponctuelles	Surfaciques	Intrusives	Non-intrusives	Etat de la pollution	Biodisponibilité des polluants et transferts potentiels	Toxicité des polluants
Techniques Innovantes										
Outils géophysiques	✓	✓			✓		✓	✓		
Outils de biologie moléculaire	✓	✓	✓	✓		✓		✓		
Outils isotopiques	✓	✓	✓	✓		✓		✓		
Bio-indicateurs	✓	✓		✓			✓		✓	✓
Biotests, bio-essais	✓	✓		✓			✓			✓
Spéciation	✓	✓		✓		✓			✓	✓

LA DENDROCHIMIE

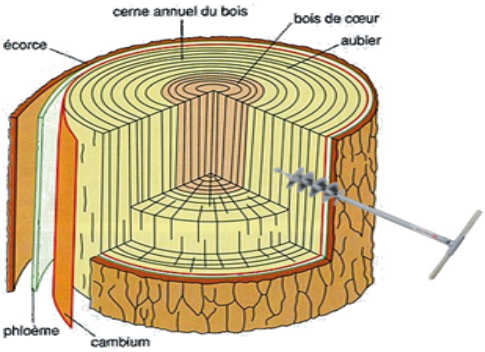
DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La dendrochimie est un outil d'aide à la datation de la pollution et à la recherche de responsabilités. La technique repose sur le fait que les végétaux puisent, dans le sol et dans la nappe, les nutriments nécessaires à leur développement. Ils sont ainsi susceptibles de capter certains polluants présents dans les sols ou le sous-sol.

La dendrochimie permet de retracer, via les cernes de bois issus d'une carotte prélevée dans l'arbre, l'histoire d'une pollution ou la vitesse de migration d'un panache. Elle est utilisée en procédure judiciaire essentiellement en Allemagne, Belgique, France et Etats-Unis.



© JC BALOUET



d'après Raphaël Passas, 2008

CONTEXTE D'UTILISATION

La dendrochimie est une technique qui est utilisable sur **des sites présentant des arbres** supposés antérieurs à la pollution. Les arbres peuvent être sur pieds ou déjà coupés car il est possible d'échantillonner une souche, dès lors qu'elle n'est pas dégradée et que la date de la coupe est connue. Les arbres seront plus ou moins de bons indicateurs en fonction de leur essence. Il est également important que des arbres de référence puissent être échantillonnés hors-site et que la pollution soit accessible par le système racinaire.

La **connaissance du type de polluant** avant le début des investigations est essentielle afin d'échantillonner assez de matière et de cibler les espèces les plus pertinentes. A noter que les arbres en bordures d'océan sont peu exploitables pour des pollutions en COHV et en polluants d'origines fossiles.

Cette technique s'utilise **en complément de sondages** : les sondages de sol et piézomètres permettent d'identifier une pollution et ses caractéristiques (extension et profondeur) ; la dendrochimie permet de compléter les investigations en datant la pollution.

Les résultats permettent de retracer à l'année près un épisode de pollution mais ils ne permettent pas de quantifier précisément un polluant. Les limites de détection dans le bois pour la dendrochimie sont de l'ordre du ppm. Elles dépendent du polluant et de la technique d'analyse. La précision spatiale de cette technique sera d'autant plus fine que le nombre d'arbres investigués sera important.

À quelle étape ?

La dendrochimie est essentiellement une technique utilisée pour la caractérisation de pollutions lors du diagnostic.
Elle n'est pas utilisée pour le suivi de dépollution ou la surveillance environnementale car les échelles de temps sont de l'ordre de la dizaine d'année ; le phytoscreening lui sera préféré pour ces phases de suivi.

LA DENDROCHIMIE

POLLUANTS CONCERNÉS

Les méthodes d'analyse utilisées par la dendrochimie ne donnent accès qu'aux **polluants élémentaires ou aux éléments traceurs de pollution**, comme le chlore pour les COHV ou le soufre, le vanadium, le nickel, le chlore ou le plomb pour les carburants fossiles.

Les polluants volatils ne sont pas détectables directement en dendrochimie mais des marqueurs sont recherchés (chlore pour les COHV chlorés, plomb pour les essences antérieures aux années 2000, etc.).

Le tableau suivant présente les polluants pour lesquels la dendrochimie est applicable.

	Composés organiques						Composés inorganiques	
Famille de polluants	COHV	Phénol/ chlorophénol	PCB	HCT (n-alcanes)	HAP	BTEX	ETM	Explosifs
Dendrochimie adaptée	Oui (sauf pour le chlorure de vinyle)	Non étudié	Non	Oui (surtout C24-C29)	Oui (pour les composés les moins volatils) (sauf pour les conifères)	Oui	Oui (surtout pour Mn, Pb, V,Ni) Non adapté pour le Cr et le Mo avec EDXRF Non adapté pour l'As et le Hg pour LA/ICPMS	Non étudié
Limite de détection dans le bois	ppm	Non étudié	Ppb à sub-ppb	ppm	ppm	ppm	Ppm 0.001 ppb pour le Hg	Non étudié
Echantillon	Carotte Ø = 1cm	Non étudié	Carotte Ø = 1cm et de plus de 1 g	Carotte Ø = 1cm	Carotte Ø = 1cm	Carotte Ø = 1cm	Carotte Ø = 1cm Carotte Ø = 0,5 cm et de plus de 0.05 g pour le Hg	Non étudié
Préparation et extraction	Lamelle 2 mm	Non étudié	Congélation, broyage, ASE ou Soxhlet	Lamelle 2 mm	Lamelle 2 mm	Lamelle 2 mm	Lamelle 2 mm ou calcination	Non étudié

Les mécanismes qui influencent sur l'assimilation des polluants par les arbres sont :

- la profondeur de la pollution (et donc l'accès racinaire) ;
- l'espèce pour les inorganiques (pas d'influence identifiée pour les organiques) ;
- le climat et la saison via l'évapotranspiration et la précipitation ;
- la rhizodégradation (via les champignons mycorhiziens) ;
- le coefficient de partage octanol-eau (Log Kow) : pour un coefficient faible, l'assimilation augmente avec la teneur en matière organique du sol.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel nécessaire pour l'échantillonnage est spécifique mais simple et facilement transportable : une tarière dite de Pressler permet de réaliser une carotte de 10 mm de diamètre dans l'arbre et une sangle de maintien peut permettre de démarrer plus facilement pour les bois durs (Jim-Gem increment borer). Tous les outils doivent être doublés, voire disposer de pièces de rechange, car l'équipement peut casser.

Pour l'analyse en laboratoire, seuls certains laboratoires spécialisés ont le matériel adapté. La technique d'analyse est à adapter au polluant recherché. La plus courante est la spectrométrie par fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) qui nécessite la préparation de l'échantillon (séchage et préparation d'une lame). Cette technique de mesure est très reproductible, avec une variance inférieure à 1%. Pour les très faibles concentrations, les laboratoires utiliseront un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et à ablation laser (LA-ICP-MS).

Pour le mercure, une phase de combustion est également nécessaire après la phase de séchage.

Enfin, un logiciel est ensuite nécessaire pour l'interprétation des données. Par exemple, le logiciel libre Scanchem (INRAE), développé lors du projet PIT, est téléchargeable gratuitement sur internet mais nécessite une certaine expertise pour l'interpréter.

MÉTHODOLOGIE

Les investigations par dendrochimie sont réalisées suivant deux phases distinctes : l'échantillonnage sur le terrain puis la préparation et l'analyse en laboratoire. Une analyse des résultats doit être réalisée par un expert.

Au préalable, il convient de vérifier l'adéquation du site à la dendrochimie (densité d'arbre suffisante sur le tracé supposé du panache et de la source potentielle de pollution, profondeur et direction de la nappe en cohérence avec l'accès du système racinaire à la pollution).

Échantillonnage

L'échantillonnage peut être réalisé à n'importe quelle période de l'année. La première étape consiste à repérer une sélection d'arbres à échantillonner. Dans l'idéal, les arbres choisis pour l'échantillonnage seront de la même espèce, du même âge et de la même taille, en bonne santé et les zones échantillonnées ne devront pas être cicatrisées, infectées ou pourries, ni être dans les zones d'intersection de branche. Une fois les arbres choisis, il est important de collecter le plus d'information à leur sujet (référence, numérotation, mesure du diamètre à hauteur de poitrine, géolocalisation, photographie, …). Un échantillon témoin, servant de référence, peut également être réalisé hors du site, sur un arbre de la même espèce et non impacté par la pollution. Il permettra de retracer des épisodes de sécheresse ou de gel qui peuvent influencer la croissance de l'arbre.

L'échantillonnage requiert d'être à deux car l'exercice nécessite une certaine force physique. Il convient de prélever les carottes les plus longues possible et non de se limiter à des carottes courtes, faute de capacité physique sur le terrain. Il est réalisé à la tarière à hauteur de poitrine et en excluant l'écorce. Il est également possible d'échantillonner à partir d'un tronçon de bois pour les arbres morts. La tarière est à rincer à l'éthanol entre 2 prélèvements afin de ne pas propager de pathogènes entre les arbres et pas à l'eau de javel, pouvant induire une contamination de la carotte. Celle-ci est manipulée avec des gants ou des tenailles et placée dans un moule en bois, permettant de la maintenir intacte. La plaie de l'arbre est ensuite stérilisée ou rebouchée (avec du mastic ou un extrait d'arbre de la même essence) selon le souhait du propriétaire. Ces prélèvements sont sans danger pour l'arbre échantillonné lorsqu'ils sont réalisés dans les règles de l'art.

Certaines techniques analytiques comme la GCxGC MS pour les PCB nécessitent plus de matière et obligent plusieurs carottages par arbres ou l'utilisation de tarière plus conséquente (12 mm de diamètre).

Préparation et analyse de l'échantillon

Après réception, le laboratoire vérifie l'humidité de la carotte ; un arbre malade ou mort, qui ne sera pas représentatif, présente une humidité inférieure à 40 %.

Pour l'analyse des traceurs des COHV, des BTEX et des ETM, la préparation de l'échantillon par le laboratoire consiste à un séchage puis un ponçage et un polissage des carottes et la découpe d'une lamelle de 2 mm d'épaisseur à la scie le long de la carotte. La lamelle est analysée par EDXRF par scan linéaire (6 000 points de mesure sur une carotte de 30 cm).

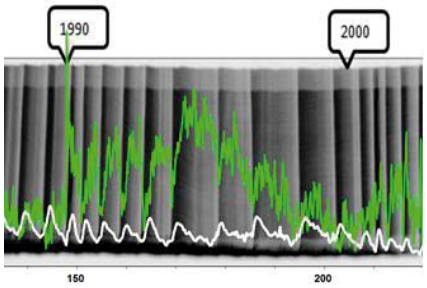
Pour l'analyse des PCB et du mercure, la carotte est segmentée et les cernes sont analysés individuellement après calcination (Hg) ou congélation (PCB).

Interprétation

L'interprétation des résultats d'analyse est réalisée par un expert qui saura gérer le traitement d'une grande quantité de données.

Le résultat obtenu est une donnée semi-quantitative : la teneur obtenue dans l'arbre ne correspond pas à la teneur présente dans les sols ou la nappe. Par contre, la datation de la pollution obtenue est précise à l'année près.

La dendrochimie peut distinguer l'arrivée brutale d'une pollution ou la migration progressive d'un panache notamment lorsque plusieurs arbres peuvent être échantillonnés le long d'un gradient hydraulique.



Analyse via EDXRF dans le cas d'une pollution aux solvants chlorés (PIT 2015).

Points de vigilance dans l'interprétation

- L'absence de pollution dans les cernes ne permet pas de conclure à l'absence de pollution des sols et des eaux souterraines (faux-négatifs notamment dans le cas de la présence de plusieurs nappes superposées),
- Certains polluants (HAP, toluène) sont présents naturellement dans les arbres et peuvent conduire à des faux-positifs si cette donnée n'est pas prise en compte.
- Les anomalies détectées sont souvent suivies par une diminution dans les cernes suivants malgré la présence continue du polluant. Ce phénomène peut être attribué à un mécanisme de compensation de l'arbre.
- Le salage des routes peut induire un marquage au chlore des cernes. L'échantillonnage d'un arbre de référence exposé aux même conditions d'usage du terrain (actuel et passé) est donc très important.

LA DENDROCHIMIE

DIAGNOSTIC

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Echantillonnage

- Mise en place rapide,
- Investigation possible dans des zones difficiles d'accès (milieu urbain ou industriel, présence de nombreux réseaux enterrés compliquant la réalisation de sondages),
- Réalisable par du personnel débutant,
- Prélèvement peu coûteux,
- Peu d'équipement nécessaire,
- Peu d'effets environnementaux par rapport aux méthodes de prélèvement conventionnelles (pas d'effet sur l'arbre échantillonné, bilan carbone, etc).

Polluant

- Datation de la pollution et historique des épisodes de pollution,
- Utilisable avec des polluants, organiques et inorganiques, présentant des marqueurs caractéristiques,
- Permet de différencier des pollutions asynchrones.

INCONVÉNIENTS

Echantillonnage

- Nécessite de vieux arbres.

Polluant

- Nécessité de connaitre les pollutions recherchées et leurs marqueurs,
- Nécessité de la maturité de l'arbre lorsque la pollution arrive à l'arbre,
- Artefacts possibles (salage des routes, embruns océaniques).

Laboratoires, matériel d'analyse

- Analyse par EDXRF non développée pour la dendrochimie actuellement en France,
- Nécessite des méthodes analytiques avec une très faible limite de détection.
- Coût d'analyse élevé actuellement

Influence sur les résultats et incertitudes

- Possibilité de translocation radiale entre les cernes de croissance pour certains polluants,
- Délais d'absorption des polluants par les arbres (dû au temps de migration du polluant de la source aux racines),
- Influence du site (profondeur de la pollution, vitesse de propagation du panache, influence des couches imperméables).

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est très rapide, l'obtention d'une carotte est réalisée en moins d'une heure (réalisation jusqu'à 10 carottes par jour). Par contre, les délais d'analyse sont relativement longs ; il faut compter environ 20 heures de comptage pour l'analyse EDXRD d'une carotte de 30 cm de long et une demi-journée de traitement des données par un expert. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧗ ⧗	⧖ ⧖ ⧖	⧖ ⧖ ⧗

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de l'échantillonnage sur le terrain sont faibles ; ils correspondent au coût de deux opérateurs sur site. L'acquisition du matériel de prélèvement a un prix compris entre 150 et 1 000 € selon le modèle choisi (jusqu'à 800 € pour une tarière de 50 cm de long et de 12 mm de diamètre). Le coût d'une analyse en laboratoire est de 1 500 € par carotte pour la préparation, l'envoi, l'analyse, la vérification de la qualité et le rapport analytique. À ces coûts s'ajoute le prix de traitement des résultats obtenus par un expert.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€ €€	€€€	€€€

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, Avril 2017
[2] Guide méthodologique Ademe - Pollution investigation by trees (PIT), Aout 2015
[3] Présentation PIT aux Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués – 18 et 19 novembre 2014
[4] Présentation à la journée technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sites et sols pollués du 07 novembre 2019

LE PHYTOSCREENING

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Le phytoscreening est une technique de reconnaissance rapide sur site qui utilise les arbres comme bio-indicateurs des pollutions actuelles. C'est une technique qui permet de réaliser un diagnostic rapide du site à un instant t pour les polluants volatils et non-volatils et utile pour le choix de l'implantation d'ouvrages plus classiques (piézomètres et sondages). Il se distingue de la dendrochimie par les échantillons prélevés et par l'objectif de l'étude : le phytoscreening fournit des informations sur l'extension spatiale de la pollution à un instant donné alors que la dendrochimie se focalise sur la dimension temporelle de la pollution.

Le phytoscreening repose sur le fait que les végétaux puisent dans le sol, dans les gaz du sol et dans la nappe les nutriments nécessaires à leur développement. Ils sont ainsi susceptibles de capter certains polluants présents dans les sols, les gaz du sol ou dans la nappe.

Le prélèvement d'échantillons de végétaux est réalisé à partir de carottes de bois ou de copeaux prélevés sous l'écorce des arbres. Les échantillons collectés permettent de donner une information semi-quantitative sur l'ensemble des eaux et des gaz collectés à différentes profondeurs et donc de représenter une cartographie 2D de la pollution.

© JC BALOUET

Source [2]

CONTEXTE D'UTILISATION

Le phystoscreening est une technique applicable sur de nombreux sites à partir du moment où des arbres ou arbustes sont présents. Il convient de vérifier **la profondeur de la nappe** et l'existence d'éventuel niveau étanche qui empêcherait l'accès du système racinaire à la pollution.

En milieu urbain ou industriel, il permet de déterminer la présence d'une source et de préciser l'extension de la pollution avec des mesures semi-quantitatives. Cette technique présente un réel intérêt lors de la présence de nombreux réseaux enterrés compliquant la réalisation de sondages.

Les limites de détection dans le bois peuvent être très basses (ppb à ppt). Elles dépendent du polluant et de la technique d'analyse. Les concentrations dans les arbres pourront être détectées lorsque les concentrations dans les eaux souterraines seront supérieures à 5 µg/L pour les composés organiques volatils et les concentrations dans les sols supérieures à 20 mg/kg pour les éléments traces métalliques. Cependant, **l'absence de polluants dans la sève de l'arbre ne peut pas être utilisée comme preuve absolue d'absence de pollution dans les sols ou les eaux souterraines**. Il peut arriver que certains arbres soient des faux-négatifs, résultant de facteurs influençant leur assimilation rhizosphérique (physiologique, pédologique, parasitaire, remblais étanches, etc.).

À quelle étape ?

Le phytoscreening est essentiellement une technique utilisée pour la caractérisation de pollutions. Elle permet une cartographie rapide, non intrusive et à moindre coût pour optimiser les travaux de sondages lors des diagnostics.

Son utilisation peut être étendue au suivi d'une dépollution et à la surveillance après travaux car les transferts vers les cernes externes de l'arbre sont saisonniers.

LE PHYTOSCREENING

POLLUANTS CONCERNÉS

Le phystoscreening est utilisable pour la majorité des polluants, organiques ou inorganiques, présentés dans le tableau suivant.

	Composés organiques						Composés inorganiques	
Famille de polluants	COHV	Phénol/ chlorophénol	PCB	HCT (n-alcanes)	HAP	BTEX	ETM	Explosifs
Présence naturelle	Non	Non étudié	Peu adapté	Oui (surtout C24-C29)	Non (sauf dans les conifères)	Non (sauf pour le toluène)	Oui	Non étudié
Phytoscreening adapté	Oui (sauf pour le chlorure de vinyle)	Non étudié	Peu adapté	Oui (sauf pour les conifères)	Oui (pour les composés les moins volatils) (sauf pour les conifères)	Oui	Oui Non adapté pour le Cr et le Mo avec EDXRF Non adapté pour l'As et le Hg pour LA/ICPMS	Non étudié

Les mécanismes qui influencent sur l'assimilation des polluants par les arbres sont :

- la profondeur de la pollution (et donc l'accès racinaire) ;
- l'espèce pour les inorganiques (pas d'influence identifiée pour les organiques) ;
- le climat et la saison via l'évapotranspiration et la précipitation ;
- la rhizodégradation (via les champignons mycorhiziens) ;
- le coefficient de partage octanol-eau (Log Kow) : pour un coefficient faible, l'assimilation augmente avec la teneur en matière organique du sol.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

L'outillage est simple, facilement transportable, et permet d'échantillonner jusqu'à une cinquantaine de carottes par jour. Un marteau échantillonneur 5 mm et une tarière hélicoïdale pourront être utilisés. Les techniques d'analyses sont spécifiques au polluant et à la matrice prélevée mais comprennent généralement une analyse par spectrométrie en phase gazeuse pour les composés organiques.

MÉTHODOLOGIE

Les investigations par phytoscreening sont réalisées suivant deux phases distinctes : l'échantillonnage sur le terrain puis la préparation et l'analyse en laboratoire.

Échantillonnage

L'échantillonnage doit être réalisé durant la période d'activité végétale (printemps-été).

Il convient de disposer de plusieurs arbres préférentiellement de la même espèce, surtout pour les composés inorganiques. Le plan d'échantillonnage dépend de l'étape de gestion du site (détermination d'une source, d'un panache, screeening régulier) et de l'accessibilité. Parce que le système racinaire s'étend autour de l'arbre, les techniques dites de phytoscreening cardinal, prises vers le Nord, Est, Sud et Ouest autour du tronc, permettent, lorsqu'il existe peu d'arbres sur site, de gagner une information directionnelle sur le panache.

Des arbres de contrôle doivent également être échantillonnés pour déterminer les valeurs de fond (par exemple pour le Hg).

Un petit marteau échantillonneur ou une tarière à bois permettent, une fois l'écorce enlevée, de prélever des carottes ou de petits copeaux des premières cernes externes. Le prélèvement est réalisé entre 30 et 60 cm de hauteur. Il est important de collecter le maximum d'informations sur les arbres prélevés (référencement de l'arbre, espèce, numérotation, mesure du diamètre à hauteur de poitrine, géolocalisation, photographie, indice de parasitisme). Il est également possible de coupler l'échantillonnage avec une analyse directe sur site.

Préparation de l'échantillon et méthode d'extraction

Une fois prélevés, les échantillons sont envoyés au laboratoire pour préparation et analyse.

Le tableau suivant présente les types d'analyses réalisées en fonction des polluants.

	Composés organiques						Composés inorganiques	
Famille de polluants	COHV	Phénol/ chlorophénol	PCB	HCT (n-alcanes)	HAP	BTEX	ETM	Explosifs
Technique d'analyse	GC/ECD/ SPME	Non étudié	GC/ECD/ SPME	GC/FID	GCxGC/ToFMS (ne fonctionne pas pour les composés dont le point d'ébullition est inférieur à 71°C)	GC/FID/ SPME	ICP/MS (Pour le Hg : séchage/ combustion/ AFS)	Non étudié

GC : chromatographie gazeuse, ECD : détecteur à capture d'électrons, SPME : micro-extraction sur phase solide, FID : détecteur à ionisation de flamme,
ICP/MS : Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, GCxGC : chromatographie gazeuse bidimensionnelle, ToFMS : spectrométrie de masse à temps de vol

Spécificité selon les polluants

Les composés volatils (COHV, BTEX) seront échantillonnés en conservant un maximum l'intégrité des cernes de bois et placés dans des flacons de type headspace. Si la présence de COHV est recherchée, tout contact avec la pluie lors de l'échantillonnage doit être évité.

Les composés non-volatils ou inorganiques pourront être échantillonnés sous forme de copeaux, ce qui permet d'en récupérer un plus gros poids. Les échantillons seront congelés pour des analyses en hydrocarbures, en HAP ou en dioxines/ furanes.

Interprétation

Les résultats d'analyse dans les échantillons de bois sont à comparer et calibrer avec des analyses chimiques réalisées sur des échantillons de sol, d'eau ou de gaz prélevés à proximité.

© ADEME - H. Roussel

Réalisation d'un prélèvement pour phytoscreening.

LE PHYTOSCREENING

DIAGNOSTIC SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Echantillonnage

- Mise en place rapide,
- Investigation possible dans des zones difficiles d'accès (milieu urbain ou industriel, présence de nombreux réseaux enterrés compliquant la réalisation de sondages),
- Réalisable par du personnel débutant,
- Peu coûteux, peu d'équipement nécessaire,
- Peu d'effets environnementaux par rapport aux méthodes de prélèvement conventionnelles.
- Possibilité d'échantillonner des arbustes (rosiers, vignes, etc.)

Polluant

- Utilisable avec de nombreux polluants, organiques et inorganiques.

INCONVÉNIENTS

Echantillonnage

- Prélèvement uniquement en période de sève active.
- Ne donne pas la profondeur de pollution, résultats en 2D uniquement.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Les analyses nécessitent du matériel spécifique (laboratoires peu répandus).

Résultats d'analyses

- Technique semi-quantitative.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Influence du site (profondeur de la pollution, influence des océans, influence des couches imperméables).
- Influence de l'espèce d'arbre, surtout pour les inorganiques.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est très rapide, l'échantillonnage est réalisé en quelques minutes (jusqu'à une cinquantaine d'arbres par jour). Des délais courts entre l'échantillonnage et l'analyse sont nécessaires (5 jours maximum pour les COHV, 2 jours maximum pour les BTEX). Le temps d'analyse et de traitement des données est du même ordre de grandeur que pour des analyses chimiques de sols ou d'eau.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧖ ⧖	⧖ ⧖ ⧖	⧖ ⧖ ⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts de l'échantillonnage sont très faibles ; ils correspondent au coût de l'opérateur sur site. L'analyse de copeaux de bois en laboratoire peut varier entre 100 et 200 € par échantillon selon les composés analysés pour la préparation, l'envoi, la vérification de la qualité et le rapport analytique.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€ €€	€ €€	€ €€

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, Avril 2017
[2] Guide méthodologique Ademe - Pollution investigation by trees (PIT), Aout 2015
[3] Présentation à la journée technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sites et sols pollués du 7 novembre 2019
[4] Code de bonnes pratiques pour l'utilisation de techniques alternatives d'investigation du sol - Bruxelles environnement

LES PHYTOTECHNOLOGIES

UTILISATION DES ESPÈCES VÉGÉTALES POUR UNE GESTION ET RÉDUCTION DES RISQUES SUR UN SITE POLLUÉ

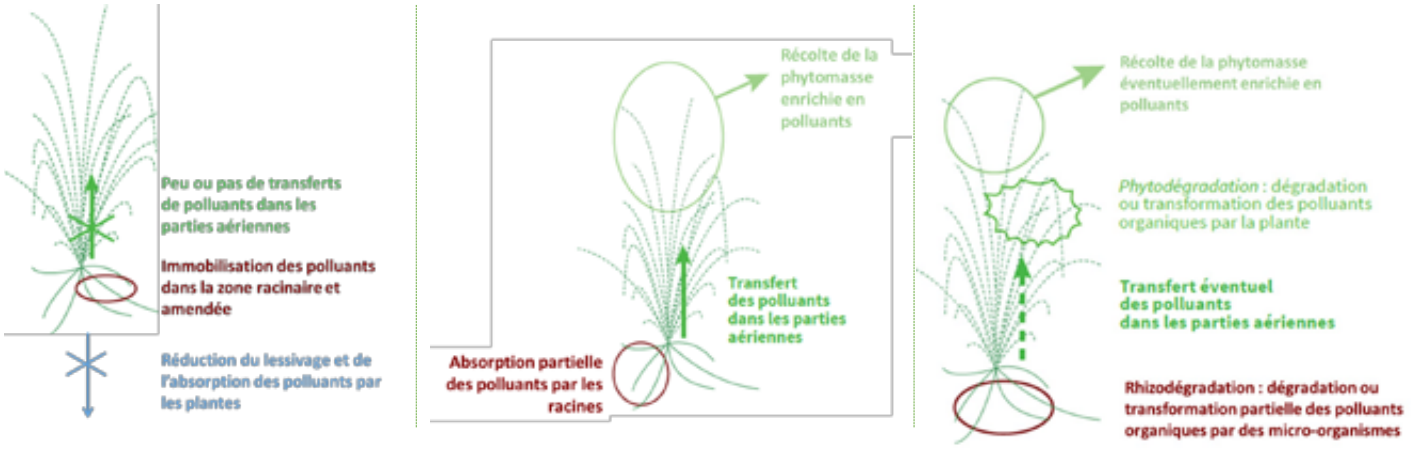
DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Les **phytotechnologies sont des méthodes de gestion des sites pollués**. Ces écotechnologies sont fondées sur l'utilisation d'espèces végétales, herbacées et/ou ligneuses, pour **maitriser les sources de pollution et réduire les transferts et les expositions** (usagers, ecosystèmes). La phytostabilisation aidée et, dans une moindre mesure, la phytoextraction et la phyto-rhizodégradation sont les principales phytotechnologies qui bénéficient de retours d'expériences importants.

La **phytostabilisation aidée** est une technique de gestion qui repose sur l'utilisation combinée d'espèces végétales et d'amendements du sol pour limiter la mobilité des polluants dans le sol et les transferts vers les différents compartiments de l'environnement et de la chaîne trophique. Les espèces végétales sélectionnées tolèrent les polluants présents sur site et ne doivent pas avoir un comportement accumulateur.

La **phytoextraction** est une technique de dépollution des sols qui utilise des espèces végétales capables d'accumuler certains polluants inorganiques dans leurs parties aériennes. La dépollution des sols avec ces (hyper)accumulateurs n'est cependant que partielle puisque les plantes n'ont accès qu'à une partie des polluants du sol : la fraction phytodisponible. La dépollution nécessite la récolte régulière de la biomasse végétale (phytomasse). Enrichie en polluants, cette phytomasse devra intégrer une ou des filières afin de permettre sa valorisation ou le cas échéant son élimination.

La **phyto-rhizodégradation** est une technique de dépollution qui permet la dégradation des polluants organiques en composés plus simples et moins toxiques, grâce à l'action combinée d'espèces végétales et de microorganismes. La plupart des polluants organiques étant totalement ou en partie hydrophobes, ils sont en général peu transférés dans les parties aériennes des espèces végétales. Ils sont dégradés dans la zone des racines de ces dernières, la rhizosphère, grâce aux microorganismes bactériens et fongiques stimulés par l'exsudation racinaire.



© d'après ADEME, Ineris, 2012

Principe de fonctionnement de la phytostabilisation aidée, de la phytoextraction et de la phyto-rhizodégradation.

L'objectif premier de ces trois phytotechnologies est de **réduire autant que possible, voire supprimer, les transferts des polluants** par envol de poussière, ruissellement et lixiviation. La limitation des transferts se fait via divers mécanismes (modification du bilan hydrique, précipitation/sorption/dégradation des polluants dans le sol rhizosphérique ou translocation) et grâce à la couverture du sol par les espèces végétales. L'objectif secondaire de la phytoextraction et de la phyto-rhizodégradation est de **diminuer les concentrations en polluants dans les sols** avec une efficacité qui est fonction notamment de la durée de mise en œuvre de ces phytotechnologies sur le sol pollué et du contexte.

LES PHYTOTECHNOLOGIES

CONTEXTE D'UTILISATION

Les phytotechnologies peuvent s'appliquer *in situ* voire sur site dans des **contextes variés de sites pollués** (sols agricoles, sites miniers, friches, sites délaissés, sites de gestion de sédiments…), en milieu urbain dans un contexte de renaturation, ou en milieu péri-urbain ou rural. Elles peuvent être appliquées **de manière définitive** pour l'aménagement paysager d'un site **ou de manière temporaire** tel qu'un parc ou espace vert en attente d'un projet bâti.

La pollution peut être présente au niveau du sol mais aussi au niveau de la nappe superficielle. La gestion des sols se limite en profondeur à la zone d'influence des racines qui varie en fonction de l'espèce végétale utilisée (de quelques dizaines de centimètres jusqu'à quelques mètres) et de celle des amendements (de quelques centimètres à une quinzaine de centimètres).

Dans le cas de sites avec plusieurs polluants et en fonction de leur nature, plusieurs phytotechnologies peuvent être envisagées sur un même site. Ces techniques peuvent également être utilisées sur une ou plusieurs parties du site et de **manière indépendante, en complément ou à la suite d'un traitement par des techniques de dépollution conventionnelles**, pour la gestion de la pollution résiduelle.

Les phytotechnologies sont généralement mises en œuvre sur des sites avec peu de pression foncière. On parle de **phytomanagement** lorsque ces techniques, basées sur l'utilisation d'espèces végétales, combinent sur le long terme :

- Une gestion de la pollution en maîtrisant les risques environnementaux et sanitaires,
- Et une contribution à de nombreux enjeux de société pour un développement durable : reconversion de friches et sites délaissés, zéro artificialisation nette, énergies renouvelables (production de phytomasse valorisable en matière et/ou énergie ou mise en place au pied d'éoliennes ou des panneaux photovoltaïques), biodiversité, adaptation au changement climatique (réduction des ilots de chaleur).

Le phytomanagement est le terme utilisé pour décrire **un mode de gestion technologique et managérial qui met en avant la valorisation du foncier** pour un site pollué, valorisation rendue possible grâce aux bénéfices rendus par les phytotechnologies. Ce concept est de plus en plus utilisé par les professionnels en contexte de sites dégradés mais non pollués.

À quelle étape ?

Évaluées dans le cadre du plan de gestion et du plan de conception des travaux, elles sont utilisées lors des **étapes de dépollution ou de gestion de la pollution**. **La surveillance du site**, intégrée dans la mise en œuvre, permet de s'assurer de la compatibilité entre les performances de la technique appliquée et les usages du site.

POLLUANTS CONCERNÉS

La **phytostabilisation aidée** et la **phytoextraction** sont adaptées pour la gestion des sols impactés par les **composés inorganiques**. Les polluants concernés sont les éléments traces métalliques (ETM) porteurs d'enjeux sanitaires et environnementaux, c'est-à-dire les métaux (ex. : Cd, Pb, Cu) et les métalloïdes (ex. : As). Parmi les métaux, le Zn et le Ni lorsqu'ils sont présents en excès ainsi que les terres rares, considérés comme des matières premières stratégiques, peuvent également être extraits du sol par phytoextraction.

La **phyto-rhizodégradation** est adaptée dès lors que le sol présente des **polluants organiques susceptibles d'être dégradés** par les espèces végétales et les microorganismes. Les polluants bénéficiant de retour d'expérience sont les hydrocarbures dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). D'autres composés comme les BTEX ou les PCB sont étudiés dans le cadre de projets de recherche.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel utilisé pour la mise en œuvre, le suivi, et la récolte de la phytomasse produite lorsque nécessaire, n'est généralement pas spécifique. Il est celui utilisé dans les **secteurs agricole et forestier** ou dans les services espaces verts des collectivités : engins pour préparer le sol avant semis ou plantation, pour épandre les amendements du sol, pour semer, repiquer et récolter les espèces végétales ou pour entretenir les espaces verts. La disponibilité du matériel nécessaire à la récolte de la phytomasse produite sur site pollué peut être limitante et doit être anticipée dès le début du projet.

La plupart des espèces végétales (plantes vivaces, arbres…) sont disponibles chez les semenciers, les pépiniéristes et dans les catalogues des professionnels du végétal. De même, la plupart des amendements chimiques ou biologiques (organiques ou micro-organismes) utilisables sont commercialisés. Il faut cependant signaler l'absence de commercialisation de la plupart des espèces végétales (hyper) accumulatrices de métaux utilisables en phytoextraction, plantes souvent spécifiques à certains polluants. Cette limitation devrait disparaître puisque plusieurs structures développent des itinéraires culturaux (choix du fertilisant, de l'amendement, besoin en irrigation, fréquence de coupe…) adaptés à ces espèces.

Les méthodologies et matériel employés lors du suivi pour le prélèvement et l'analyse des sols, des espèces végétales et des eaux souterraines sont identiques à ceux utilisés de manière conventionnelle lors de la gestion d'un site pollué.

© Serpol

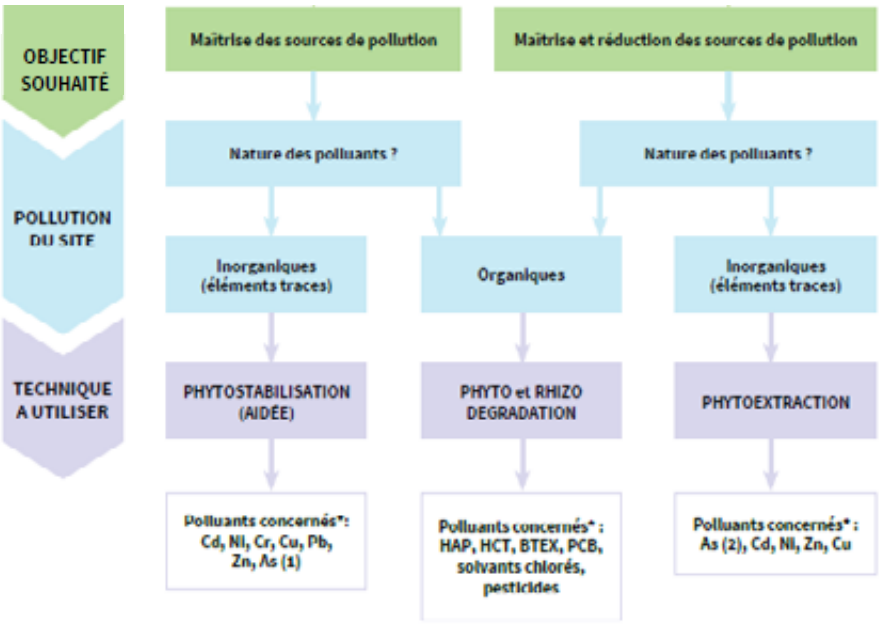
© Ineris

Mise en place des semences et culture obtenue.

MÉTHODOLOGIE

Le choix de la **phytotechnologie** retenue doit prendre en considération plusieurs critères :

- L'usage futur du site,
- L'objectif de gestion (maîtrise et réduction des transferts de pollution ou des sources d'exposition) et le délai associé,
- Le(s) type(s) de polluants présents sur le site,
- Les caractéristiques du site (bâti, topographie, hydrogéologie…),
- Les caractéristiques du sol (pH, structure du sol, fertilité…).



Choix des phytotechnologies selon le site, les objectifs souhaités et les polluants.

© ADEME/Ineris, 2012

** en lien avec les connaissances du moment*
(1) : l'immobilisation de l'As peut être réversible en fonction du cycle de la matière organique
(2) : la présence de Cu peut affecter négativement les performances de la phytoextraction de l'As

Caractérisation du site

La caractérisation chimique et agronomique du site permet de collecter l'ensemble des informations pour vérifier la faisabilité de la technique comme mesure de gestion. À l'issue de cette étape sont définis : **les espèces végétales, les amendements éventuels, les itinéraires culturaux et le programme de suivi des performances**. Les espèces végétales peuvent être choisies non comestibles pour l'homme et la faune en fonction de l'usage envisagé, et de préférence indigènes et non invasives. A cette étape du projet, une expertise en agronomie et biologie végétale est nécessaire.

Mise en œuvre

En accord avec la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, des essais, en laboratoires et/ou sur site au niveau de certaines zones, dimensionnés au regard des enjeux associés au site, peuvent être nécessaires pour **évaluer la faisabilité et les bénéfices attendus**.

La mise en œuvre consiste ensuite à **préparer le site** (défrichement, déboisement ou désherbage éventuels, aplanissement du terrain, gestion des eaux de ruissellement…), puis **préparer le sol** (décompactage, épandage, bâchage éventuels) avant le semis ou la plantation.

Suivi des performances et entretien

Il est important de réaliser un **suivi des performances via des prélèvements** (sol, espèces végétales, eau, poussières…) et un entretien lors du cycle de culture (arrosage, lutte contre les adventices et les ravageurs).

Pour s'assurer de la performance sur le long terme, l'entretien peut conduire à répéter tout ou partie de l'itinéraire cultural (amendements et espèces végétales).

Récolte de la phytomasse

La récolte de la phytomasse peut être réalisée de manière unique ou périodique, selon l'itinéraire cultural et la durée de la gestion du site. Elle peut être valorisée, si une voie de valorisation existe et est appropriée.

Points de vigilance :

- Le phytomanagement est à l'interface de nombreux contextes réglementaires, en lien avec les sites et sols pollués, les amendements et la phytomasse récoltée. Certains points comme le statut de la phytomasse (déchet ou produit) ou sa valorisation dans des filières existantes ou à développer ne sont pas encore bien encadrés.
- Pour la phytostabilisation aidée, il n'existe pas d'amendement universel pour réduire la mobilité et la biodisponibilité des polluants pour l'ensemble des sols pollués. Les amendements sont spécifiques à la nature des polluants et leur efficacité dépend des paramètres influant sur la mobilité et la biodisponibilité des polluants dans le sol.
- La réalisation d'essais préliminaires, a minima au laboratoire et si possible *in situ*, pour s'assurer de la pertinence des amendements et des espèces végétales retenus au regard des caractéristiques pédologiques, du degré de pollution et des conditions environnementales du site à gérer est fortement conseillée.
- Comme tout mode de gestion d'un site, la mise en place de ces techniques nécessite une conservation de la mémoire de la pollution laissée en place et des éventuelles restrictions d'usages pour notamment éviter l'exposition des populations.

LES PHYTOTECHNOLOGIES

DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Polluants
- Différentes techniques applicables selon les polluants présents.

Mise en œuvre
- Traitement *in situ* des pollutions diffuses,
- Techniques de mise en œuvre éprouvées,
- Maitrise du choix des espèces végétales,
- Pas de nécessité d'apport de terre pour réduire l'exposition et le transfert,
- Technique utilisable de manière indépendante ou en soutien à d'autres mesures de gestion,

Performance
- Mesure de gestion adaptée pour de grandes surfaces,
- Préservation et/ou amélioration des fonctions du sol,
- Bénéfices au travers de la création de valeurs marchandes et non marchandes (valorisation phytomasse, biodiversité, bien-être des populations…).

INCONVÉNIENTS

Polluants
- Pollution avec de multiples polluants non maitrisée,
- Des teneurs élevées en polluants phytodisponibles peuvent être limitantes.

Mise en œuvre
- Nécessite un suivi avec des visites régulières,
- Peu d'encadrement par la réglementation.

Performance
- Limitée à la zone d'enracinement des espèces végétales et de travail du sol si utilisation d'amendements,
- Performances dépendantes des conditions affectant les espèces végétales (météo, ravageurs, maladies…),
- Difficulté d'afficher des objectifs et des mesures de résultats de performance,
- Nécessité de suivi des risques résiduels pour l'environnement (faune, flore ...) et la santé.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

Phytostabilisation aidée ++ Phytoextraction − / +, Phytorhizodégradation − / +

Les phytotechnologies nécessitent et font l'objet de nombreuses recherches appliquées et de tests. Elles s'appuient sur des compétences existantes mais disséminées et le retour d'expérience est inégal selon la technique.

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Le phytomanagement est un mode de gestion d'un site qui peut demander **quelques mois à plusieurs dizaines d'années**. Néanmoins, **les interventions sur site sont ponctuelles** (un à plusieurs jours).

La mise en œuvre peut être réalisée sur une période de quelques jours selon l'état initial du sol et la superficie à traiter. La présence sur site pour le suivi des performances dépend du nombre de paramètres mesurés, de la fréquence des mesures et de la durée de gestion. L'entretien peut être réalisé en une journée ou quelques jours selon la croissance des espèces conditionnée par la météo et se répète sur la période de gestion. Enfin, l'étape de récolte de la phytomasse dépend de la superficie à récolter ; une grande réactivité est parfois nécessaire au regard de la météo et de l'étape ultérieure de valorisation.

PHASE	MISE EN ŒUVRE SUR SITE	SUIVI DES PERFORMANCES ET ENTRETIEN
Délai associé	⧖⧖	⧖⧖⧖⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois / ⧖⧖⧖⧖ : année / ⧖⧖⧖⧖⧖ : dizaine d'années

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût de mise en œuvre des phytotechnologies est équivalent à celui de gestion d'espace agricole ou forestier et la rentabilité augmente avec la superficie à traiter. Le coût de suivi et d'entretien est équivalent à celui d'un site non pollué avec un surcoût lié à la gestion de la pollution, variable selon le site et non négligeable vis-à-vis des coûts de mise en œuvre. Si les filières existent, la vente de la phytomasse peut représenter un revenu, faible pour la filière bois énergie ou plus conséquent sur d'autres filières encore à l'étude. Les **coûts totaux sont très disparates et dépendent fortement du site**. Les coûts connus se réfèrent à des coûts de mise en œuvre et varient très fortement d'un site à l'autre (de 2 à plus de 40 €/m²).

PHASE	MISE EN ŒUVRE SUR SITE	SUIVI DES PERFORMANCES ET ENTRETIEN
Coût associé	€€€€€	–

€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ < 10 000 € / €€€€ < 100 000 € / €€€€€ > 100 000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués (nouveaux résultats de recherche et démonstration). 2017 - ADEME, INERIS, ISA-Lille, Mines Saint-Etienne - 2017.

[2] Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués : Etat de l'art et guide de mise en œuvre - edp sciences. ADEME/Ineris - 2012

[3] «Applicabilité des phytotechnologies dans la gestion des pollutions des sols» - Ineris - 2019

[4] Qu'est-ce que le phytomanagement ? - Fiche IDfriches Auvergne-Rhône-Alpes - Avril 2021.

LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

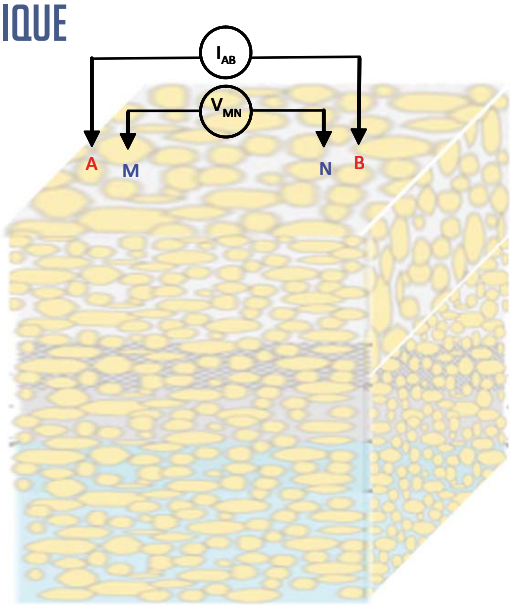
LES MÉTHODES ÉLECTRIQUES À COURANT CONTINU APPLIQUÉES À LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La résistivité électrique est un paramètre géophysique qui permet d'apporter des connaissances sur la géologie mais également des informations en 2D ou 3D sur la pollution présente : localisation de source de pollution, délimitation et évolution d'un panache de polluants.

La résistivité électrique peut être mesurée par les méthodes électriques à courant continu. Elle est la propriété d'un matériau à résister au déplacement des charges électriques libres (électrons, ions) sous l'effet d'un champ électrique. Elle se mesure en ohm.m et est fonction de la lithologie (porosité, connectivité des pores) mais également des propriétés des fluides présents.

La méthode électrique à courant continu consiste à injecter dans le sol un courant d'intensité connue entre deux électrodes (A et B) et à mesurer la différence de potentiels électriques entre deux autres électrodes (M et N). Ce dispositif est un quadripôle. La différence de potentiel mesurée reflète les variations spatiales ou temporelles de résistivité électrique du sol. Ces variations de la résistivité sont ensuite traitées et interprétées.



© BRGM

Principe d'acquisition de données de résistivité électrique sur le terrain par méthode électrique à courant continu.

CONTEXTE D'UTILISATION

Les méthodes électriques sont à la fois adaptées pour la connaissance du sous-sol, pour la recherche des pollutions et pour le suivi des opérations de dépollution. De manière générale, elles sont peu adaptées à un contexte urbain et à la présence d'infrastructures enterrées qui perturbent le signal électrique.

La sensibilité de ces méthodes dépend à la fois des concentrations de polluant dans les sols ou les eaux et du volume investigué.

La profondeur maximale d'auscultation dépend de l'espacement entre les électrodes, de la longueur totale du dispositif, de la géologie et du contraste de résistivité entre la cible (polluant ou couche géologique) et son milieu environnant. Plus le dispositif de mesure est étendu en surface, plus la profondeur auscultée est grande mais plus la résolution diminue. La profondeur maximale investiguée peut aller de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres.

L'information fournie est continue spatialement et semi-quantitative et doit être complétée par des investigations physiques (fouilles, forages) qui donnent des informations ponctuelles et permettent l'échantillonnage des milieux pour des analyses chimiques quantitatives.

Une étude au cas par cas pour chaque site est nécessaire afin de comprendre le fonctionnement de la dégradation du polluant et pouvoir interpréter les résultats géophysiques.

À quelle étape ?

Les méthodes électriques à courant continu appliquées à la résistivité électrique sont répandues car utilisables à toutes les étapes de gestion d'un site pollué.

Caractérisation du site et de la pollution

Les méthodes de mesure de la résistivité électrique permettent d'améliorer les connaissances du modèle géologique (profondeur des interfaces, hétérogénéité, écoulements préférentiels, fracturation, présence de vides naturels ou artificiels) et hydrogéologique (perméabilité, écoulements). Ce sont les variations de porosité et de nature des grains minéraux qui permettent de distinguer des couches de lithologie contrastée. Les variations de saturation en eau et de composition de l'eau dans le sol permettent de distinguer l'interface entre zone saturée et zone non saturée si elle est assez nette. La zone non saturée apparait moins conductrice électriquement que la zone saturée (diminution de la saturation en eau).

Les méthodes de mesure de la résistivité électrique sont également adaptées à la recherche d'objets enfouis.

Enfin, les polluants peuvent avoir une influence directe sur la conductivité du fluide interstitiel (concentration ionique) ou sur la porosité connectée des pores. Ainsi, un polluant

pur non miscible et non dégradé se comporte comme un isolant électrique : sa présence dans l'espace poral influe directement sur la conductivité des sols. De part leurs propriétés électriques modifiant la conductivité des sols, ils permettent de localiser des fuites, des sources de pollution ou de définir l'extension de panaches.

Dépollution et suivi environnemental

Les méthodes électriques à courant continu permettent de surveiller l'évolution de la géométrie d'un panache à travers la modification des propriétés du fluide interstitiel (évolution de la conductivité avec la production de métabolites ioniques, composition du fluide) et de la porosité (précipitations de métabolites, présence de bactéries), témoins de la dégradation des polluants. La comparaison des résultats à un état initial couplée à des analyses chimiques permet d'évaluer la performance du traitement et sa zone d'influence au cours du temps.

POLLUANTS CONCERNÉS

Les méthodes électriques à courant continu appliquées à la résistivité électrique permettent de repérer et suivre les polluants qui modifient les propriétés du fluide interstitiel. Elles sont notamment adaptées pour des sites pollués par des BTEX, HAP, organochlorés, phénols et métaux.

Quelques soient les polluants, ces méthodes s'appliquent pour apporter des connaissances géologiques ou hydrogéologiques sur le sous-sol du site.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel minimum est composé d'une batterie (source d'énergie électrique), d'un résistivimètre (générateur de courant continu et récepteur qui mesure les différences de potentiels électriques), et de quatre électrodes.

Dans la pratique, on recourt à un grand nombre d'électrodes reliées entre elles par un ensemble de flûtes (câbles multiconducteurs) ; l'opérateur choisit les couples d'électrodes d'injection et les couples d'électrodes de mesure.

Matériel pour une campagne de mesure de résistivité électrique : a) Résistivimètre connecté à une flute de mesure, b) Connexion entre la flute et l'électrode de mesure. c) Flute de mesure repliée.

© BRGM

MÉTHODOLOGIE

Le programme de mesures et des zones à investiguer se justifie à partir des données historiques sur le site et sur la pollution et des bases géologiques et hydrogéologiques connues. La réalisation de tests préliminaires est recommandée pour établir les contrastes de résistivité de la cible (polluant ou couche géologique) recherchée. Le programme de mesure est enfin cadré par l'ensemble des objets parasites (infrastructure aérienne ou enterrée, béton armé, rail et tuyau parallèle au profil, cuve métallique, grillage métallique, barbelé mis à la terre, clôture électrique), du contexte urbain ou industriel et de l'accessibilité des lieux. Il détaille la(les) zone(s) étudiée(s), les paramètres d'acquisition (géométrie, échelle et profondeur) et l'implantation des points/profils de mesure. Il peut contenir une modélisation préalable, un mode opératoire et les résultats du test préliminaire ou des mesures préalables s'ils ont été réalisés.

L'acquisition des données sur le terrain doit être effectuée par du personnel compétent (un superviseur géophysicien et un opérateur qualifié). La mesure requiert un levé topographique dans un système national de coordonnées des profils et des points de mesure. Tout évènement, physique ou temporel, susceptible de perturber la mesure doit être noté et localisé précisément. Il est également important de réaliser certains contrôles lors de l'acquisition comme le bon contact entre les électrodes et le terrain et une mesure de la dérive de la chaine de mesure dans le temps.

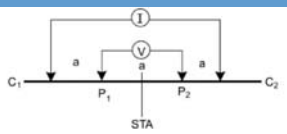
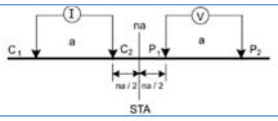
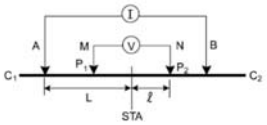
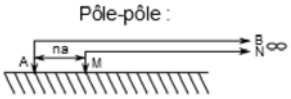
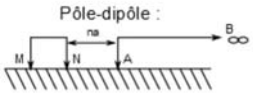
Différentes méthodes d'acquisition existent selon les objectifs :

- Avec la méthode de la tomographie de résistivité électrique (TRE), appelée également panneau électrique, les électrodes sont implantées suivant une ligne droite et peuvent servir alternativement d'électrode d'injection ou de mesure (en configurations dipôle-dipôle, Schlumberger, Wenner α ou Wenner-Schlumberger). C'est la méthode la plus utilisée en surface. Plusieurs tomographies peuvent être réalisées pour couvrir l'ensemble de la zone investiguée.
- Avec la méthode rectangle ou gradient, les électrodes d'injection sont situées à l'extérieur de la zone étudiée, le reste du réseau d'électrodes étant uniquement des électrodes

de mesure. Cette configuration est particulièrement adaptée pour un suivi temporel.

- On utilise la méthode de mise-à-la-masse lorsqu'une électrode d'injection est placée dans la zone conductrice préalablement repérée et la seconde à l'infini (configuration Pôle-Pôle ou Pôle-dipôle). Cette configuration convient particulièrement pour le suivi et la caractérisation du fluide interstitiel.
- Enfin, on utilise la méthode de l'électrode enterrée lorsqu'une électrode d'injection est placée dans un forage repéré et la seconde à l'infini (configuration Pôle-Pôle ou Pôle-dipôle). Cette configuration permet une utilisation plus dirigée du courant électrique si une zone particulière est localisée ou si une zone particulièrement résistante est présente en surface.

Les différentes configurations de mesure classiques sont répertoriées dans le tableau suivant.

Technique d'acquisition	Caractéristiques	Figure
Wenner	Utile pour un environnement électromagnétique bruité, Adapté pour la détection d'objets horizontaux mais peu pour les objets verticaux, Profondeur d'investigation modérée (0.5 x espacement électrodes M et N)	
Dipôle-dipôle	Sensible au bruit électromagnétique environnemental, Bonne résolution horizontale, très sensible aux structures verticales, Profondeur d'investigation inférieure à Wenner	
Wenner-Schlumberger	Adapté aux structures verticales et horizontales, Résolution en sub-surface moyenne, Profondeur d'investigation supérieure à Wenner (80 m pour un dispositif de 500 m de long)	
Pôle-pôle	Très sensible au bruit électromagnétique environnemental, Résolution spatiale la plus basse, Profondeur d'investigation importante	
Pôle-dipôle	Sensibilité moyenne au bruit électromagnétique environnemental, Adapté aux objets verticaux, Profondeur d'investigation supérieure à Wenner, Assez difficile à mettre en œuvre (grande distance entre les électrodes)	

La mise en œuvre et l'interprétation seront différentes selon qu'il s'agit de la caractérisation de la pollution ou bien de la surveillance du phénomène étudié par évolution de la résistivité électrique.

Pour la recherche de source ou de panache, une première étude est réalisée à grande échelle selon un quadrillage pour définir les caractéristiques de l'encaissant non pollué et l'identification de secteurs anormaux. Il est préconisé de cerner les anomalies conductrices ou résistantes observées, ce qui peut conduire à augmenter la surface investiguée. Il existe plusieurs configurations de mesure qui seront choisies en **concertation avec le géophysicien, le spécialiste en environnement et le donneur d'ordre.** Une seconde étude détaillée à petite échelle est ensuite réalisée si besoin. Ces études permettent de donner une description en profondeur en 2D ou en 3D de la résistivité électrique.

Pour la surveillance ou le suivi d'opérations de dépollution, l'installation des équipements géophysiques peut être pérenne avec le lancement des mesures à distance et une télétransmission des données ou bien partielle avec un retour sur site pour réaliser les mesures. Il est conseillé de laisser en place les électrodes de mesure tout au long de la surveillance car le repositionnement est générateur d'erreurs de mesure. Dans le cas où cela n'est pas possible, les précautions nécessaires seront prises pour pouvoir repositionner les électrodes au cm près.

L'analyse des données acquises doit être réalisée au bureau par un géophysicien confirmé. Elle consiste en un prétraitement, un traitement et une interprétation des données. Le prétraitement vise à éliminer les valeurs aberrantes et le traitement consiste à estimer la résistivité électrique vraie du sous-sol par inversion. L'interprétation des données traitées est réalisée en analysant les contrastes de résistivité mesurés ou estimés entre la zone polluée et une partie non polluée connue du site (ou proche du site d'étude) ; dans le cadre d'une surveillance, elle sera menée par rapport à un état de référence. Cette interprétation comprend la confirmation et l'étalonnage des données traitées par des investigations complémentaires permettant une observation directe et quantitative (analyse de sols ou des eaux). En fonction des contrastes, elle peut comprendre une correction de l'influence de la température, de la hauteur de niveau d'eau ainsi que de l'état hydrique du sol, ces paramètres influant sur les résultats de mesure.

Enfin, la **restitution des résultats** varie selon la méthode d'acquisition (modèle 2D ou 3D).

LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

DIAGNOSTIC DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Investigations

- Technique non destructive et non intrusive,
- Rapidité d'acquisition,
- Mise en œuvre simple,
- Pilotage à distance pour le suivi de dépollution,
- Surfaces importantes à moindre coût.

Résultats d'interprétation

- Technique intégratrice (une valeur en chaque point de l'espace).

INCONVÉNIENTS

Investigations

- Perturbation par la présence d'objets conducteurs enterrés ou proches (béton armé, rails et tuyaux parallèles au profils, cuve métallique, grillage métallique, barbelés mis à la terre, clôture électrique),
- Nécessité d'un contact électrique de qualité avec le sol (difficile en milieu urbain ou industriel en présence d'enrobé ou de plateformes).

Résultats d'interprétation

- Mesure indirecte (sans identification directe),
- Mesure semi-quantitative des polluants (nécessite des investigations complémentaires),
- Interprétation complexe (plusieurs phénomènes peuvent donner le même résultat de mesure),
- Besoin de personnel compétent et expérimenté.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

La résistivité électrique est de loin le paramètre géophysique le plus couramment mesuré dans le cadre de la gestion des sites et sols pollués.

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Les délais et coûts associés aux mesures et interprétation sont importants mais à mettre en perspective avec les surfaces investiguées. Les données suivantes donnent un ordre de grandeur mais doivent être adaptées selon la complexité du site.

Pour la tomographie de résistivité électrique, la durée d'acquisition dépend du nombres d'électrodes implantées et du nombre de quadripôles de mesure. Le rendement moyen pour des sites d'accès facile (sur terrain plat sans végétation ni infrastructures de surface) est de 2 acquisitions tomographiques de 500 mètres par jour (profil de 96 électrodes avec un écartement inter-électrode de 5 m). L'interprétation (prétraitement et traitement) pour un superviseur nécessite 1 jour d'interprétation par jour de terrain, sans compter la rédaction de rapport.

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Délai associé	⧖⧖⧗	⧖⧖⧗

⧖: jour / ⧖⧖: semaine / ⧖⧖⧖: mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts associés correspondent au temps passé sur le terrain pour 2 opérateurs (1 ingénieur géophysicien et 1 technicien) dont une personne expérimentée ainsi qu'à l'interprétation par un superviseur. La location de matériel est également un poste de dépense à ne pas oublier (environ 1 000 € pour une semaine).

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Coût associé	€€€	€€€

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport ADEME - Apports et limitations des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration de l'atténuation naturelle - Projet ATTENA – PHASE 2 - Juin 2013

[2] Rapport ADEME AGAP – Guide des méthodes géophysiques pour la détection d'objets enfouis sur les sites pollués – Janvier 2017

[3] Géophysique appliquée : Code de bonne pratique – BRGM/CGG/CPGF/LCPC - Mars 1992

[4] Fiche de description de l'US EPA

[5] Norme AFNOR 1999 FD X 31-611-2 - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Partie 2 : Guide général pour l'utilisation de méthodes géophysiques en criblage de terrain – Août 1999

LA POLARISATION PROVOQUÉE

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La polarisation provoquée est une technique géophysique qui complète la méthode de résistivité électrique. Elle participe à la description géologique et hydrogéologique. Elle permet également de détecter la migration de certains polluants et de suivre l'activité de biodégradation.

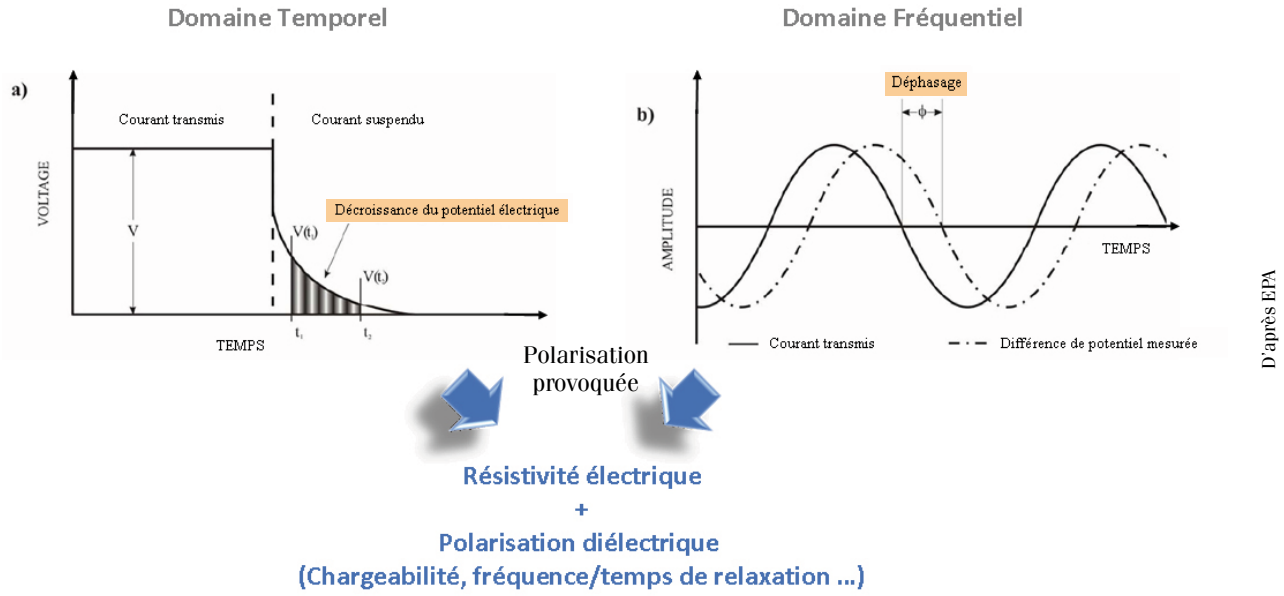
La polarisation provoquée mesure la résistivité électrique complexe d'un matériau ou son inverse, la conductivité électrique complexe. Elle donne des informations sur la capacité du milieu à résister au déplacement des charges électriques (via sa partie réelle) mais aussi sur la capacité du milieu à stocker des charges électriques (via sa partie imaginaire) : c'est l'effet capacitif ou effet de polarisation du milieu.

L'effet de polarisation peut être mesuré de plusieurs manières :

- à partir de la partie imaginaire de la résistivité électrique
- à partir du déphasage entre le signal émis et le signal reçu
- à partir de la chargeabilité du milieu c'est-à-dire du rapport entre le champ électrique induit par l'effet de polarisation et le champ électrique source.

L'effet de polarisation peut être mesuré dans le domaine temporel à partir de la décroissance du signal mesuré après injection du signal ou dans le domaine fréquentiel à partir de la variation de la différence de potentiel rapportée au courant injecté, en fonction de la fréquence de mesure.

C'est l'interprétation des variations de ces paramètres qui permet de conclure sur la mobilité et la dégradation des polluants dans les sols et dans les eaux.



Résultats d'acquisition en polarisation provoquée dans le domaine temporel (a) et dans le domaine fréquentiel (b) [D'après 1].

CONTEXTE D'UTILISATION

Comme toutes les méthodes électriques, cette technique est **peu adaptée à un contexte urbain** et à la présence d'infrastructures enterrées.

La sensibilité et la précision des résultats dépendent à la fois des concentrations et du volume investigué. Il est nécessaire d'avoir un **contraste de chargeabilité suffisant** entre les variations liées à la pollution et celles naturellement présentes dans l'encaissant.

La profondeur maximale d'auscultation dépend de l'espacement entre les électrodes, de la longueur totale du dispositif et des matériaux présents. Plus le dispositif de mesure est étendu en surface, plus la profondeur auscultée est grande mais plus la résolution diminue. La profondeur maximale investiguée peut aller de 10 m à plusieurs centaines de mètres.

L'information fournie est **continue spatialement et semi-quantitative et doit être complétée par des investigations physiques** (fouilles, forages) qui donnent des informations ponctuelles et permettent l'échantillonnage des milieux pour des analyses chimiques quantitatives.

Une étude au cas par cas est nécessaire pour chaque site afin de comprendre le mécanisme de dégradation du polluant et pouvoir interpréter les résultats géophysiques.

LA POLARISATION PROVOQUÉE

À quelle étape ?

La polarisation provoquée est sensible aux contrastes dans le sous-sol, ce qui la rend utilisable à toutes les étapes de gestion d'un site pollué.

Caractérisation du site et de la pollution lors du diagnostic

La polarisation provoquée peut être utilisée pour distinguer des variations d'argilosité dans les différentes couches lithologiques. En effet, grâce à leur surface spécifique importante, les argiles présentent des valeurs de chargeabilité plus importante que d'autres lithologies.

La mesure de la chargeabilité permet également de localiser et d'identifier la migration de certains polluants qui créent un déséquilibre local partiel (polarisation de membrane). C'est le cas des hydrocarbures qui ferment partiellement les pores du matériau.

Suivi des opérations de dépollution et surveillance

La polarisation provoquée est particulièrement adaptée en suivi de dépollution. Une fois le dispositif mis en place, il est possible de répéter autant que nécessaire les mesures *in situ* et suivre à l'échelle du terrain la dégradation du polluant. Au cours de la dégradation des polluants, les produits dérivés peuvent engendrer des variations de chargeabilité électrique de plusieurs %, notamment lors de la précipitation/dissolution de particules métalliques très polarisables. Au cours de la biodégradation des polluants par l'activité microbienne, la surface équivalente du biofilm créé par ces bactéries peut atteindre plusieurs m²/g de sol et créer un effet de polarisation de plusieurs ‰.

Ces sont ces mêmes propriétés qui sont utilisées lors de la surveillance.

POLLUANTS CONCERNÉS

Les polluants qui peuvent être repérés et suivis par la polarisation provoquée sont ceux qui impliquent la discontinuité d'un paramètre physique, généralement des modifications physiques du fluide interstitiel comme les BTEX, HAP, organo-chlorés, phénols et métaux.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel déployé sur le terrain est composé :

- d'une batterie (source d'énergie électrique),
- d'un résistivimètre (générateur de courant continu et récepteur qui mesure les différences de potentiels électriques) équipé pour mesurer l'effet de polarisation dans le domaine temporel (le plus courant) ou fréquentiel,
- d'un ensemble de flûtes (câbles multiconducteurs) connectées aux électrodes plantées dans le sol.

Comme le champ électrique induit est faible en comparaison du champ électrique primaire, il faut veiller à limiter les sources de bruit électrique autant que possible. Ainsi, il est recommandé d'utiliser des électrodes impolarisables.

Électrode impolarisable reliée à un récepteur permettant des mesures de séries temporelles.

© BRGM

MÉTHODOLOGIE

Établissement du programme de reconnaissance à partir des données historiques et de la connaissance topographique et géologique du site. Le programme de reconnaissance détaille la méthode d'acquisition choisie (temporelle ou fréquentielle), la zone étudiée, la configuration de mesure (géométrie, échelle et profondeur) et l'implantation des points/profils de mesure. Il peut contenir une modélisation préalable, un mode opératoire et les résultats du test préliminaire ou des mesures préalables s'ils ont été réalisés.

Acquisition des données sur le terrain

Il est recommandé de faire un premier repérage étendu des variations de résistivité électrique sur le site et de sélectionner à partir de cette première donnée une zone plus resserrée d'étude où le dispositif de polarisation provoquée sera implanté. Les types d'acquisition et les configurations de mesure sont identiques à ceux de la résistivité électrique cependant, la configuration Dipôle-Dipôle est souvent utilisée afin de garantir une bonne qualité de la mesure.

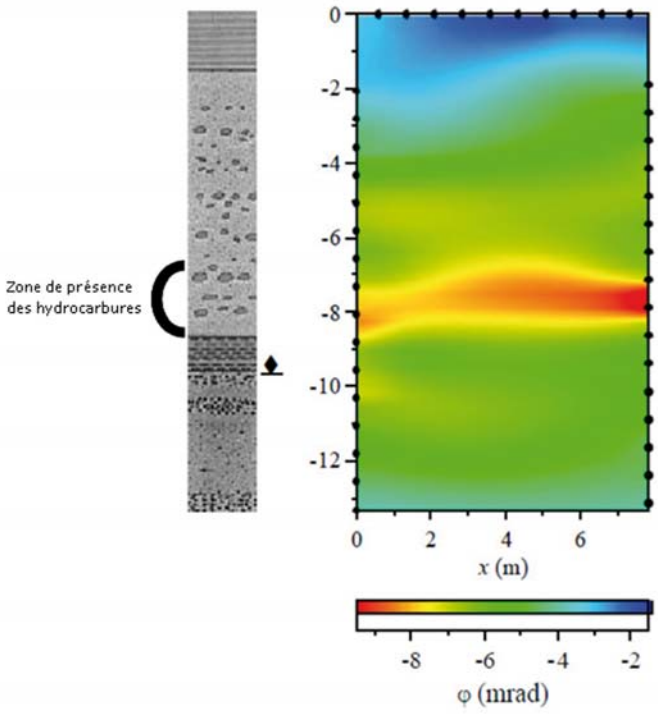
Pour évaluer la qualité des acquisitions, il est recommandé d'utiliser, au moins sur une partie des mesures, un protocole qui permet de vérifier les potentiels réciproques (inversion des électrodes de courant et de potentiel) qui devraient être identiques. Par ailleurs, une paire d'électrodes qui a été utilisée comme dipôle d'injection ne doit pas mesurer de potentiel électrique dans les minutes suivantes pour éviter les effets de polarisation d'électrodes.

Dans le cas du suivi d'opérations de dépollution, il est possible de lancer à distance des mesures *in situ* successives.

Traitement et interprétation des données

Des prétraitements sont réalisés pour repérer et supprimer les valeurs aberrantes et pour supprimer le bruit électromagnétique environnemental. Les potentiels réciproques sont également une partie essentielle de la vérification de la qualité des données. Il est ensuite possible d'obtenir la résistivité électrique et la chargeabilité vraies du sous-sol par inversion.

La restitution des résultats varie selon la méthode d'acquisition (modèle 3D pour la tomographie ou paramètres apparents sans inversion pour le rectangle-gradient), mais inclut toujours deux jeux de données parallèles au moins : un pour la résistivité électrique et un autre pour la chargeabilité.



© d'après USEPA (Slater et al, 2006)

Polarisation provoquée sur un site pollué par des hydrocarbures.

LA POLARISATION PROVOQUÉE

DIAGNOSTIC DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Acquisition

- Technique intégratrice et non destructive,
- Technique sensible à la nature et à l'état d'un sol,
- Mise en œuvre simple,
- Rapidité d'acquisition,
- Grande profondeur d'investigation,
- Bonne couverture en suivi temporel.

INCONVÉNIENTS

Acquisition

- Nécessité d'un contact électrique de qualité avec le sol (difficile et coûteux en milieu urbain ou industriel),
- Perturbation par la présence de nombreux objets conducteurs enterrés ou à proximité (dalle béton armé, rails et tuyaux parallèles au profils, cuve métallique, grillage métallique, barbelés mis à la terre, clôture électrique),
- Multiplicité de sources à l'origine de signaux mesurés (variation de température, présence de zones boisées).

Interprétation

- Nécessité d'investigations complémentaires ou de mesures directes pour l'interprétation

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs non développés, technique rarement utilisée sur le terrain à l'heure actuelle

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La durée d'acquisition dépend du nombres d'électrodes implantées et du nombre de quadripoles mesurés et du temps d'injection (en domaine temporel) ou de la gamme de fréquence de mesure utilisées (en domaine fréquentiel). Le rendement moyen pour des sites d'accès facile (sur terrain plat, sans végétation ni infrastructures de surface) est de 1 tomographies de 500 mètres par jour. Le rendement est plus faible que pour la résistivité électrique car la pose des électrodes impolarisables est plus sensible et le temps de mesure peut être doublé en fonction du temps d'injection ou de la gamme de fréquences choisie.

L'interprétation pour un superviseur nécessite 1 jour d'interprétation pour 1 jour de terrain pour une tomographie, sans compter la rédaction de rapport.

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Délai associé	⧖⧖⧗	⧖⧖⧗

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts associés correspondent au temps passé sur le terrain pour 2 opérateurs (1 ingénieur géophysicien et 1 technicien) dont une personne expérimentée ainsi qu'à l'interprétation par un superviseur. La location de matériel est également un poste de dépense non négligeable (environ 1 000 € pour une semaine).

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Coût associé	€€€	€€€

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] AGAP Fiche de bonne pratique sur la polarisation spontanée

[2] Rapport ADEME - Apports et limitations des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration de l'atténuation naturelle - Projet ATTENA – PHASE 2 - Juin 2013

[3] Rapport ADEME AGAP – Guide des méthodes géophysiques pour la détection d'objets enfouis sur les sites pollués – Janvier 2017

[4] Géophysique appliquée : Code de bonne pratique – BRGM/CGG/CPGF/LCPC - Mars 1992

[5] Fiche de description de l'US EPA

[6] Norme AFNOR 1999 FD X 31-611-2 - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Partie 2 : Guide général pour l'utilisation de méthodes géophysiques en criblage de terrain – Août 1999

LE POTENTIEL SPONTANÉ

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La méthode du potentiel spontané (ou PS) est une technique géophysique qui permet d'estimer les écoulements d'eau dans le sol et de détecter la présence de polluants et leur état de dégradation. Elle est complémentaire des analyses chimiques classiques et apporte une vision spatiale qui permet d'affiner les contours des sources et des panaches de pollution.

Elle repose sur la mesure du potentiel électrique spontané à la surface ou dans le sol. Ce potentiel électrique V_{MN} est mesuré entre une électrode de référence M et une électrode de mesure N. Le potentiel spontané se mesure en volts (ou mV) et dépend de la présence de gradients de potentiels hydrauliques ou chimiques dans le milieu géologique. Contrairement à la tomographie électrique, c'est une méthode de mesure passive c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'injection de courant électrique dans le sol.

Le potentiel spontané est expliqué par plusieurs paramètres qui s'additionnent :

- Le gradient de potentiels d'oxydo-réduction,
- Le gradient hydraulique,
- Le gradient de concentration ionique,
- Le gradient de température,
- La distribution de conductivité électrique du sol.

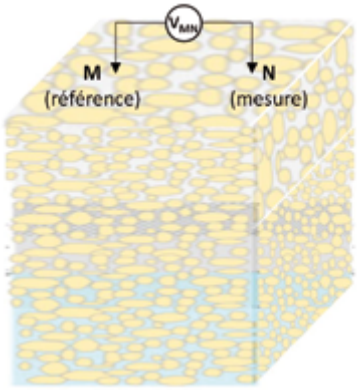


Figure 1 : Principe d'acquisition de données de potentiel spontané sur le terrain.

CONTEXTE D'UTILISATION

La méthode PS est peu adaptée à un contexte urbain et à la présence d'infrastructures enterrées qui perturbent le signal électrique. Le potentiel spontané est également sensible à des contrastes importants de végétation comme une transition clairière-forêt ou à des contrastes de conductivité comme c'est le cas pour les biseaux salés.

La sensibilité de la méthode dépend de la multiplication des sources de bruit et de la méthodologie de mesure employée. Pour limiter l'influence des différentes sources de bruit, il est intéressant de faire du suivi temporel du site, plutôt qu'un état à un instant donné.

Cette technique s'utilise en complément des autres méthodes électriques que sont la résistivité électrique et la polarisation provoquée. Elle permet de compléter les investigations géophysiques en renseignant sur l'écoulement de la nappe et les phénomènes géochimiques présents au droit du site.

L'information fournie est quasi-continue spatialement selon le pas d'échantillonnage choisi et semi-quantitative.

À quelle étape ?

La méthode PS est utilisable à toutes les étapes de gestion d'un site pollué. Elle donne en particulier des informations essentielles lors du diagnostic.

Lors d'un diagnostic avancé, la méthode du potentiel spontané permet d'améliorer la connaissance du modèle hydrogéologique du site ou local en mettant en évidence les gradients hydrauliques. Elle permet également de délimiter des panaches de pollution et d'évaluer leur état de dégradation car le polluant peut également avoir une influence sur les caractéristiques physico-chimiques du fluide, ce qui induit des différences de potentiels et donc des courants électriques spontanés.

La mesure du potentiel spontané permet de surveiller l'évolution de la géométrie d'un panache à travers la modification des propriétés du fluide interstitiel, témoin de la dégradation des polluants. La comparaison des résultats à un état initial couplé à des analyses chimiques permet **d'évaluer la performance du traitement et sa zone d'influence** au cours du temps. Ce sont ces mêmes propriétés qui sont utilisées lors de la **surveillance de site**.

LE POTENTIEL SPONTANÉ

POLLUANTS CONCERNÉS

La méthode du PS permet de repérer et de suivre les polluants qui modifient les propriétés du fluide interstitiel et engendrent des différences de potentiels. Elle est notamment adaptée pour des sites pollués par des polluants organiques, métalliques ou ioniques.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel déployé est composé d'au moins deux électrodes impolarisables, de câbles de préférence blindés et d'un voltmètre à forte impédance d'entrée.

Les électrodes impolarisables sont composées d'un fil de cuivre ou de plomb entouré d'une solution sursaturée en sulfate de cuivre ou en chlorure de plomb. Elles sont en contact avec le sol à l'aide d'une bougie poreuse.

Le voltmètre doit être choisi de manière à avoir une impédance d'entrée au minimum supérieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée entre les électrodes.

© d'après Naudet, 2004

a) Électrode impolarisable, b) Matériel pour une campagne de mesure de potentiel spontané.

MÉTHODOLOGIE

Le programme de reconnaissance est établi à partir des données historiques et de la connaissance topographique et géologique du site. Il détaille la zone étudiée, la configuration de mesure (base fixe ou gradient), l'écartement minimal entre les électrodes, le nombre d'électrodes et l'implantation des points/profils de mesure. Il peut contenir éventuellement une modélisation préalable, un mode opératoire et les résultats du test préliminaire ou des mesures préalables s'ils ont été réalisés.

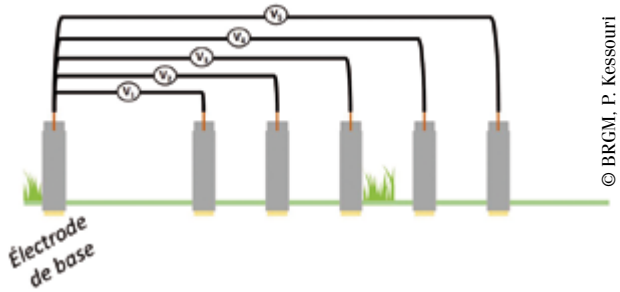
Acquisition des données sur le terrain

Avant d'effectuer la série de mesures sur le terrain, il est recommandé de vérifier la résistance de prise de terre entre l'électrode de référence et l'électrode de mesure. Les mesures seront généralement de bonne qualité si la résistance est inférieure à 2 000 Ohm.

L'acquisition des données sur le terrain doit être effectuée par du personnel compétent, un superviseur géophysicien et un opérateur qualifié. Il est nécessaire d'adopter de bonnes pratiques de mesure pour recueillir le maximum d'informations mais aussi pour minimiser l'impact des sources de bruit sur la mesure. Ainsi, un levé topographique des points de mesure doit être effectué et tout évènement, physique ou temporel, susceptible de perturber la mesure doit être noté et localisé précisément. Afin de réduire les sources de bruit, il est nécessaire d'avoir un bon contact entre les électrodes et le sol en retirant toute végétation autour des électrodes sur quelques dizaines de centimètres et en insérant un mélange de bentonite et d'eau saturée en sel entre les électrodes et le sol. De plus, les électrodes sont enterrées entre 25 et 50 cm de profondeur pour éviter les bruits parasites. La taille de la ligne de mesure doit également être adaptée et les électrodes gardées à la même température. Dans les cas de mesures de suivi temporel, il faut être particulièrement vigilant sur la dérive des électrodes qui peut ne pas être linéaire et les effets des variations rapides de température.

Les mesures PS peuvent être effectuées pour obtenir une cartographie statique de la distribution de potentiel électrique dans le sous-sol, ou pour effectuer un monitoring dans le temps des variations de ce potentiel. Dans les deux cas, trois configurations de mesure différentes peuvent être employées.

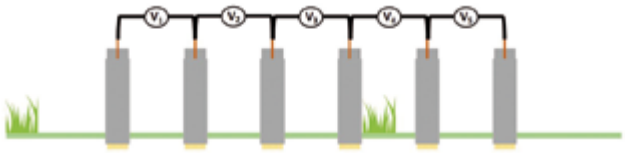
- **Technique de base fixe ou champ total** pour une surface étudiée inférieure à 1 km² : une électrode est fixe (électrode de référence) et l'autre mobile (électrode de mesure). Cette configuration permet une lecture directe du potentiel sur toute la surface d'investigation mais la longueur des profils est limitée par la longueur des câbles car plus le câble est long, plus la mesure est bruitée. Le choix de l'électrode de référence est très important. Il faut veiller à ce qu'elle soit en bon contact électrique avec le sol, que la mesure du potentiel soit stable dans le temps et en dehors de la zone d'anomalie à caractériser. Afin d'améliorer la qualité des données, il est possible d'effectuer un changement de référence lors du post-traitement. Il faut alors exclure l'électrode de référence du jeu de données et prendre un autre point comme référence a posteriori.



© BRGM, P. Kessouri

Configuration de mesure avec la technique de base fixe.

- **Technique de gradient** pour une surface étudiée supérieure à 1 km² : les deux électrodes sont mobiles, distantes d'un pas constant ou non. À chaque nouvelle mesure, la première électrode est placée à l'emplacement de la 2e électrode de mesure précédente. Cette configuration permet de réduire les erreurs liées à la polarisation ou à la dérive des électrodes car à chaque mesure, le potentiel statique est mesuré et retranché à la mesure PS. L'inconvénient réside dans l'accumulation d'erreurs à chaque déplacement du dipôle. Ces erreurs peuvent être liées à des lectures erronées ou à un mauvais contact de l'électrode avec le sol. Selon la force du signal, ces incertitudes peuvent être largement supérieures à ce que l'on cherche à mesurer.



Configuration de mesure avec la technique de gradient.

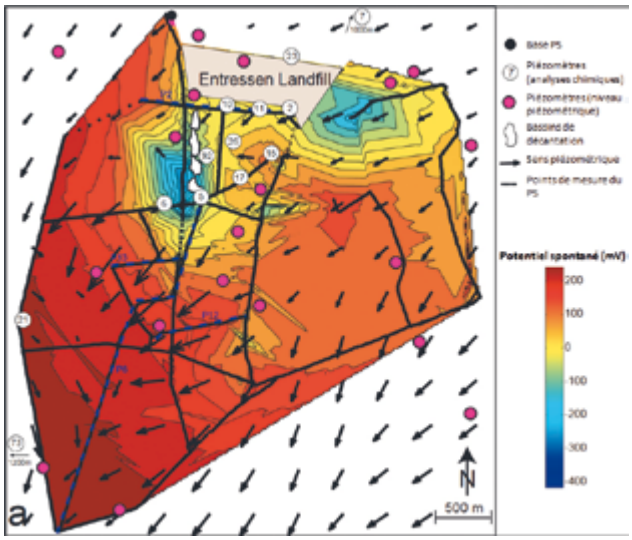
- **Une combinaison de ces deux configurations** est possible en utilisant la technique de la base fixe sur une surface ou un profil donnés, puis en déplaçant la base en suivant la technique de gradient, avant de réemployer la technique de la base fixe. La combinaison permet de limiter les sources d'erreur précédemment décrites. Lors du changement d'électrode de référence, on peut considérer qu'une mesure est stable lorsque sa variation n'excède pas 15 % de sa valeur, ce qui peut prendre plusieurs minutes. Si la mesure demeure instable, il faut penser à vérifier la résistance de prise et potentiellement changer la position de l'électrode de mesure. Afin de quantifier la dérive temporelle, il est recommandé d'effectuer une mesure régulière (toutes les heures) au niveau de l'électrode de référence.

Traitement et interprétation des données

Des prétraitements sont réalisés pour repérer et supprimer les valeurs aberrantes et pour supprimer les effets des différentes sources de bruit. Si la mesure est effectuée en base fixe, un changement de référence peut également être réalisé. Pour extraire l'influence du potentiel d'oxydo-réduction sur la mesure PS, il est nécessaire de dissocier les effets liés à la dynamique d'écoulement de l'eau et donc de connaître le gradient de hauteur piézométrique de l'aquifère étudié. Il est également nécessaire d'étendre la zone de mesure PS au-delà de la surface gouvernant le(s) phénomène(s) étudié(s). Cela permettra, par exemple, de dissocier l'anomalie PS liée au phénomène électrocinétique (gradient de pression hydraulique) et l'anomalie PS générée par le potentiel d'oxydo-réduction.

La restitution des résultats se fait soit en carte, soit en profils de potentiels apparents avec une interpolation des données entre les points de mesure.

Dans le cas d'un monitoring dans le temps, les variations des potentiels électriques à partir d'un état de référence peuvent être représentées.



© V. Naudet, 2004

Composante électrocinétique (en mV) obtenue par interpolation linéaire entre les mesures PS et la hauteur piézométrique.

LE POTENTIEL SPONTANÉ

DIAGNOSTIC DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Investigations

- Technique non destructive et non intrusive,
- Rapidité d'acquisition,
- Mise en œuvre très simple,
- Très peu de matériel à déployer,
- Surfaces importantes à moindre coût,

Résultats d'interprétation

- Technique intégratrice (une valeur pour chaque mesure).

INCONVÉNIENTS

Investigations

- Perturbation par la présence de nombreux objets conducteurs enterrés ou proches (béton armé, rails et tuyaux parallèles aux profils, cuve métallique, grillage métallique, barbelés mis à la terre, clôture électrique),
- Nécessité d'un contact électrique de qualité avec le sol (difficile et coûteux en milieu urbain ou industriel),

Résultats d'interprétation

- Mesure indirecte (sans identification directe),
- Mesure relative (nécessite des investigations complémentaires),
- Interprétation complexe (plusieurs phénomènes peuvent donner le même résultat de mesure),
- Besoin de personnel compétent et expérimenté.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés ou en cours de développement, technique peu utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide. Il faut compter environ 5 minutes par mesure pour obtenir les conditions idéales et une centaine de mesures peut être effectuée en une journée, si les conditions d'accès et de progression sur le site sont aisées. Le traitement et l'analyse qualitative des données est rapide, quand on ne s'occupe que des éléments cartographiques ou en profil. L'inversion des données est assez longue et reste actuellement restreinte aux publications scientifiques.

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Délai associé	⧖⧖	⧖⧖

⧖: jour / ⧖⧖: semaine / ⧖⧖⧖: mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût du matériel est faible. Il faut compter environ 200 € pour un voltmètre haute impédance et 200 € pour deux électrodes impolarisables. Le budget matériel est plus important dans le cas d'un suivi temporel (évolution des sources lors de la dépollution par exemple). Il faut compter 100 € par électrode supplémentaire et 3 000 € pour un datalogueur et une journée d'installation des 20 électrodes. Le coût associé aux investigations correspond au temps passé sur le terrain par deux opérateurs (1 ingénieur géophysicien et 1 technicien) dont une personne expérimentée ainsi qu'à l'interprétation par un superviseur.

PHASE	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT ET INTERPRÉTATION
Coût associé	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport ADEME - Apports et limitations des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration de l'atténuation naturelle - Projet ATTENA – PHASE 2 - Juin 2013

[2] Naudet, V. (2004). Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés (Doctoral dissertation), Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III

[3] Norme AFNOR 1999 FD X 31-611-2 - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Partie 2: Guide général pour l'utilisation de méthodes géophysiques en criblage de terrain – Août 1999

[4] Fiche AGAP qualité: https://www.agapqualite.org/wp-content/uploads/2019/07/CBP_AGAP_ELEC03_rev01_Polarisation-Spontanee_GT.pdf

LA GÉOSTATISTIQUE

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

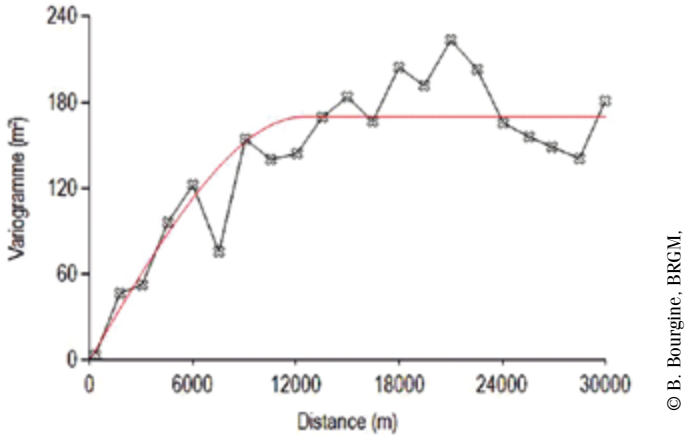
La géostatistique regroupe un ensemble de méthodes mathématiques qui permet, à partir de données géoréférencées (localisation X, Y et Z), de comprendre les phénomènes et de les représenter spatialement. L'analyse des données à partir de laquelle sont modélisés les phénomènes permet notamment leur interpolation, c'est-à-dire la prédiction d'une variable en un point non mesuré. Elle permet également de fournir un niveau d'incertitude de l'interpolation au niveau local.

La géostatistique étudie des variables physiques régionalisées c'est-à-dire qui varient selon la position dans l'espace et dans le temps : c'est le cas d'une cote piézométrique, d'une concentration, d'un flux, ou de la profondeur et l'épaisseur d'une couche géologique. L'étude géostatistique permet de modéliser théoriquement les variations de la variable dans l'espace et éventuellement d'exploiter les relations entre cette variable et d'autres variables disponibles pour améliorer la qualité des prédictions.

Le variogramme, le krigeage et les simulations conditionnelles sont les outils et méthodes les plus courants. **Le variogramme permet de quantifier et d'analyser la continuité spatiale d'un phénomène, c'est à dire de mesurer le degré de ressemblance d'une variable en fonction de la distance et de la direction.** L'ajustement du variogramme expérimental aboutit à un modèle théorique.

Le krigeage est un estimateur linéaire exact, non biaisé, basé sur le variogramme. Il tient compte de la distance entre les données et les points cibles (grille), d'éventuelles anisotropies et permet d'utiliser des variables auxiliaires corrélées avec le phénomène étudié. Cette technique minimise la variance d'estimation et assure la meilleure estimation globale d'une variable. Le krigeage est utilisé pour estimer une quantité moyenne locale d'un polluant dans un milieu.

Des **simulations conditionnelles** permettent d'obtenir des cartes équiprobables en conservant la même distribution statistique que le phénomène étudié ou de gérer des valeurs censurées pour prendre en compte les valeurs inférieures aux limites de détection par exemple. **Les simulations géostatistiques sont fréquemment utilisées pour calculer les risques de dépassement de seuil et pour les cartographier** (par exemple, 90 % des simulations obtenues dépassent le seuil choisi).



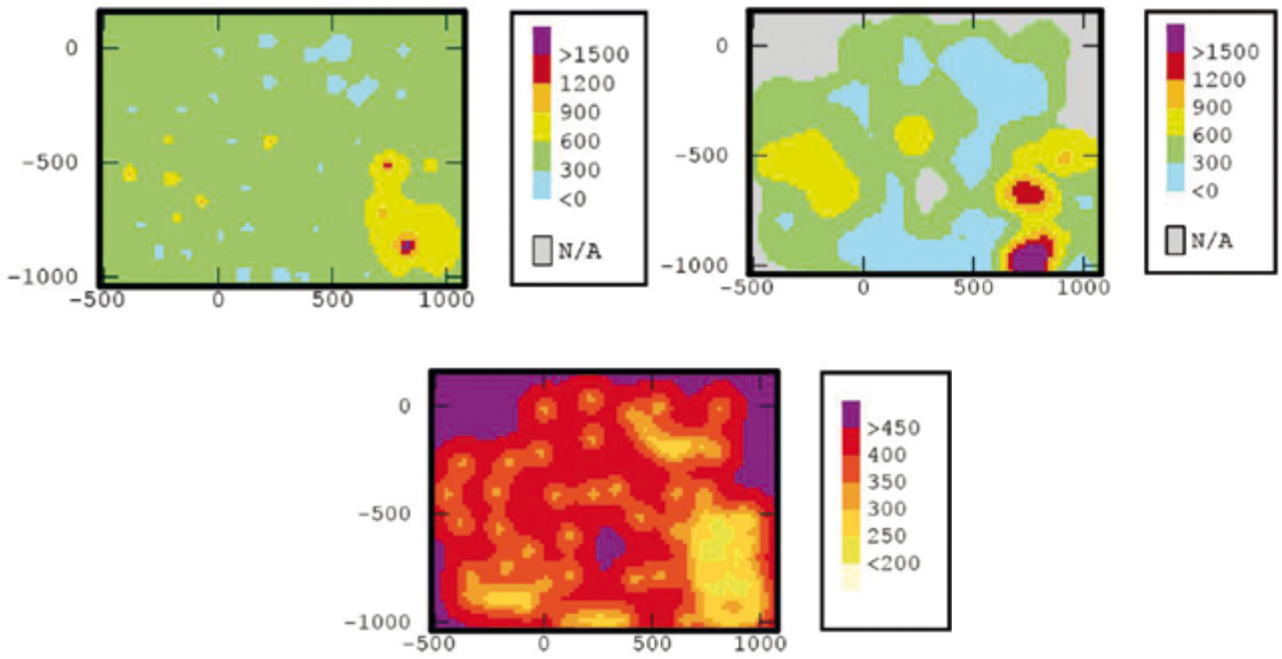
© B. Bourgine, BRGM,

Le variogramme théorique (en rouge) modélise la variation des teneurs mesurées (en noir) avec la distance

Dans le cadre de l'étude des sites et sols pollués, un modèle géostatistique peut être utilisé dès la phase d'investigations et actualisé jusqu'à la phase de travaux. L'utilisation du modèle estimé est différente selon l'étape de gestion du site. La géostatistique peut ainsi permettre d'identifier les zones présentant des incertitudes (zones blanches ou lacunes de points) et nécessitant des investigations complémentaires. Elle permet l'optimisation du réseau de points de mesure pour délimiter une pollution sur la base d'éléments ou d'hypothèses factuelles. La géostatistique peut enfin permettre de mieux estimer la quantité de polluant dans un milieu ou d'améliorer l'estimation du volume de terres susceptibles de dépasser une concentration seuil.

A l'issue d'une étude géostatistique, le niveau de connaissance du site est estimé à l'aide de la représentation graphique continue 2D ou 3D de la variable choisie et de l'indice de confiance associé à cette représentation graphique. La restitution visuelle peut correspondre au krigeage ou à des cartes de probabilité de dépassement de seuil. Le krigeage est toujours accompagné de sa carte d'incertitude.

LA GÉOSTATISTIQUE



Cartographie des teneurs sans géostatistique, avec géostatistique et incertitude associée à la carte géostatistique – Source [1]

CONTEXTE D'UTILISATION

La plus-value des géostatistiques réside dans les études de sites à enjeux et/ou les sites pour lesquels les jeux de données sont suffisamment importants. En revanche, elles ne sont pas nécessaires dans les situations d'actions simples et pas adaptées dans le cas de sites remblayés, profondément remaniés ou à géologie complexe. Il est possible d'utiliser la géostatistique uniquement pour l'analyse des données pour la définition de volumes de terres à traiter ou pour l'aménagement d'un site en lien avec une évaluation des risques sanitaires. L'ampleur de l'étude géostatistique doit dépendre de l'enjeu associé à l'étude et de la pollution.

Par ailleurs, le lien avec le métier des SSP est primordial afin de pouvoir comprendre les phénomènes modélisés et que la situation représentée corresponde le plus possible à la réalité du terrain. Lorsque les phénomènes modélisés sont issus d'une activité anthropique, l'analyse variographique peut être délicate.

La réussite de cette méthode dépend de la qualité des données d'entrée. Les données doivent être en nombre suffisant au droit du site (avec un minimum de 30 valeurs) et de qualité homogène. Des données sont de qualité homogène si par exemple les échantillons ont été collectés sur un même horizon, acquis avec la même méthodologie si les coupes lithologiques de sondages ont été relevées par un même opérateur, ou si les analyses proviennent d'un même laboratoire. Il est important d'examiner l'erreur de l'estimation qui est donnée par la variance de krigeage. La cartographie de cette erreur permet d'identifier les zones les moins informées par les données et pour lesquelles l'acquisition de données complémentaires peut être judicieuse. Attention cependant, la vraie incertitude a plusieurs sources : l'incertitude du krigeage liée à la modélisation théorique du variogramme et celles des erreurs issues de l'incertitude des données (représentativité de l'échantillon, erreur de mesures, erreur d'analyse).

La géostatistique est un outil d'aide à la décision et de justification dans l'implantation de nouvelles investigations. Elle permet d'apporter des éléments techniques avec une représentation compréhensible par un public non-sachant.

À quelle étape ?

La géostatistique est essentiellement utilisée lors du **diagnostic**. Lors de cette étape, la géostatistique permet d'orienter la stratégie d'échantillonnage en produisant des cartes d'incertitudes. Elle permet une meilleure compréhension de la pollution et l'identification des sources ainsi que des voies de migration.

À la fin des phases d'investigations, les modélisations permettent une représentation graphique des variables d'études. Ces cartes donnent une information sur l'état des milieux et servent également de base pour l'élaboration de scénarios de gestion (bilan massique, volumes à traiter, masses de polluants mises en jeu…). L'estimation de l'incertitude associée aux masses permet le dimensionnement des travaux.

Lors des étapes de **dépollution et de suivi**, la géostatistique est utilisée à des fins de représentations graphiques d'une variable à un instant t.

Lors des étapes de réhabilitation des friches, la géostatistique, couplée à l'évaluation des risques sanitaires permet une optimisation des plans de réaménagement.

Enfin, à chaque étape de gestion, la géostatistique est un outil de communication avec les différents acteurs du projet (maître d'ouvrage, riverains, administration).

La géostatistique est également un des outils utilisés pour déterminer les valeurs de fonds pédogéochimiques anthropisés ou naturels à l'échelle d'un territoire.

POLLUANTS CONCERNÉS

La géostatistique est applicable quel que soit le type de polluant. Néanmoins, la fiabilité des résultats dépend de la qualité des données d'entrée. L'analyse spatiale est particulièrement adaptée à la modélisation d'un phénomène de diffusion ou d'interaction spatiale. Il est également possible d'utiliser les corrélations entre substances ou phénomènes.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Un ordinateur équipé d'un logiciel adapté aux méthodes géostatistiques est nécessaire pour la réalisation des traitements. Plusieurs logiciels sont disponibles et se différencient selon les cas d'étude plus ou moins complexes. L'utilisation des logiciels de géostatistique nécessite néanmoins une expertise poussée.

MÉTHODOLOGIE

Une étude géostatistique commence par l'analyse exploratoire des données qui consiste notamment à valider les données d'entrées, vérifier leur homogénéité, identifier des données aberrantes et rechercher les corrélations judicieuses pour utiliser le maximum de données représentatives. Des processus de traitement des données initiales peuvent être réalisés pour garantir leur homogénéité (régularisation pour palier des variations de taille du support d'analyse, declustering pour prendre en compte les effets de données groupées) ou pour satisfaire les hypothèses de calcul (transformation log-normale par exemple dans le cas d'une distribution non normale du jeu de données initiales).

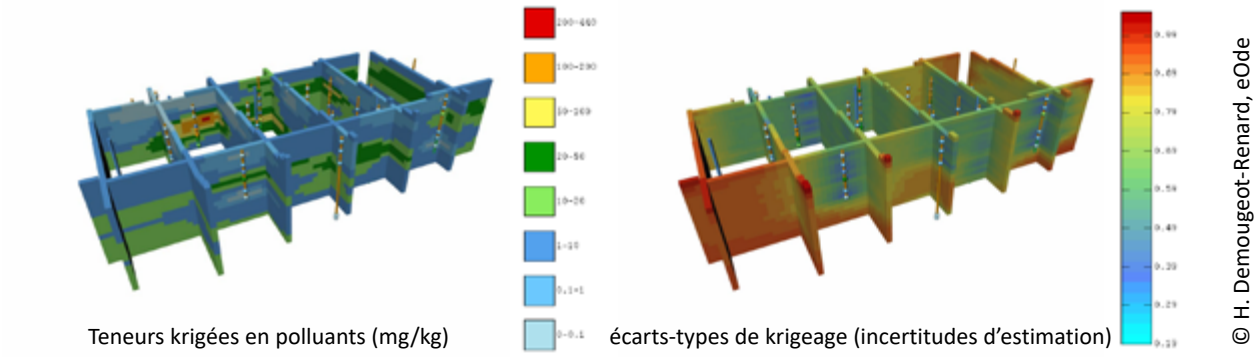
À l'issue de la phase d'analyse exploratoire des données, la variographie permet de modéliser par un ou plusieurs variogrammes théoriques les variations spatiales des données.

Le modèle de variogramme obtenu permet ensuite de réaliser une interpolation en chaque point de l'espace et de la représenter sur une cartographie. Selon les besoins, il est possible de réaliser un krigeage qui donne une estimation de la variable ou bien de générer un grand nombre de simulations respectant les données du phénomène étudié et sur lesquelles un traitement statistique permet de calculer des probabilités. Les probabilités de dépassement de seuil donnent également le risque qui est associé au choix d'une concentration seuil (prise en compte d'une terre non polluée comme polluée ou inversement).

Les conclusions de l'analyse dépendent de l'objectif et du stade de gestion du site : elle peut conduire à une stratégie d'échantillonnage complémentaire, ou à un volume de terres impactées ou à traiter.

Points de vigilance :

- Une étude géostatistique doit être réalisée en concertation avec des spécialistes en SSP.
- Les cartes diffusées à l'issue d'une étude géostatistique sont simples et efficaces pour la transmission d'un message mais il est essentiel que la méthode de calcul soit comprise par les acteurs manipulant ces cartes afin de les interpréter correctement. Les légendes utilisées (intervalles de valeurs, couleurs,...) doivent être réfléchies pour qu'elles n'orientent pas voire ne faussent pas la représentation des résultats.
- Les changements de support inhérents à la méthode d'échantillonnage (usage de plusieurs outils) ou au passage du support de point (échantillon) aux blocs de terre (unité de surface ou de volume de dépollution) sont des questions à première vue annexes mais délicates tant leur effet dans l'estimation de la quantité de terres polluées est significatif.



Résultat de traitement : krigeage 3D de teneurs en polluant et incertitude associée.

LA GÉOSTATISTIQUE

DIAGNOSTIC DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Polluants

- Utilisable avec l'ensemble des polluants,
- Exploitation de variables auxiliaires potentiellement corrélées.

Matériel

- Ne nécessite qu'un logiciel de géostatistique appliqué aux sites pollués,

Influence sur les résultats et incertitudes

- Quantification des incertitudes associées à la modélisation géostatistique,

Résultats d'interprétation

- Outil d'aide à la décision,
- Appui à la communication.

INCONVÉNIENTS

Données

- Nécessite un nombre minimal de données géoréférencées (X, Y, Z),
- Importance de données de qualité et homogènes,
- Temps de qualification des données et de mise en forme potentiellement long.

Interprétation

- Nécessite une très bonne expertise du sujet malgré l'apparence de cartes simples.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Les délais associés à une étude géostatistique dépendent de la quantité et de la qualité des données disponibles, de la connaissance du phénomène et du type de gestion possible ou attendue. La durée d'une étude géostatistique peut être d'une journée si les données sont de bonne qualité, informatisées, géoréférencées et s'il y a une bonne connaissance préalable des phénomènes. Une étude plus poussée intégrant un travail préparatoire sur les données, une réflexion sur les phénomènes étudiés et une modélisation multicritères sur un site complexe peut durer plusieurs semaines voire plusieurs mois.

PHASE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖⧖⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de traitement sont associés à la durée de la prestation et peuvent varier de plusieurs centaines d'euros pour une étude simple à plusieurs dizaines de milliers d'euros dans le cas d'une étude très complexe. Le coût annuel de la licence des logiciels est de plusieurs milliers d'euro, il dépend des fonctionnalités du logiciel et du besoin en support technique.

PHASE	TRAITEMENT
Coût associé	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Géostatistique appliquée aux sites et sols pollués- Manuel méthodologique et exemples d'applications – GeoSiPol – Novembre 2005

[2] Journée technique sur la géostatistique appliquée aux sites pollués – REX et perspectives ADEME - 23 janvier 2019

[3] Fiches techniques – GeoSiPol : Fiche n°1 : Comment passer des analyses chimiques à la cartographie des teneurs en polluants ?, Fiche n°2 : Comment délimiter et quantifier les zones à dépolluer ?, Fiche n°3 : Comment intégrer toute l'information, de l'historique aux analyses de site ?, Fiche n°4 : Quel est l'apport de la Géostatistique à l'échantillonnage des sites pollués ?

[4] Guide de détermination des valeurs de fonds dans les sols – Échelle d'un site – ADEME novembre 2018, pages 87 - 98

[5] La modélisation géostatistique des milieux anthropisés - HDR Chantal de Fouquet, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006

[6] Caractérisation géostatistique de pollutions industrielles de sols : cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur d'anciens sites de cokeries - Thèse Nicolas Jeannée, Mines de Paris – mai 2001

LE COUPLAGE DE MESURES DE TERRAIN ET DE LA GÉOSTATISTIQUE

DES OUTILS ET MÉTHODES POUR L'OPTIMISATION D'UNE CAMPAGNE D'INVESTIGATIONS

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Le couplage itératif de la géostatistique avec des mesures de terrain regroupe un ensemble d'outils et de méthodes mathématiques qui peut permettre, à partir des résultats de mesures de terrain, de **conduire et rationaliser une campagne d'investigations**. L'objectif est de réduire au mieux pendant la campagne de terrain l'incertitude sur la localisation de la pollution ou encore sur l'estimation d'un volume de sols pollués dont la teneur excède une valeur cible (seuil, objectif…).

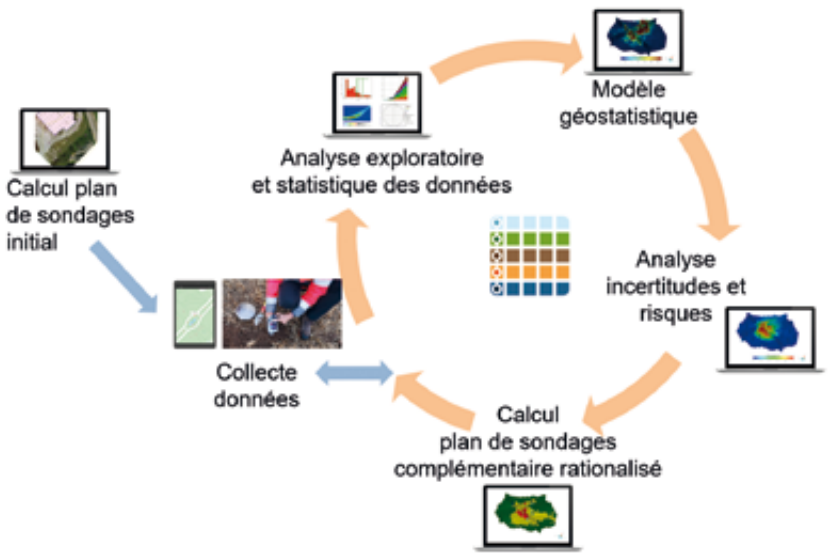
Cette **démarche itérative** repose sur les étapes de collecte et d'analyse des données mesurées sur site et de traitement géostatistique qui sont à répéter à chaque phase. Le traitement géostatistique mis à jour au fur et à mesure permet d'actualiser le modèle de pollution des sols, des gaz et eaux souterraines et le modèle d'incertitudes spatiales. Grâce au modèle d'incertitudes, il est possible de proposer un nouveau plan d'investigations (sondages, piézomètres…) pour la phase suivante, dans les zones classées comme trop incertaines. L'actualisation de ce traitement géostatistique permet de décider à chaque itération de diminuer encore l'incertitude sur les estimations et donc d'améliorer considérablement l'évaluation de l'état de pollution d'un site. Ce traitement peut être réalisé en temps réel, après l'acquisition de chaque nouvelle donnée, ou à une fréquence choisie qui détermine le nombre de données à traiter et à positionner à chaque itération.

Le **couplage des outils de mesures rapides sur site avec un traitement géostatistique** permet donc une conduite de campagnes d'investigations rationalisée : à chaque itération, le niveau de connaissance de la pollution est mis à jour pour décider de l'intérêt d'apporter de nouvelles données.

La démarche de couplage permet de répondre aux exigences suivantes :

- **Tenir compte des contraintes de coûts et de délais d'une campagne d'investigations**. Pour que les campagnes de terrain et de modélisation puissent s'enchaîner sans délai d'attente ou perte de temps pour l'opérateur de terrain ou le modélisateur, le transfert des données de terrain, le traitement géostatistique et la récupération du positionnement des prochains points de sondages (X, Y) ou d'échantillonnage (Z) doivent être convenablement synchronisés (via tablettes, GPS, connexion WIFI, drones…).
- **Être utilisable dans une grande variété de situations de pollution** (2D ou 3D, mono ou multi-polluants), **de contraintes de terrain** (inaccessibilité de certaines zones à l'échantillonnage) **et de contextes réglementaires** (valeurs seuils, valeurs cibles, taux d'abattement…). Les programmes de traitement géostatistique ont donc été conçus pour être les plus généraux possibles.

Cette démarche suppose de connaître sans délai l'état de pollution des échantillons collectés, condition que les outils de mesures sur site remplissent. Le couplage avec l'XRF portable est le plus fréquent, celui avec d'autres outils est en cours de développement (LIBS, GC MS portable, PID, hyperspectral…) à partir du moment où une interface d'échange des données est disponible pour exploiter les résultats dans le modèle géostatistique.



© d'après le projet MATRICE

Principe du couplage mesures de terrain et traitement géostatistique, utilisable à une fréquence choisie.

LE COUPLAGE DE MESURES DE TERRAIN ET DE LA GÉOSTATISTIQUE

CONTEXTE D'UTILISATION

Le couplage avec des mesures de terrain permet la conduite d'une **unique campagne d'investigations** dans des temps plus courts que ne le permettent les campagnes successives d'analyses des sols en laboratoire : il n'y a pas d'attente liée aux délais analytiques puis à l'organisation d'une nouvelle campagne de terrain.

La réussite de la démarche dépend de la qualité et de la quantité des données acquises. Les données doivent être en nombre suffisant au droit du site (un minimum de 30 valeurs est recommandé) et de qualité homogène (taille et nature des échantillons, prélèvements sur un même horizon et acquis avec la même méthodologie). Les limites de quantification dépendent du polluant et de la technique de mesure de terrain mais sont maintenant suffisamment basses pour acquérir des données de qualité, notamment pour les ETM (éléments traces métalliques).

Enfin, les experts en géostatistique et en sites et sols pollués doivent pouvoir communiquer pour bien comprendre les phénomènes modélisés. D'un point de vue pratique, la démarche suppose de comprendre et définir convenablement les incertitudes à considérer par la suite dans la démarche de gestion, de réaménagement ou de dépollution de site.

La communication vers un public non-sachant est facilitée par les cartes obtenues mais nécessite une présentation simplifiée de celle-ci.

.

À quelle étape ?

Le couplage de la géostatistique avec les mesures de terrain est possible à l'issue des étapes préalables de levée de doute et d'études historique, documentaire et mémorielle. Il est surtout utilisé lors de **diagnostics** pour cartographier les pollutions ou estimer des masses de polluants ou de volumes de sols pollués, tout en quantifiant les incertitudes relatives à ces estimations.

Cependant, l'obtention très rapide de cartographies ou d'estimation de quantités en fait un outil adapté :

- Au **suivi de dépollution** pour optimiser les volumes impactés à traiter,
- A la **gestion des déblais** pour l'orientation en un temps réduit des terres excavées en filières appropriées,
- A la **validation des travaux de dépollution** pour implanter les analyses de récolement des travaux et apporter un indice de fiabilité important à ces résultats. C'est un atout déterminant pour l'étude des risques résiduels.

POLLUANTS CONCERNÉS

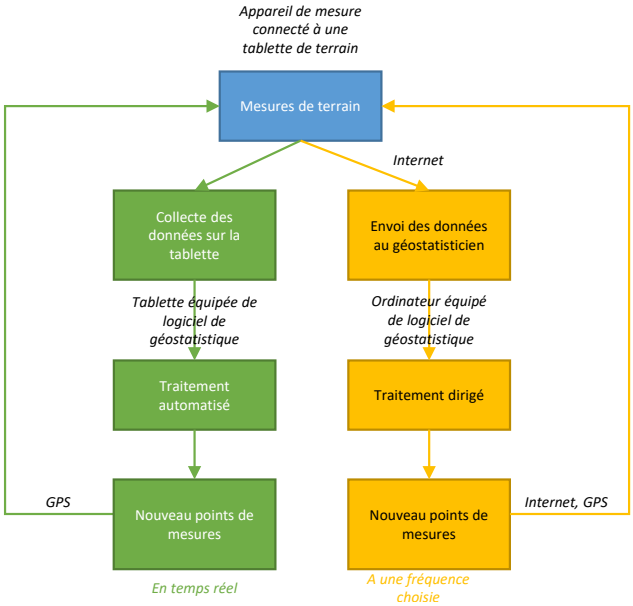
La démarche est applicable **quel que soit le type de polluant**, dès lors qu'une **corrélation spatiale** peut être établie à partir des données d'entrée. L'analyse spatiale s'applique en particulier à des pollutions diffuses conditionnées par une ou plusieurs sources de pollution et un processus de migration de la pollution. Il est également possible de prendre en compte des corrélations entre polluants et des données indirectes (PID, odeur, couleur, typologie du sol).

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

La technique de mesure de terrain doit être adaptée au couplage, de manière à pouvoir déverser dans le logiciel de traitement géostatistique les données au fur et à mesure de leur acquisition.

La collecte des données peut se faire à partir de l'appareil de mesure de terrain lui-même ou d'un téléphone ou d'une tablette associée. L'opérateur de terrain doit également disposer de techniques **de positionnement géographique précis** (GPS différentiel permettant une précision de l'ordre du centimètre).

Pour le traitement géostatistique, **une tablette de terrain ou un ordinateur** équipé de programmes de traitement géostatistique adapté est nécessaire. Plusieurs logiciels sont disponibles et se différencient selon les méthodes qu'ils proposent et les facilités d'utilisation qu'ils offrent (avec ou sans traitement automatisé) pour guider l'utilisateur dans la réalisation des différentes tâches du traitement géostatistique. L'utilisation des logiciels de géostatistique nécessite néanmoins une certaine expertise y compris sur l'application aux SSP.



Deux exemples de couplage : traitement géostatistique complètement automatisé à gauche, traitement semi-automatisé ou dirigé avec intervention d'un géostatisticien à droite.

MÉTHODOLOGIE

Une **étape préalable** est nécessaire pour **valider la technique de mesure de terrain** en fonction des polluants à mesurer et de la nature des sols. Il convient aussi de vérifier le bon fonctionnement des modes et formats d'échanges de données numériques entre les différents appareils utilisés : de mesures de terrain, tablette, serveur d'échange, ordinateur…

Dans le cas de données déjà acquises sur le site, la vérification de la qualité des données d'entrée du modèle est un point primordial pour la réalisation de la modélisation. Un premier modèle géostatistique de la pollution des sols peut être créé selon l'approche recommandée par le groupe de travail GeoSiPol.

Sur le terrain, chaque étape repose sur les phases de collecte des données puis de traitement géostatistique.

Il est possible d'enregistrer en temps réel les valeurs fournies par l'appareil de terrain (indice globalisant PID en mV, teneur non corrigée en ETM fourni par le XRF…) ou bien une variable déduite des valeurs de terrain, après correction (mg/kg…). Cette deuxième possibilité nécessite une relation entre la variable et les valeurs de terrain (relation entre teneurs en COHV et mesure PID, teneur en ETM mesurée en laboratoire et teneur mesurée par le XRF de terrain…) et donc une campagne préalable sur le terrain mais permet d'appliquer des seuils (valeurs réglementaires d'acceptation en décharge, seuils de gestion de pollution…) ce qui offre davantage de possibilités en termes de résultats opérationnels.

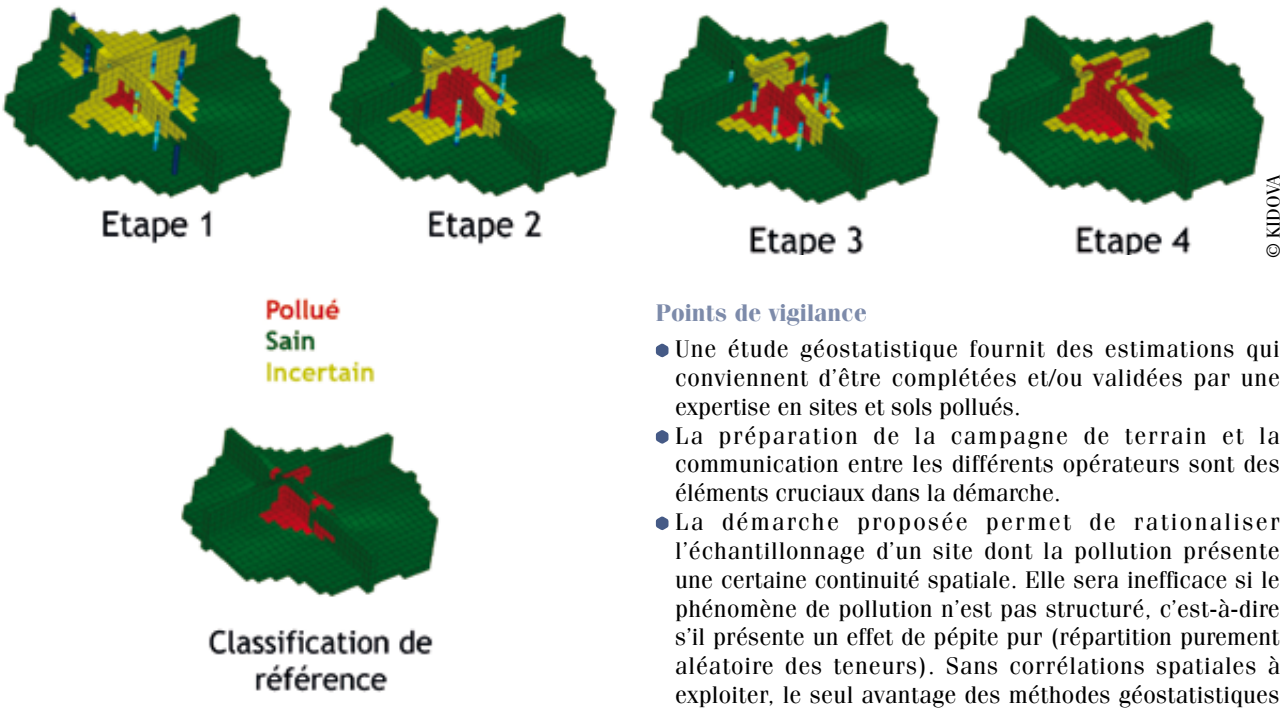
La réalisation d'analyses complémentaires en laboratoire permet également de corréler les mesures de terrain aux analyses en laboratoire lorsque des résultats de mesure certifiés sont nécessaires.

Le traitement géostatistique comprend ensuite :

- **La mise à jour du modèle géostatistique** de pollution des sols (mise à jour possible des modèles statistiques, de tendances spatiales, de variogrammes ou co-variogrammes, de corrélation entre polluants),
- **La mise à jour du modèle d'incertitudes spatiales** avec la quantification et la proposition d'une délimitation des volumes de sols pollués par rapport à des critères de dépassement de seuils relatifs à un scénario de gestion d'une pollution. Les seuils peuvent être des seuils de teneurs (teneurs limites en polluant au-delà desquelles les sols doivent être traités, mis en décharge ou valorisés) ou des seuils de risque (indices de risque ou excès de risque individuel au-dessus desquels les sols sont considérés comme susceptibles de nuire à l'homme et son environnement) ou un objectif de réhabilitation (dans le cas d'un abattement de masse de polluant),
- **Le calcul d'un nouveau plan d'investigations** (2D ou 3D) pour l'itération suivante qui repose sur une méthode de calcul qui détermine la stratégie d'échantillonnage : nombre de nouveaux points d'investigations à calculer (dépend du mode opératoire utilisé, en temps réel ou à une fréquence choisie) et positionnement pour lever au mieux les incertitudes à l'intérieur de la zone incertaine (une répartition de type régulière est généralement recommandée avec des adaptations possibles).

La mise à jour du traitement peut être réalisée en temps réel, après l'acquisition de chaque nouvelle donnée, ou à une fréquence choisie qui détermine le nombre de données à traiter et à positionner à chaque itération. Dans tous les cas, l'efficacité de la démarche dépend pour beaucoup de la méthode de calcul de plans d'investigations utilisée.

Les étapes de mesures sur site et de traitement géostatistique des données sont répétées jusqu'à ce que la classification des sols ait atteint un niveau de précision acceptable ou bien lorsque le coût ou la durée de reconnaissance est épuisé.



Classement des mailles de terres en fonction de l'avancée de la campagne d'investigations.

Points de vigilance

- Une étude géostatistique fournit des estimations qui conviennent d'être complétées et/ou validées par une expertise en sites et sols pollués.
- La préparation de la campagne de terrain et la communication entre les différents opérateurs sont des éléments cruciaux dans la démarche.
- La démarche proposée permet de rationaliser l'échantillonnage d'un site dont la pollution présente une certaine continuité spatiale. Elle sera inefficace si le phénomène de pollution n'est pas structuré, c'est-à-dire s'il présente un effet de pépite pur (répartition purement aléatoire des teneurs). Sans corrélations spatiales à exploiter, le seul avantage des méthodes géostatistiques par rapport à des méthodes statistiques plus classiques est de permettre de quantifier l'incertitude associée aux cartographies produites.

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Investigations
- Augmentation du nombre de mesures,
- Numérisation immédiate des données collectées (transferts de données et erreurs de saisie réduites),
- Meilleur positionnement des points d'investigations,
- Campagne d'investigations unique possible.

Polluants
- Utilisable avec l'ensemble des polluants (selon l'appareil de mesure de terrain),
- Utilisation possible d'informations indirectes sur l'état de pollution des sols.

Influence sur les résultats et incertitudes
- Quantification des incertitudes des résultats de la modélisation géostatistique.

Résultats et interprétation

Outil d'aide à la décision et d'appui à la communication,
- Résultats en temps réel ou quasi-temps réel.

INCONVÉNIENTS

Investigations
- Campagne de terrain plus longue et donc plus onéreuse.

Données
- Importance de données de qualité et homogènes,
- Importance de données d'entrée géolocalisées.

Matériel
- Besoin de matériel de terrain adapté, connecté et permettant des analyses fiables (limites de quantification faibles, reproductibilité),
- Besoin d'une bonne gestion de la recharge des batteries.

Résultats d'interprétation
- Besoin de personnel formé à la géostatistique pour préparer et suivre les campagnes de reconnaissance,
- Vigilance à conserver pour les représentations (codes de couleur, gammes de teneurs représentées au risque d'une vision erronée de la situation).

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, interfaces et logiciels développés ou en cours de développement, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La durée de la phase sur site est optimisée. Les traitements géostatistiques sont réalisés automatiquement à l'entrée des nouvelles données ou de manière différée en fin de journée. Des phases de préparation de l'étude préalable au terrain et de traitement final de l'ensemble des données par une personne formée à la géostatistique sont également à prendre en compte. La durée de la campagne dépend du site, de l'étude et de l'outil de mesure de terrain. Elle peut varier entre quelques jours et plusieurs semaines.

PHASE	ACQUISITION DU MATÉRIEL	CAMPAGNE D'INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)
Délai associé	–	⧖ ⧖ ⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts liés à la campagne de terrain dépendent principalement de l'outil de mesure de terrain utilisé. Les coûts d'acquisition ou de location du matériel pour collecter les données et les traiter (ordinateur, tablette, logiciel) sont de quelques milliers d'euros. Bien que certains traitements soient automatiques, il convient d'intégrer le coût de préparation et de validation des résultats par une personne formée à la géostatistique.

PHASE	ACQUISITION DU MATÉRIEL	CAMPAGNE D'INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)
Coût associé	€€€	€ €€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Reconnaissance assistée de sites pollués par l'utilisation conjointe de mesures rapides sur site et de traitements géostatistiques - Conception et validation d'une démarche itérative de reconnaissance - Rapport final REPERAGE, Novembre 2008

[2] Projet FUI « MATRICE » : Outil de prospection intégré et d'analyse en temps réel pour améliorer les diagnostics - Novembre 2008 et présentation du projet aux 4èmes rencontres de la recherche sur les sites et sols pollués - Calcul de plans d'échantillonnage rationalisés pour la conduite de campagne de reconnaissance, Novembre 2019, p41

[3] Présentation du projet Esopol aux 4èmes rencontres de la recherche sur les sites et sols pollués - Développement et intégration d'un outil de traitement géostatistique dans un analyseur portable LIBS portable, - Novembre 2019, p317 et Vidéo de description du projet

LA pXRF

MESURE DES MÉTAUX SUR LE TERRAIN PAR LA SPECTROMÉTRIE PORTABLE DE FLUORESCENCE X

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La pXRF est une technique de mesure de terrain qui permet d'obtenir des informations sur **la présence** (résultats qualitatifs) et **l'abondance** (résultats semi-quantitatifs à quantitatifs) **d'éléments trace métalliques (ETM) pendant la phase de terrain** sans avoir nécessairement recours à un laboratoire d'analyses.

La pXRF est relativement simple d'utilisation, bien qu'elle puisse nécessiter une phase de préparation, et les résultats obtenus permettent de **sélectionner les échantillons** à prélever ou à envoyer pour analyse(s) complémentaire(s) dans un laboratoire.

Étant une technique de mesure de terrain, la pXRF donne une réponse rapide et en temps réel ce qui permet de multiplier le nombre d'analyses sur site et de réaliser des traitements statistiques et/ou géostatistiques sur les résultats pour mieux évaluer, zoner et gérer la pollution (via des cartes de répartition de la pollution et de l'incertitude associée, voir fiche correspondante).

Le couplage à un traitement (géo)statistique en temps réel (voir fiche correspondante), rendu possible grâce au grand nombre de mesures et à la rapidité de réponse, permet d'**optimiser la campagne d'investigation** en ajustant rapidement la stratégie d'échantillonnage. La mise en œuvre opérationnelle de la démarche itérative préconisée dans les études de sites et sols pollués est ainsi facilitée.

Mesure sur site avec la technique pXRF après tamisage du sol.

© BRGM

CONTEXTE D'UTILISATION

La pXRF est utilisable sur **la plupart des sites pollués par des ETM**, mais uniquement lorsque le **sol est accessible** (sol nu ou présence ou possibilité de réaliser des sondages ou fosses).

La technique peut identifier l'ensemble des ETM, leur gamme de teneurs, l'étendue de la pollution, voire localiser des sources. Enfin, elle permet, de présélectionner des échantillons pour analyses en laboratoire.

Les données fournies sont ponctuelles, qualitatives ou quantitatives et les limites de détection, de l'ordre du mg/kg, dépendent du polluant, de la matrice, de l'appareil de mesure et de la durée de mesure. La sensibilité de cette mesure de terrain dépend de nombreux paramètres comme l'humidité, le type de sol ou le ou les polluants recherchés (interférence possible entre éléments).

À quelle étape ?

La pXRF est utilisable à toutes les étapes de gestion d'un site pollué.

La technique est pertinente **tout au long de la phase de diagnostic** : elle permet d'apporter une réponse immédiate pour les sites et de caractériser rapidement une pollution et son éventuel impact (identification des sources, gamme de teneurs et étendue de la pollution, hétérogénéité du site). Le nombre de mesures et les informations recherchées dépendent de l'avancée du diagnostic.

Son utilisation lors de campagnes d'investigations permet de réduire le nombre d'échantillons de sol à analyser en laboratoire mais aussi d'adapter le plan d'échantillonnage en temps réel et au fur et à mesure de l'acquisition des données. Il est ainsi possible d'affiner la connaissance du site (homogénéité ou à l'inverse hétérogénéité en différenciant certaines zones en complément de l'étude historique, connaissance de l'extension d'une pollution…).

Lors de la mise en place de techniques de dépollution, la pXRF permet de suivre l'évolution des essais pilotes ou de la réhabilitation du site. Lors des travaux de réhabilitation, elle est utilisée pour affiner la précision de maillage pour le choix de la filière d'élimination ou pour optimiser le volume de déblais/terres à traiter en attendant les résultats d'analyses en laboratoire. Enfin, il est possible de contrôler les objectifs de réhabilitation à l'avancement avec une rapidité d'acquisition des résultats qui permet de limiter les coûts d'immobilisation du matériel de chantier.

Enfin, **lors du suivi d'un site**, cette technique permet de suivre l'évolution des teneurs en ETM dans les sols, sans forcément avoir recours à des prélèvements ni analyses en laboratoire. Ce suivi permet de vérifier sur le long terme l'efficacité des mesures de gestion mises en œuvre et la compatibilité entre l'état des milieux et leurs usages

LA pXRF

POLLUANTS CONCERNÉS

La pXRF permet d'analyser **de nombreux éléments, même non métalliques,** du magnésium à l'uranium. Suivant les modes de précalibrations installés en usine, l'appareil peut analyser **jusqu'à 35 éléments à la fois**.

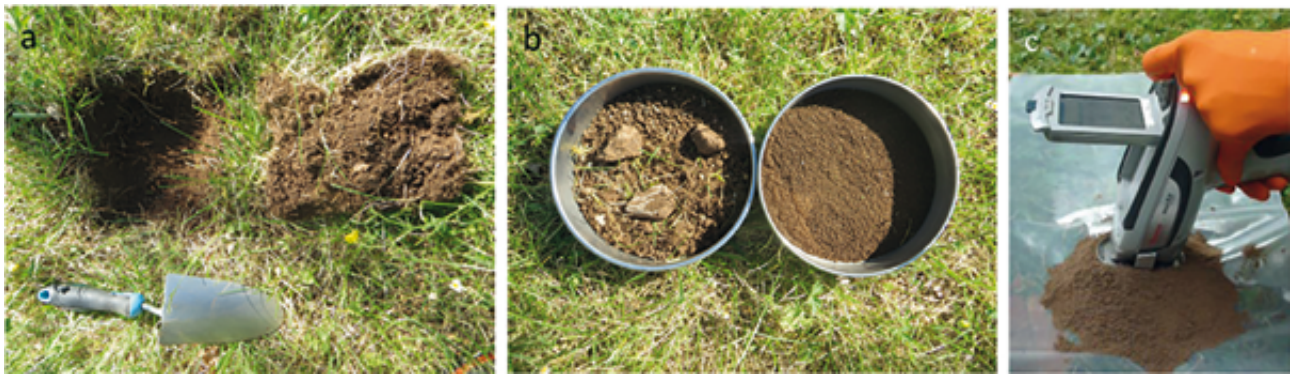
La détection de certains ETM comme le Cd, le Cu ou le Hg est possible mais la limite de quantification est assez élevée pour ces éléments (de l'ordre de 20 mg/kg sur des échantillons avec une préparation minimale) et nécessite une mesure poussée, en termes de préparation et temps de mesure.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

La pXRF est un matériel portable qui fonctionne sur batterie. Il est recommandé de disposer de deux jeux de batteries pour pouvoir travailler en continu sur une journée. Néanmoins, si le chantier le permet il est parfois possible d'alimenter le chargeur des appareils via un groupe électrogène.

Il est nécessaire d'avoir du matériel simple comme une pelle ou une tarière pour prélever les échantillons de sol et du flaconnage pour les conditionner. Si une préparation du sol avant analyse est nécessaire (sol dont la granulométrie est supérieure à 2 mm ou présence d'humidité), il convient de prévoir du matériel pour le tamisage ou le séchage du sol. Il est utile de disposer d'un cache supplémentaire muni d'une fenêtre de rechange en Kapton pour protéger la tête de l'appareil.

Un point d'attention doit être apporté à la vérification régulière des appareils par le fournisseur qui est recommandée ainsi qu'à leur maintenance si nécessaire. Une vérification annuelle obligatoire par un institut extérieur vis-à-vis de l'exposition aux rayonnements ionisants doit être également prise en compte et les rapports doivent être fournis à l'ASN.



© BRGM

Matériel nécessaire au prélèvement, tamisage et mesure sur site.

MÉTHODOLOGIE

La première étape consiste à **préparer la campagne d'investigations au site d'étude**. Cette phase commence au bureau avec une étude historique et documentaire du site afin d'identifier les ETM potentiellement présents. L'appareil peut être testé, à partir de prélèvements de référence ou d'étalons, pour vérifier sa capacité à détecter les éléments d'intérêt dans les gammes rencontrées.

La seconde étape consiste à vérifier l'état du système directement sur site (une auto-calibration au début de chaque allumage de l'appareil) et à réaliser les mesures. Il est possible de réaliser une **mesure *in situ* ou sur site**. Une mesure *in situ* permet d'analyser directement le sol en surface ou dans une fosse, sans avoir à prélever le sol alors qu'une mesure sur site consiste à analyser un échantillon de sol préalablement prélevé et préparé.

La préparation de l'échantillon est une étape essentielle pour garantir la représentativité de la mesure sur site. Elle consiste à un tamisage, une homogénéisation et éventuellement un séchage à l'air. Le besoin de préparation de l'échantillon dépend de l'état du sol, des conditions météorologiques, et des moyens humains.

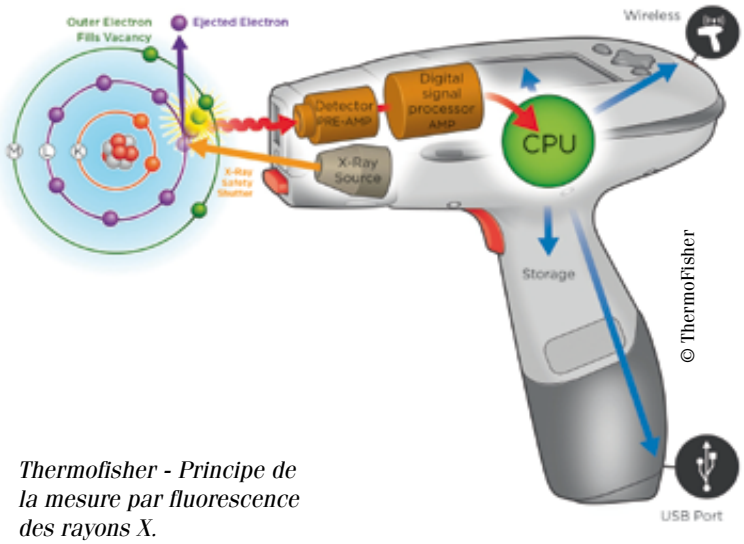
Les mesures sont ensuite réalisées en temps réel, au fur et à mesure des investigations ou des travaux à conduire. Moins la préparation est poussée, plus le nombre de mesures à réaliser doit être important, car la zone analysée est très petite (8 mm de diamètre). Pour une mesure sur site des sols prélevés et tamisés une seule analyse est suffisante. À l'inverse, pour une mesure *in situ* et donc sans prélèvement et sans préparation, plusieurs analyses sont réalisées (généralement une à chaque coin d'une maille et une au centre de la maille). Pour pouvoir comparer l'ensemble des données obtenues par pXRF, il faut que le même protocole soit appliqué sur tous les échantillons, que ce soit la préparation des échantillons ou le temps de mesure. Dans le cas d'un sondage de sol, la mesure peut être effectuée directement sur la carotte ou sur un tas de sol prélevé et préparé.

La mesure consiste à émettre un flux de rayons X vers la surface de l'échantillon pour exciter les électrons de la couche externe des atomes de l'échantillon. L'électron excité redescend ensuite à une forme plus stable, libérant une énergie dépendante de l'élément. L'appareil mesure en continu le nombre de signaux correspondant à chaque énergie ce qui lui permet de calculer la teneur de l'élément dans l'échantillon. Le temps de mesure nécessaire pour atteindre un niveau limite de détection acceptable varie de 30 secondes à 2 minutes, selon le type d'appareil et l'élément recherché. Les concentrations peuvent être lues sur l'écran en ppm (mg/kg). Les résultats sont enregistrés dans l'appareil et peuvent ensuite être téléchargés. Les appareils les plus récents permettent également d'enregistrer les coordonnées GPS du point de mesure.

Les données acquises lors de la mesure peuvent être interprétées directement ou bien, lors du diagnostic, bénéficier d'un traitement complémentaire par de la modélisation géostatistique pour orienter le positionnement des mesures suivantes au niveau des zones d'incertitude.

Il est également possible de comparer, au préalable ou a posteriori, les mesures réalisées sur le même échantillon avec l'appareil de terrain et par un laboratoire d'analyses pour obtenir une courbe de corrélation. Dans ce cas, il est conseillé d'analyser en parallèle 5 à 10 % des échantillons, en prenant soin de couvrir une large gamme de concentrations. Cette utilisation conjointe aux analyses en laboratoire peut avoir 3 objectifs différents :

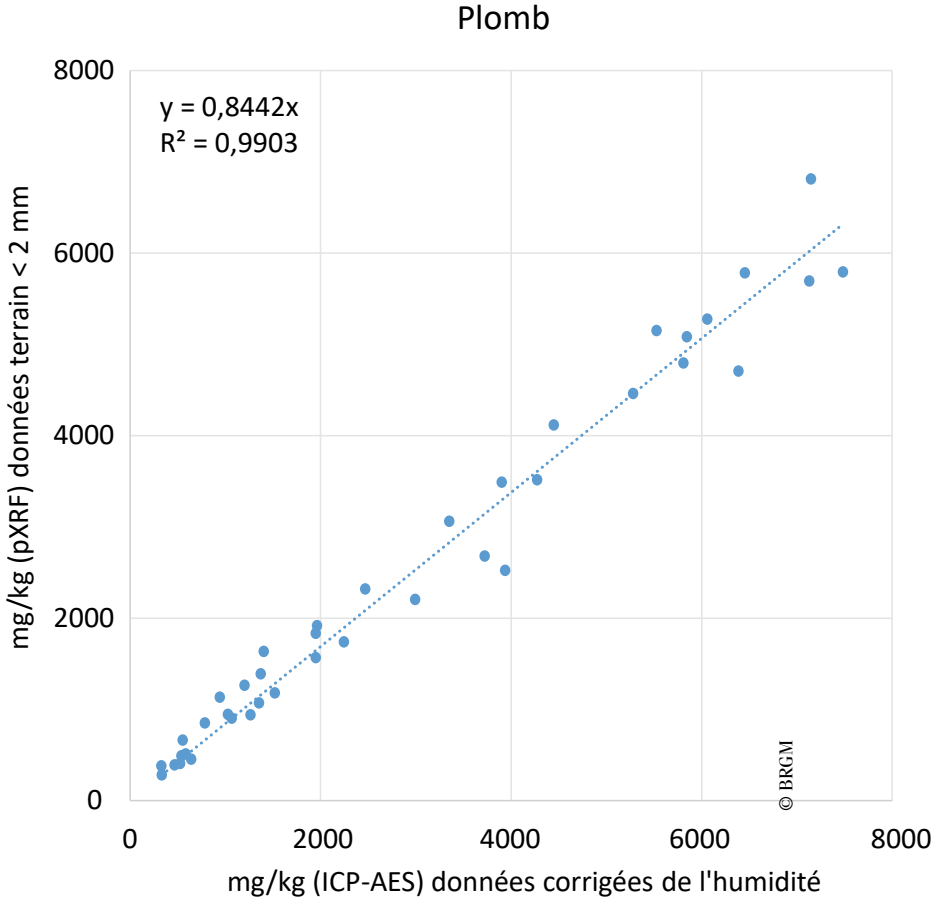
- Confirmer les résultats obtenus avec des mesures de terrain lors du diagnostic préliminaire,
- Trouver la relation entre les mesures de terrain et la teneur mesurée en laboratoire et établir une corrélation qui sera utilisée pour l'interprétation de l'ensemble des résultats,
- Valider les mesures par des analyses COFRAC via des méthodes normées type ISO.



Thermofisher - Principe de la mesure par fluorescence des rayons X.

Points de vigilance

- La connaissance de la technique et de ses limites est essentielle car les polluants mal détectés (les limites de détection du Cd ou du Hg sont très élevées par rapport aux teneurs présentes dans les sols, même pollués) ou les caractéristiques du sol (20 % d'humidité maximum ou fraction grossière trop importante) peuvent entrainer des interférences.
- La phase d'étalonnage ou de calibration avec vérification des résultats est une étape cruciale.
- Lors de la présence d'un mélange de polluants, des interférences peuvent impacter la quantification des éléments et fausser les résultats (quantification de l'As peu fiable si présence de Pb importante par exemple).



Corrélation entre les teneurs obtenues par pXRF sur des échantillons non séchés tamisés à 2 mm sur le terrain et les teneurs obtenues en laboratoire par ICP après séchage, broyage et minéralisation des échantillons.

LA pXRF

DIAGNOSTIC DÉPOLLUTION SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Investigations

- Faible coût permettant la multiplication du nombre de mesures,
- Rapidité de la mesure,
- Faible intrusion dans la matrice,
- Simplicité d'utilisation,
- Robustesse de la mesure,
- Préparation des échantillons très simple ou même inexistante,
- Pas de transport, de conservation ni d'élimination des échantillons,
- Optimisation de la campagne de reconnaissance en temps réel.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Diminution des incertitudes par multiplication des analyses.

Résultats d'interprétation

- Résultats immédiats,
- Utilisable pour réaliser un screening sur site : choix des ETM et des échantillons à envoyer au laboratoire, meilleur échantillonnage des zones à analyser, détection de polluant non identifié dans l'étude historique,
- Résultats utilisables dans un traitement (géo)statistique si couplé avec localisation GPS.

INCONVÉNIENTS

Polluant

- Technique utilisable pour certains éléments uniquement,
- Liste des éléments mesurables dépendante de la calibration du matériel.

Investigations

- Compétence dans le déploiement de la technique et prise en compte de ses limites nécessaire,
- Nécessite une déclaration préalable auprès de l'ASN pour la détention du matériel,
- Technique utilisable uniquement pour une matrice solide.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Incertitude dépendante de la préparation de l'échantillon.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

La pXRF dispose d'une R&D aboutie et de matériel développé, elle est régulièrement utilisée sur le terrain.

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase de mise en route (temps de chauffe et de calibration) ne dépasse pas la demi-heure. Il faut compter le temps d'échantillonnage (réalisation de sondage si inexistant et la réalisation de prélèvement) et de préparation de l'échantillon s'il est nécessaire. La phase de mesure sur site varie de 30 secondes à 2 minutes selon l'appareil, la précision attendue et le nombre d'éléments à analyser. La durée totale d'investigations sur site dépend du nombre d'échantillons à réaliser (jusqu'à 80 par jour), du contexte et des enjeux du site. L'exploitation des données peut également être rapide et effectuée sur site comme pour le choix de filières d'orientation (dépassement d'un seuil fixé) ou s'intégrer dans une exploitation plus complexe avec un traitement géostatistique au bureau.

PHASE	INVESTISSEMENT DE MATÉRIEL	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT
Délai associé	⧖	⧖	⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts correspondent au temps passé par un opérateur expérimenté sur site ainsi qu'à l'acquisition ou la location de l'appareil de mesure. Le prix du matériel est de l'ordre de 30-40 000 € à l'achat ou de 1 000 € pour une journée de location (technicien inclus).

PHASE	INVESTISSEMENT DE MATÉRIEL	INVESTIGATIONS	TRAITEMENT
Coût associé	€€€	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bruxelles Environnement - Outil de sélection pour des techniques alternatives d'investigation

[2] Laperche V., Hubé D., Guérin V., Aubert N. - Outils de mesure sur site : Quel besoin et quelles mesures pour quelle utilisation ? Journée ADEME - 2014

[3] NF EN ISO 13 196 Sols - Analyse rapide d'éléments -spectromètre de fluo X Portable

[4] NF EN 16 424 - Caractérisation des déchets - Méthode de dépistage pour la détermination de la composition élémentaire au moyen d'analyseurs portables de fluorescence X

[5] Méthode USEPA - Method 6200 : Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment - 2007

qPCR

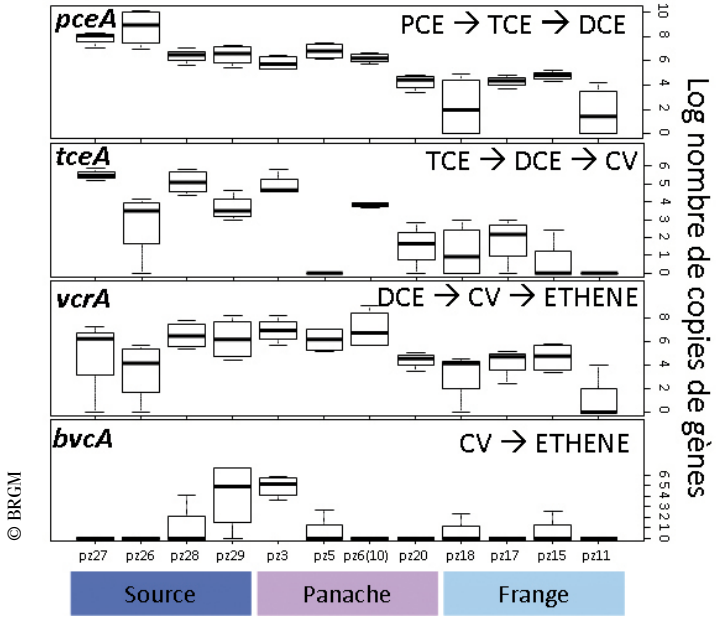
LA PCR QUANTITATIVE (QPCR) POUR LA MESURE DE L'ABONDANCE DE GENES MICROBIENS

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

La qPCR (réaction de polymérisation en chaine quantitative en temps réel) est une technique de biologie moléculaire qui mesure l'abondance de gènes. La mesure de l'abondance de gènes microbiens en copies de gènes par mL ou en copies de gènes par gramme de quantifier la biomasse microbienne (bactérienne, archéenne ou fongique) présente. Elle peut également quantifier un potentiel génétique du milieu à dégrader ou à transformer un polluant ou à réaliser une activité métabolique (cycles biogéochimiques).

La qPCR peut baser la mesure de l'abondance d'un gène sur sa présence (ADN) ou sur son expression (ARN). L'amplification par PCR consiste à dupliquer de manière exponentielle et maîtrisée un fragment d'ADN connu à partir d'une faible quantité contenue dans un échantillon. La quantification des fragments d'ADN obtenus permet de renseigner l'abondance du gène dans le milieu étudié. Dans le cas où l'ARN est ciblé, un ADN complémentaire (ADNc) est d'abord généré avant la mesure. Quoi qu'il en soit, cette approche nécessite de connaître le gène ciblé afin de l'amplifier spécifiquement, on parle d'approche ciblée.

À l'inverse du séquençage, la qPCR quantifie l'abondance d'un gène sans identifier les microorganismes qui le portent.



Exemple de quantification de l'abondance de gènes codant des déhalogénases d'éthènes chlorés dans une eau souterraine polluée - Source [3].

CONTEXTE D'UTILISATION

La qPCR peut s'appliquer sur la plupart des sites et sur l'ensemble des milieux (sol, eau, air, déchets). Elle complète les outils physico-chimiques classiques et permet d'approfondir la connaissance du milieu et des réactions microbiologiques potentielles (ADN) ou qui s'y déroulent (ARN).

À quelle étape ?

Lors de l'évaluation de l'état écologique d'un site au cours du diagnostic, la qPCR permet de déterminer l'état microbiologique de cet environnement à travers l'analyse de groupes ou de taxons microbiens connus, de gènes fonctionnels ou de leur expression.

Lors de la phase d'évaluation d'une possible mise en place de biotraitement, la qPCR permet d'évaluer la présence d'un potentiel de dégradation ou de transformation spécifique des polluants concernés ainsi que son expression *in situ*.

Enfin, lors du suivi du biotraitement ou de la surveillance environnementale, la qPCR permet un suivi de la dynamique des populations microbiennes (présence, augmentation, maintien de l'abondance microbienne) ou du maintien de l'activité des gènes de dégradation.

Cette technique peut également être combinée avec d'autres techniques moléculaires lors de toutes les phases de gestion des sites et sols pollués dans le but d'affiner la compréhension du milieu et le rôle et l'impact de la microflore de ce milieu.

POLLUANTS CONCERNÉS

La mesure de l'abondance de gènes microbiens par qPCR est applicable indépendamment du polluant lorsque c'est l'état microbiologique du milieu (biomasse microbienne, état fonctionnel, capacité de résistance et de résilience de la biomasse microbienne ou de la communauté entière) sous influence du polluant qui est analysé.

Cette mesure est pertinente dans un contexte de pollution par des substances organiques biodégradables tels que les BTEX, les COHV ou de nombreux autres polluants. Elle est également pertinente en présence d'As, Cr et Hg pour lesquels une réaction bactérienne d'oxydo-réduction influence la mobilité et la spéciation.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel nécessaire au prélèvement des micro-organismes correspond à celui des prélèvements physico-chimiques, à la différence que les contenants doivent être stériles. Pour une eau, selon la quantité de biomasse, prévoir des volumes de un à plusieurs litres qui seront filtrés stérilement. Pour un sol, l'extraction des ADN et ARN totaux (messagers et ribosomiques) se fait sur des faibles quantités (1 à 10 g). Il est possible de stocker les filtres ou les sols à -20°C ou -80°C avant l'extraction des ADN microbiens. Pour la récupération des ARN, une cryo-fixation (azote liquide, congélation -20°C ou -80°C) dès le prélèvement est recommandé pour la bonne conservation des ARN messagers qui se dégradent rapidement.

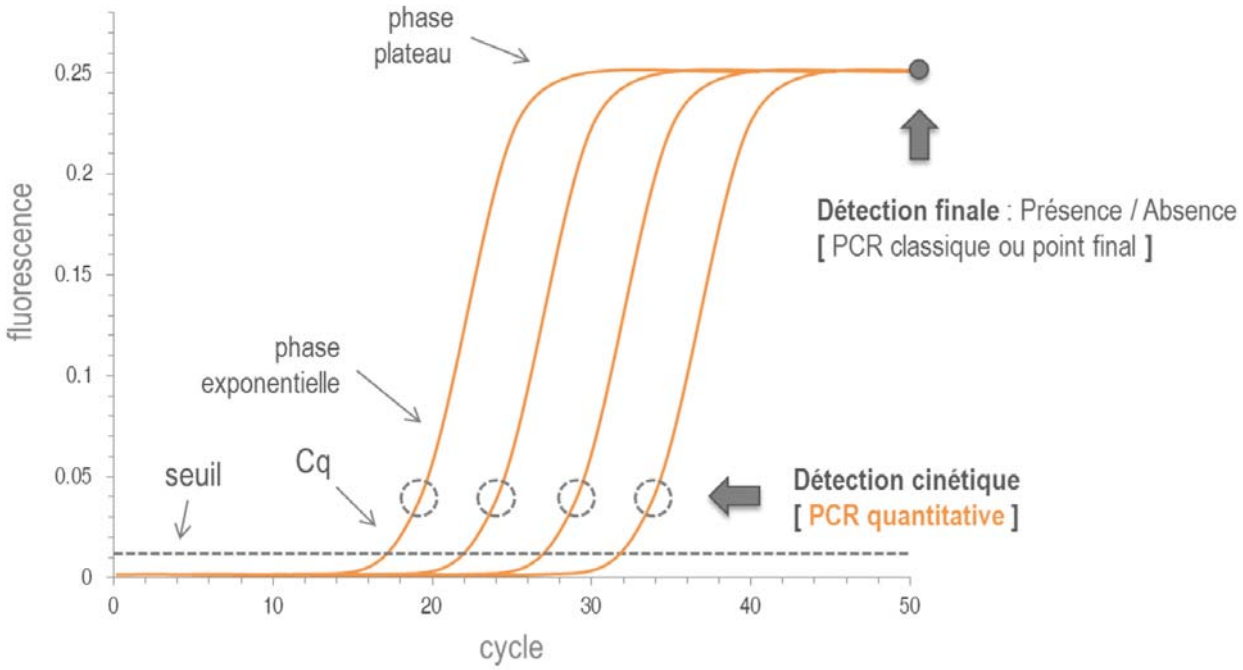
D'autres approches se développent avec des cultures ou échantillonnages *in situ* de communautés microbiennes sur des supports spécifiques (échantillonneurs passifs) qui peuvent nécessiter plusieurs déplacements (installation et récupération un mois plus tard).

Du matériel de laboratoire courant est requis (pipettes, centrifugeuses, hottes, électrophorèse) ainsi que du matériel spécifique à la technique (thermocycleur).

MÉTHODOLOGIE

L'étape de prélèvement des échantillons de sol ou d'eau ne diffère pas des prélèvements physico-chimiques. Une fois l'échantillon réceptionné au laboratoire, l'ADN ou l'ARN total est extrait de l'échantillon et purifié. Les phases de prélèvement et conservation de l'échantillon et d'extraction de l'ADN ou de l'ARN sont des phases critiques dont la qualité influe directement sur les résultats.

La qPCR consiste à amplifier un fragment d'ADN, ou ADN complémentaire (ADNc) pour l'ARN, en le dupliquant de manière exponentielle et maîtrisée. La détection des fragments amplifiés se fait par fluorescence en début de réaction lorsque le signal est proportionnel à la quantité initiale du fragment cible. Le nombre de copies de l'ADN cible est ensuite mesuré à l'aide d'une courbe étalon.



Principe de la qPCR - Source [2].

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Echantillonnage

- Réalisé sur toutes les matrices naturelles et déchets,

Polluant

- Technique disponible pour un grand nombre de groupes ou taxons microbiens connus et de gènes fonctionnels de biodégradation ou de biotransformation,

Laboratoires, matériel d'analyse

- Facile à mettre en œuvre

Résultats d'analyse

- Robuste,
- Standardisation possible,
- Quantitatif.

INCONVÉNIENTS

Polluant

- Besoin de connaitre les voies métaboliques et les gènes cibles,

Laboratoires, matériel d'analyse

- Nécessité de personnel expérimenté,
- Effet de laboratoire mis en évidence sur la reproductibilité,

Résultats d'analyse

- L'interprétation doit prendre en compte le type de polluant, les voies de biodégradation et les paramètres géochimiques du site au moment de l'analyse,
- Matériel spécifique,
- Pas de référentiel,
- Existence d'inhibiteurs dans certains échantillons.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✜ ✜

R&D aboutie, indicateurs développés ou en cours de développement, technique encore peu utilisée sur le terrain à l'heure actuelle

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide et identique à un prélèvement pour analyse chimique. Les phases d'analyse et d'interprétation des résultats sont de l'ordre de 2-3 jours.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧗ ⧗	⧖ ⧗ ⧗	⧖ ⧗ ⧗

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts de l'échantillonnage sont comparables aux coûts des prélèvements pour analyses chimiques ; ils correspondent au coût de l'opérateur sur site. Le coût d'une analyse en laboratoire est d'une centaine d'euros par échantillon, coût comprenant la préparation, l'analyse, la vérification de la qualité et le rapport analytique. A ces coûts s'ajoutent le prix de traitement des résultats obtenus par un expert.

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€ €€	€ €€	€ €€

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €

Système de PCR en temps réel BioRad.

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] La microbiologie moléculaire au service du diagnostic environnemental, Expertises Ademe, octobre 2017 - Fiche technique 2
[2] Etude Ademe, Janvier 2015 : Les outils de biologie moléculaire et leur utilisation dans le domaine de la gestion des sites pollués, J.M. Monier, S. Cécillon – Fiche F1
[3] Fiche bioindicateur 1 - Potentiel génétique de déchloration réductrice des éthènes chlorés évalué par la mesure de l'abondance de gènes fonctionnels spécifiques Jennifer Hellal et Catherine Joulian – BRGM
[4] Norme NF EN ISO 11063 Qualité du sol - Méthode pour extraire directement l'ADN d'échantillons de sol
[5] Norme NF EN ISO 17601 Qualité du sol - Estimation de l'abondance de séquences de gènes microbiens par amplification par réaction de polymérisation en chaîne (PCR) quantitative à partir d'ADN directement extrait du sol

LE SÉQUENÇAGE

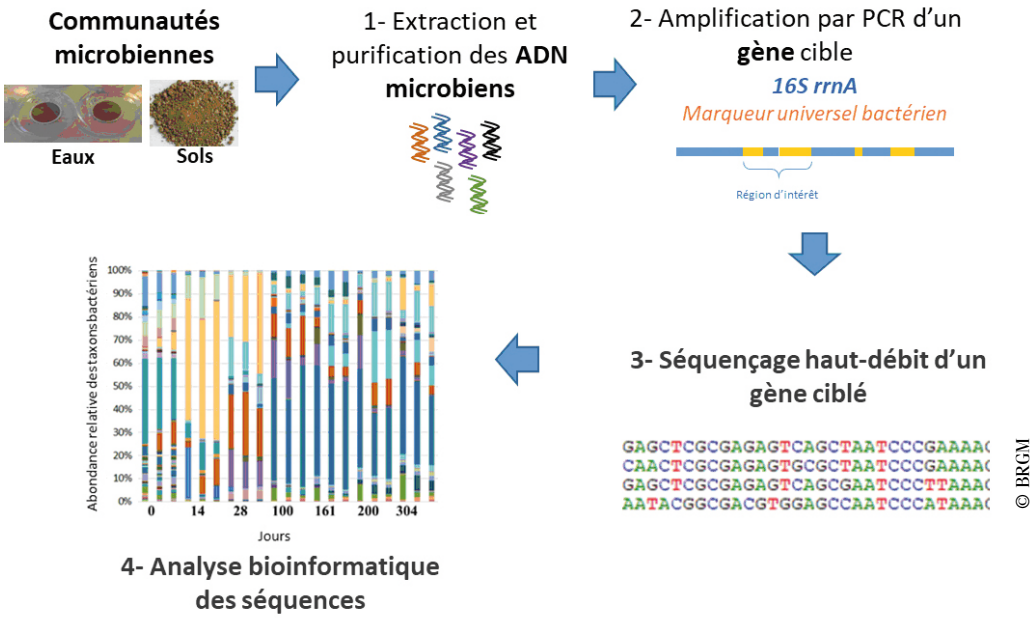
LE SÉQUENÇAGE HAUT DÉBIT POUR L'ÉTUDE DE LA BIODIVERSITÉ MICROBIENNE

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Le séquençage haut-débit est une technique de biologie moléculaire récente qui permet de séquencer un très grand nombre de brins d'ADN. Appliqué par exemple au gène *rrs* codant l'ARNr 16S, marqueur universel des bactéries, cette approche permet l'étude de la biodiversité bactérienne et archéenne. En effet, l'analyse des séquences renseigne sur l'identité et l'abondance relative des microorganismes présents dans un milieu. Les connaissances sur le rôle de certains taxons dans les cycles biogéochimiques connus donnent un aperçu du potentiel métabolique présent dans un milieu. L'impact d'une pollution sur la microflore du site peut être évaluée ainsi que la présence de taxons impactant les polluants.

En dehors du séquençage de gènes universels tels que le gène *rrs* codant l'ARNr 16S, la méthode peut également être utilisée sur d'autres marqueurs, notamment sur des gènes de dégradation des polluants, pour caractériser la diversité d'une population ciblée.

A l'inverse de la qPCR, le séquençage ciblé fournit une identification des microorganismes présents qui permet de remonter au potentiel fonctionnel, c'est une vision globale.



Principe du séquençage.

CONTEXTE D'UTILISATION

L'analyse de la biodiversité microbienne par séquençage haut-débit peut s'appliquer sur la plupart des milieux (sol, eau, air, déchets) ainsi que sur la plupart des sites. Elle complète les outils physico-chimiques classiques en identifiant les microorganismes et leur abondance. Elle permet d'étudier les modifications des communautés microbiennes suite à une pollution, une évolution des conditions hydrogéochimiques ou encore en cas de traitement *in situ*. Elle fournit des résultats qualitatifs (diversité bactérienne) ainsi que semi-quantitatifs (abondance relative des microorganismes).

L'analyse de la biodiversité microbienne remplace progressivement les approches dites d'empreinte moléculaire qui fournissent une image de la diversité sans identification des microorganismes présents mais qui restent encore très utilisées pour des suivis de modifications de la diversité. D'autres approches d'analyse de la diversité existent comme l'approche dite non ciblée ou « shotgun » qui permet, par assemblage des séquences obtenues, de reconstruire des génomes microbiens et des voies métaboliques, cependant ces approches ne sont pas encore accessibles pour un diagnostic de routine. Enfin une troisième génération de séquençage (MSRT) est actuellement au stade de recherche et développement et devrait permettre une miniaturisation des outils et une nouvelle réduction des coûts et du temps d'analyse.

À quelle étape ?

Lors de l'évaluation de l'état d'un sol ou du diagnostic d'un site potentiellement pollué, le séquençage haut-débit permet de confirmer la présence et l'abondance relative

LE SÉQUENÇAGE

de microorganismes pouvant contribuer à une atténuation naturelle des polluants et donc d'aider dans le choix de scénarios de gestion.

Lors de la phase d'évaluation de la faisabilité et de la performance du biotraitement, le séquençage haut-débit permet de caractériser la présence de communautés microbiennes impactant (par dégradation ou transformation) les polluants. Il est ainsi possible de déterminer si un traitement par biodégradation est envisageable mais aussi d'anticiper l'efficacité et d'identifier les causes d'un mauvais fonctionnement du traitement biologique grâce à une meilleure compréhension des mécanismes microbiens en jeu.

Enfin, lors du suivi de traitement de bioremédiation ou de la surveillance environnementale, le séquençage haut-débit permet de réaliser un suivi de la dynamique des populations microbiennes d'intérêt.

POLLUANTS CONCERNÉS

L'étude de la biodiversité microbienne par séquençage haut-débit est applicable indépendamment du polluant lorsqu'elle cible un marqueur universel comme le gène rrs. Par contre, elle nécessite de connaitre les différents taxons liés à un polluant ou à une famille de polluants (dégradation de molécules organiques ou biotransformation de métalloïdes).

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel nécessaire au prélèvement des micro-organismes est identique à celui des prélèvements physico-chimiques, à la différence que les contenants doivent être stériles. Pour une eau, selon la quantité de biomasse, prévoir des volumes de un à plusieurs litres qui seront filtrés stérilement. Pour un sol, l'extraction des ADN se fait sur des faibles quantités (1 à 10 g).

D'autres approches se développent avec des cultures ou échantillonnages *in situ* de communautés microbiennes sur des supports spécifiques (échantillonneurs passifs) qui peuvent nécessiter plusieurs déplacements (installation et récupération un mois plus tard).

Du matériel de laboratoire courant est requis (pipettes, centrifugeuses, hottes, électrophorèse) ainsi que du matériel spécifique à la technique (séquenceur à haut débit).

Séquenceur haut débit Illumina.

MÉTHODOLOGIE

L'étape de prélèvement des échantillons de sol ou d'eau diffère peu des prélèvements physico-chimiques. Une fois l'échantillon réceptionné au laboratoire, l'ADN est extrait de l'échantillon et purifié. Les échantillons peuvent être conservés congelés à -20°C ou -80°C avant et après extraction de l'ADN dans l'attente d'analyses. Les phases de prélèvement et conservation de l'échantillon et d'extraction de l'ADN sont des phases critiques dont la qualité influe directement sur les résultats.

L'ADN est ensuite amplifié par PCR et séquencé dans un séquenceur à haut débit. Un run permet de séquencer en parallèle entre 10^6 et 10^8 fragments. Les séquences obtenues sont ensuite filtrées pour éliminer celles qui contiennent des erreurs. Enfin, une analyse bio-informatique est réalisée pour fournir un résultat d'analyse. Les résultats d'analyse dépendent des librairies disponibles (bases de données de séquences de référence).

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Echantillonnage

- Simplicité du prélèvement comparable à celui pour des analyses physico-chimiques,
- Réalisé sur la plupart des matrices.

Polluant

- Technique disponible pour un grand nombre de groupes ou taxons microbiens connus et de gènes fonctionnels de biodégradation ou de biotransformation

INCONVÉNIENTS

Polluant

- Besoin de connaitre les voies métaboliques et les gènes cibles.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Matériel très spécialisé et coûteux (séquenceur et matériel informatique),

Résultats d'analyse

- Complexité dans l'analyse des résultats, nécessité de personnel spécialisé en biologie moléculaire et en bio-informatique,
- Peu de bases de données existantes pour les comparaisons aux séquences de référence,
- L'identification s'arrête au niveau du genre microbien et ne permet pas une identification au niveau de l'espèce.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs non développés, technique rarement utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est très rapide et identique à un prélèvement pour analyse chimique. La phase de séquençage et de nettoyage des séquences a une durée comprise entre 4 et 6 semaines. L'analyse globale des résultats est réalisée par traitement bio-informatique. Des délais supplémentaires, entre 1 jour à 1 semaine, sont à prendre en compte pour l'analyse spécifique au regard des données physicochimiques et de la problématique du site et réalisée par un expert (recherche d'un gène spécifique, polluant peu étudié, …).

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧖⧖	⧖ ⧖ ⧖	⧖ ⧖ ⧖

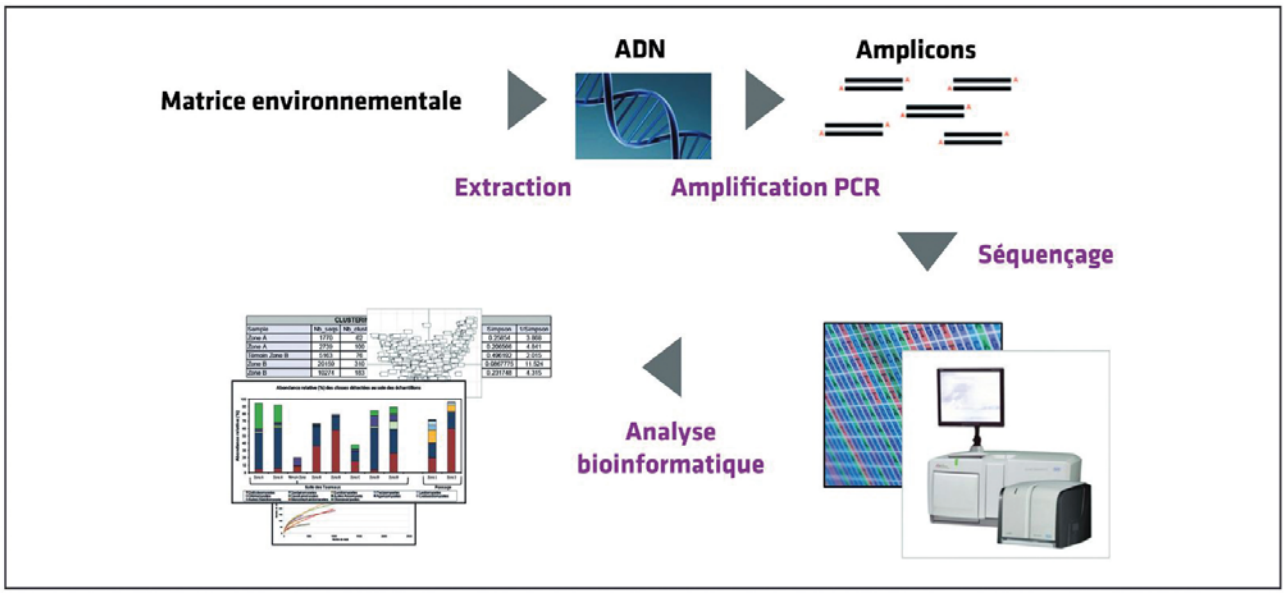
⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de l'échantillonnage sont faibles ; ils correspondent au coût de l'opérateur sur site. Le coût d'un séquençage en laboratoire est compris entre 150 et 300 € pour un échantillon, coût comprenant la préparation, l'analyse, la vérification de la qualité. Une analyse globale des résultats ou un traitement spécifique par un expert des résultats doit également être pris en compte dans le cas d'une étude adaptée (polluant peu connu, outil de découverte).

PHASE	PRÉLÈVEMENT	ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€ €€	€€ €	€€ €

€ < 100 € / €€ < 1000 € / €€€ > 1000 €



© Ademe, Ouvrage microbio moléculaire, 2016

Principales étapes techniques nécessaires pour le séquençage d'amplicons.

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] La microbiologie moléculaire au service du diagnostic environnemental. Expertises Ademe, octobre 2017 - Fiche technique 6
[2] Etude Ademe, Janvier 2015 : Les outils de biologie moléculaire et leur utilisation dans le domaine de la gestion des sites pollués, J.M. Monier, S. Cécillon – Fiche F4
[3] Fiche bioindicateur 3 Description des communautés microbiennes sur site effectuée par analyses métagénomiques Charlotte Urien & Stéphanie Ferreira – Société GenoScreen
[4] Norme NF EN ISO 11063 Qualité du sol - Méthode pour extraire directement l'ADN d'échantillons de sol

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 ^{2}H et le ^{1}H 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.

$$\delta 13C = \left(\frac{^{13}C/^{12}C_{composé}}{^{13}C/^{12}C_{référence}} - 1\right) x1000$$

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

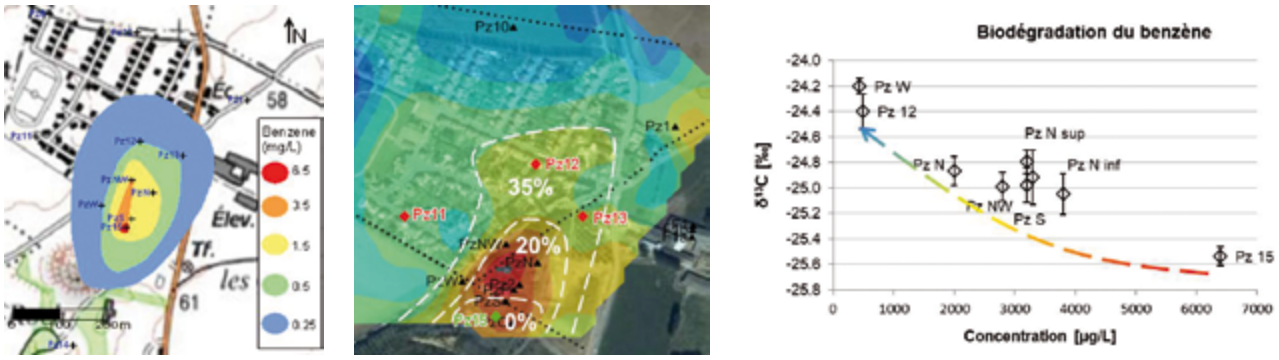
Le rapport isotopique d'un élément dans une molécule est très peu affecté par certains processus de transport des polluants organiques (dispersion, dilution, ou changements de phases, adsorption/désorption) mais se modifie lors des processus (bio)chimiques destructifs amenant une perte nette de polluant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

$$ln(\frac{R_t}{R_0}) = (\alpha - 1) \times lnf_t$$

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 $^{13}C/^{12}C$ et entre 2 et 5 ‰ pour des analyses en $^{2}H/^{1}H$.

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 $^{13}C/^{12}C$. 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 $\delta^{13}C$ et $\delta^{2}H$ et parfois $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ ou $\delta^{37}Cl$.

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 $^{13}C/^{12}C$	Mature
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}C/^{12}C$ + (Chlore $^{37}Cl/^{35}Cl$*)	Très mature pour le PCE et le TCE
Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (comme les alcanes, BTEX ou HAP)	Recherche de source	Carbone $^{13}C/^{12}C$	Très mature, principalement pour les alcanes et HAP
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}C/^{12}C$ + Hydrogène $^{2}H/^{1}H$	Très mature pour les n-alcanes à chaine courte, les BTEX (surtout benzène et toluène) et le naphtalène
Additifs de l'essence (MTBE, ETBE, TBA…)	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}C/^{12}C$ + Hydrogène $^{2}H/^{1}H$	Très mature pour le MTBE et le TBA
Autres composés organochlorés ou azotés (certains explosifs, certains pesticides…)	Recherche de source	Carbone $^{13}C/^{12}C$	En cours de déploiement pour les PCB
	Étude de la biodégradation	Carbone $^{13}C/^{12}C$, Azote $^{15}N/^{14}N$, Hydrogène $^{2}H/^{1}H$ (Chlore $^{37}Cl/^{35}Cl$*)	En application pour certains explosifs, En développement pour les pesticides

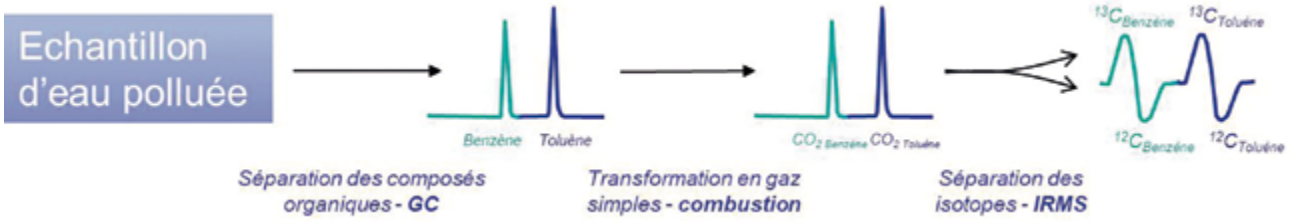
**Technique d'analyse différente*

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.

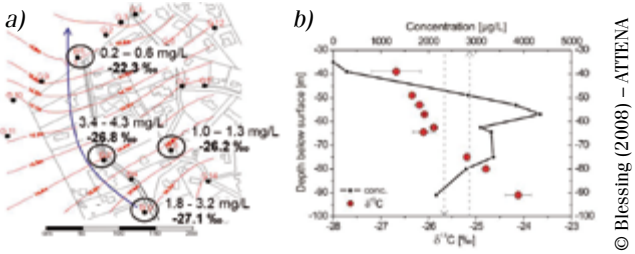
MÉTHODOLOGIE

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 hydrogéochimique, 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 $\delta^{13}C$ ou à 5 ‰ pour $\delta^{2}H$),
- 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

L'ISOTOPIE DU PLOMB

UNE APPROCHE ISOTOPIQUE POUR SUIVRE LES POLLUTIONS INORGANIQUES

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'approche isotopique du plomb est une technique qui permet de **faire le lien entre la présence de Plomb dans un échantillon et ses différentes sources possibles** : origine naturelle et une ou des sources de pollution.

Le Pb possède quatre isotopes plus ou moins présents naturellement : ^{204}Pb (1,4 %), ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1 %) et ^{208}Pb (52,4 %). Par définition, ces isotopes ont tous le même nombre de protons, mais un nombre de neutrons différent. Les isotopes ^{208}Pb, ^{207}Pb et ^{206}Pb sont radiogéniques, c'est-à-dire qu'ils sont issus de la décroissance radioactive d'un élément père, respectivement le ^{232}Th, l'^{235}U et l'^{238}U. Seul l'isotope ^{204}Pb est non radiogénique ; n'étant pas issu d'une décroissance radioactive, son abondance est donc restée constante au cours du temps depuis la formation de la Terre.

L'approche isotopique repose sur **l'analyse de la composition isotopique en plomb (Pb)** d'un échantillon. Cette composition isotopique correspond au rapport de masse entre deux isotopes et elle est représentée sous la forme d'un rapport d'abondance :

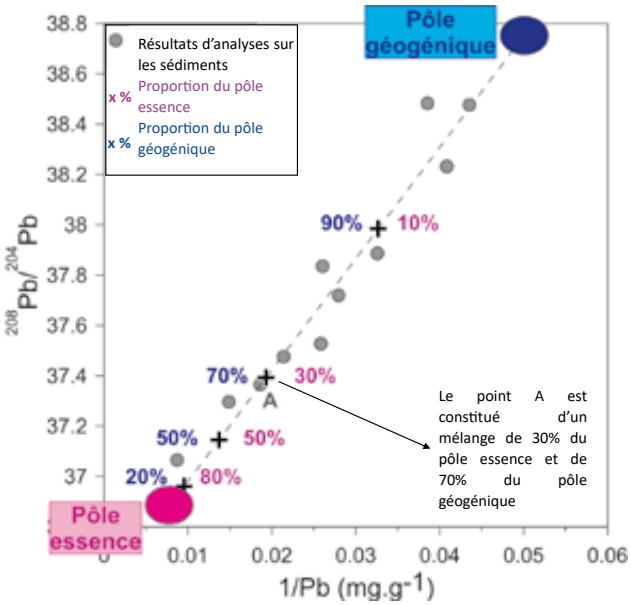
- Les rapports ^{206}Pb/^{207}Pb (ou ^{207}Pb/^{206}Pb) et ^{208}Pb/^{206}Pb (ou ^{206}Pb/^{208}Pb) sont les plus souvent utilisés dans le domaine de l'environnement pour des raisons techniques d'analyses (l'ICP-MS, ne permet pas l'analyse de l'isotope 204),
- Les rapports isotopiques utilisés historiquement ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{204}Pb et ^{208}Pb/^{204}Pb sont néanmoins nécessaires pour mieux distinguer les multiples sources de pollution, car ils permettent d'avoir la totalité des informations sur les concentrations originelles : ces rapports dépendent des concentrations d'origine en Pb, U et Th et de l'âge de la formation géologique émettrice.

La gamme de variation des compositions isotopiques des différentes sources géologiques est très importante, à tel point qu'elle masque totalement les éventuels fractionnements isotopiques liés aux processus physico-chimiques. Ainsi, le **Pb dispersé dans l'environnement garde la composition isotopique du minéral dont il dérive**. On parle de **traçage de source** si le lien entre le Pb présent dans l'échantillon et ses sources (naturelles ou pollutions) a pu être réalisé. Pour cela, il est nécessaire :

- Que les sources potentiellement responsables de la pollution aient été préalablement identifiées et analysées et qu'elles possèdent des compositions isotopiques en Pb distinctes entre elles,
- Que la contribution naturelle (fond géochimique) soit également analysée et que sa composition isotopique soit distincte de celles des sources potentielles de pollution.

Si ces conditions sont remplies, il est alors possible d'établir l'origine de la pollution en Pb et potentiellement d'en **identifier les responsabilités**.

Si les différentes sources de pollution sont bien caractérisées d'un point de vue élémentaire (teneur ou concentration en Pb) et isotopique (rapport isotopique), il est également possible **d'estimer, pour un échantillon, les proportions relatives des différentes sources de Pb**. La proportion de mélange est obtenue en comparant les résultats d'analyses de l'échantillon, pour un ou plusieurs rapports isotopiques, avec l'hyperbole (teneur en abscisse) ou la droite (inverse de la teneur en abscisse) de mélange théorique.



© BRGM

Droite de mélange théorique entre une source naturelle (pôle géogénique) et une source anthropique (pôle essence) obtenue à partir du rapport ^{208}Pb/^{204}Pb et de l'inverse de la teneur en Pb mesurés sur les sédiments d'un cours d'eau pollué aux essences.

CONTEXTE D'UTILISATION

L'approche isotopique n'a pas vocation à être déployée de façon systématique sur l'ensemble des sites pollués en plomb du fait de ses contraintes techniques et de mises en œuvre. Elle est à réserver pour des **études approfondies sur des secteurs où des problématiques spécifiques ont été identifiées** (sanitaires comme les cas de plombémie, dépassement des valeurs seuils).

Elle est principalement utilisée dans les **matrices solides** (sol, sédiment, particule atmosphérique). Son utilisation dans les **matrices liquides** (eau de surface, eau souterraine) n'est pas encore très répandue en raison des faibles teneurs en Pb de ces échantillons et du faible nombre de laboratoires disposant des appareils d'analyse et des protocoles pour les réaliser.

L'ISOTOPIE DU PLOMB

Cette technique fournit des informations ponctuelles dans le temps et dans l'espace, au niveau des points d'échantillonnage. Les informations sont complémentaires à celles apportées par l'analyse chimique du Pb en laboratoire.

À quelle étape ?

L'approche isotopique est essentiellement utilisable lors du **diagnostic** de site pollué, pour la compréhension de l'origine du plomb sur le site et la détermination des responsabilités par traçage de source. En forensie environnementale, c'est l'un des indicateurs qui permet l'identification du responsable d'une pollution.

Dans un **programme de surveillance**, cette technique apporte un complément à l'analyse des teneurs en Pb. Elle permet de prendre des décisions de gestion et également de vérifier si les mesures de gestion mises en œuvre ont un impact favorable d'un point de vue sanitaire et environnemental.

POLLUANTS CONCERNÉS

L'isotopie du Pb est utilisable sur **toutes les pollutions comprenant du Pb**, que la pollution soit d'origine urbaine (trafic routier, rejet de stations d'épuration), agricole (effluent d'élevage, engrais) ou industrielle (mine, métallurgie, incinération des déchets).

Les pollutions anthropiques associent souvent le Pb à d'autres métaux comme le zinc dans les effluents de stations d'épuration ou le cuivre dans les pollutions liées au trafic routier. Dans le cas de pollutions multiples et complexes, il est intéressant de combiner les isotopes du Pb avec ceux d'autres métaux pour évaluer clairement l'impact des différentes contributions anthropiques sur les cortèges métalliques.

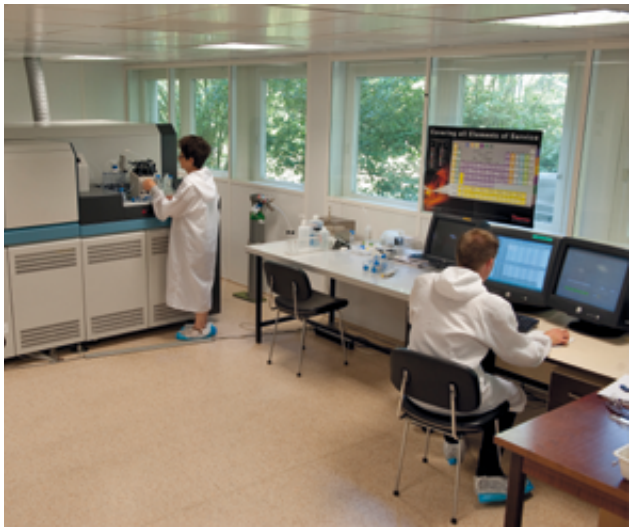
L'approche isotopique du Pb peut également être couplée aux approches isotopiques de métaux soigneusement sélectionnés et identifiant le traçage de processus. Ce couplage permet une interprétation plus poussée des résultats obtenus indépendamment et une meilleure compréhension du site (discrimination des différentes sources, connaissance des processus mis en jeu). Il permet notamment de mieux comprendre les voies de transfert des polluants et le devenir des métaux dans l'environnement.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Pour le prélèvement sur le terrain, le matériel d'échantillonnage (pelles pour une matrice solide, tube de pompe pour une matrice liquide…) ne doit pas contenir de Pb ni de surface peinte contenant des pigments à base de métal. Les commandes de matériel sont établies auprès du laboratoire d'analyse (nombre et volumes de flacons, filtre, acide, etc.).

Pour l'analyse en laboratoire, seuls certains laboratoires spécialisés ont l'infrastructure et l'équipement adapté. L'analyse isotopique s'effectue par spectrométrie de masse. Les échantillons sont préparés en salle blanche, sous hotte à flux laminaire selon la norme ISO 14644-1. Tous les réactifs sont préparés avec de l'eau 18,2 MΩ.cm et de l'acide commercial de qualité suprapure redistillé en laboratoire.

Tout le matériel utilisé sur le terrain et en laboratoire (flacons, embouts de pipette…) est préalablement nettoyé en laboratoire avec de l'acide nitrique et/ou chlorhydrique, puis rincé soigneusement avec de l'eau à 18,2 MΩ.cm avant son utilisation.



© BRGM

Spectromètre de masse Neptune.

MÉTHODOLOGIE

Une étude isotopique est réalisée suivant plusieurs phases distinctes : la définition de la stratégie d'échantillonnage, l'échantillonnage sur le terrain puis la préparation et l'analyse en laboratoire. Les résultats d'analyses ne suffisent pas, une interprétation des données par un spécialiste en fonction du contexte doit être ensuite menée.

Définition de la stratégie d'échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage (milieu échantillonné, nombre et localisation des prélèvements) se prépare en coordination entre les différents partenaires de l'étude et l'expert en isotopie. Elle est à adapter au site selon la pollution et l'objectif recherché. De manière générale, il conviendra de prélever :

- Au moins 2 échantillons par source potentielle d'une pollution,
- Au moins 2 échantillons pour caractériser la contribution naturelle (fond géochimique),
- Un nombre suffisamment représentatif (au moins une dizaine) d'échantillons pour une étude approfondie sur un site afin d'assurer une bonne compréhension de l'origine de la pollution.

Échantillonnage sur le terrain

Le protocole de prélèvement est proche de celui réalisé pour une analyse chimique classique en ETM, avec des précautions particulières apportées pour minimiser les contaminations au niveau du flaconnage et du matériel d'échantillonnage.

Pour un **échantillon de sol ou de sédiment**, la quantité de matériaux prélevée n'est pas régie par la teneur en Pb (généralement plusieurs centaines de mg/kg) qui est élevée par rapport à la quantité nécessaire pour l'analyse isotopique (250 ng en MC-ICP-MS). Afin de disposer d'un échantillon représentatif, un échantillon composite est réalisé à partir de prélèvements unitaires. Une quantité entre 500 g et 1 kg de sol ou sédiment est prélevée et tamisée à 2 mm sur le terrain ou en laboratoire.

Pour un **échantillon d'eau**, l'opérateur prélève sur le terrain quelques dizaines de mL à plusieurs L selon la concentration du milieu (généralement 0,1 µg/L à quelques µg/L). Lorsque les concentrations en polluant sont très faibles ou discontinues dans le temps, des échantillonneurs passifs DGT (Diffusive gradients in thin films) équipés d'une phase fixante à base de résine chélatante sont utilisés pour réaliser des prélèvements intégratifs. Ces échantillonneurs passifs sont actuellement en cours de développement.

Préparation et analyse en laboratoire

Les étapes préalables de préparation pour séparer et purifier le Pb du reste de la matrice sont longues, complexes et extrêmement contraignantes. Elles sont réalisées dans des laboratoires équipés de salle blanche et sous hotte à flux laminaire afin d'éviter toute contamination des échantillons par les poussières du milieu extérieur mais aussi les contaminations croisées entre échantillons.

© BRGM

Préparation d'échantillons en salle blanche.

La détermination de la teneur en Pb de l'échantillon est une étape préalable indispensable pour connaitre la quantité d'échantillons à préparer en vue de l'analyse isotopique.

Les étapes sont adaptées à chaque matrice. Pour les matrices solides (sédiments, sols, particules atmosphériques), une étape de préparation physique (séchage, quartage et broyage en laboratoire classique) et de mise en solution (attaque micro-onde ou calcination suivie d'une attaque triacide sur plaque chauffante) est nécessaire. Les échantillons liquides (eaux de surface et souterraines) sont filtrés à 0,45 µm et acidifié à pH ≈ 2 avec de l'acide nitrique puis évaporés sur plaque chauffante.

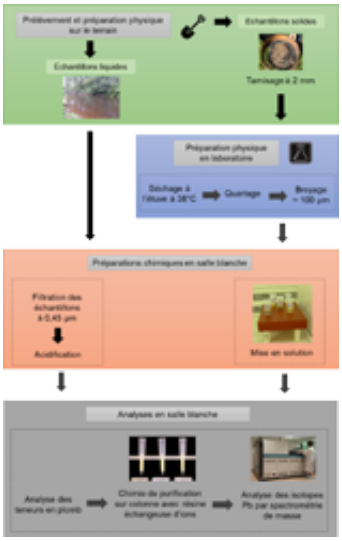
Après la mise en solution et/ou l'évaporation de l'échantillon, un protocole de purification chimique sur colonne avec résine échangeuse d'ions est réalisé en salle blanche afin de séparer le Pb des autres éléments présents dans l'échantillon. Il n'existe pas de méthode normalisée mais les contrôles internes et des inter-comparaisons entre laboratoires permettent de garantir la fiabilité de la méthode développée.

Les compositions isotopiques en Pb peuvent être déterminées par différents spectromètres de masse :

- Spectrométrie de masse quadripolaire à source plasma (Q-ICP-MS),
- Spectrométrie de masse à source « solide » (TIMS pour spectromètre de masse à thermo-ionisation),
- Spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS).

Les techniques TIMS et MC-ICP-MS permettent de mesurer avec précision les rapports isotopiques normés à l'isotope 204 dont l'abondance est la plus faible (1,4 % du Pb total) alors que le Q- ICP-MS ne permet que de mesurer les rapports isotopiques impliquant les isotopes 206, 207 et 208. Pour les échantillons à faible teneur, comme ceux prélevés sur la plupart des matrices liquides, le MC-ICP-MS est préféré au TIMS en raison de sa meilleure sensibilité.

Enfin, les rapports de masse obtenus pour l'échantillon sont normalisés aux compositions d'un standard isotopique international (NIST SRM 981) pour corriger des variations de l'appareil de mesure.



© BRGM

Protocole expérimental pour les échantillons solides et liquides.

Interprétation

Le traitement des résultats est une prestation d'ingénierie réalisée par un expert en isotopie. Il met en relation les résultats d'analyses avec d'autres informations liées au site et au polluant, disponibles et préalablement transmises mais également avec les données de la littérature scientifique si elles existent. Les informations nécessaires au traitement dépendent de l'objectif fixé et de la complexité du site : contexte général du site, type de polluants et teneurs, paramètres physico-chimiques du milieu, historique potentiel de la contamination, identification et caractérisation des différentes sources ou encore caractérisation hydrogéologique du bassin versant ou de l'aquifère.

L'interprétation permet de déterminer l'origine du Pb et de calculer les proportions relatives des différentes sources si elles sont bien caractérisées d'un point de vue élémentaire et isotopique.

Point de vigilance

- L'interprétation des données de discrimination de sources de pollution repose sur une expertise solide, sur la connaissance du site et sur les méthodes d'acquisition.

L'ISOTOPIE DU PLOMB

DIAGNOSTIC SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Polluant

- Plomb co-traceur d'un grand nombre de pollutions métalliques,
- Analyse possible pour des échantillons très peu concentrés en Pb.

Échantillonnage

- Échantillonnage simple,
- Rapide,
- Peu coûteux.

Résultats d'interprétation

- Technique robuste.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Rigueur pour éviter la contamination des échantillons.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Phase de préparation des échantillons longue et complexe en salle blanche,
- Réactifs chimiques nombreux et coûteux,
- Nécessite du personnel expérimenté,
- Rigueur pour éviter la contamination des échantillons,
- En France, à l'heure actuelle, seuls certains laboratoires universitaires et d'établissements publics ont le matériel et l'expertise adaptés.

Résultats d'interprétation

- Repose sur une expertise solide, sur la connaissance du site et sur les méthodes d'acquisition,
- Délais de rendu des résultats.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique encore peu utilisée sur le terrain mais retour opérationnel dans des contextes d'émissions ETM (fonderies, mines…).

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide et peut être réalisée par le même opérateur, conjointement à celle des analyses chimiques classiques. Les délais au laboratoire pour la préparation et l'analyse d'une série d'une dizaine d'échantillons sont relativement longs : quelques jours pour les liquides et quelques semaines pour les solides. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses peut ajouter une contrainte temporelle. Il faut enfin compter plusieurs jours d'expert pour le traitement des résultats d'analyse pour une étude isotopique simple. Cette période peut être augmentée de manière significative selon le contexte, le nombre d'échantillons analysés et l'objectif de l'étude et atteindre une dizaine de jours. Une campagne d'approche isotopique en plomb doit ainsi être bien préparée en amont du diagnostic pour intégrer et optimiser les délais de réalisation des mesures et surtout d'obtention des résultats afin de rester compatible avec les délais alloués à la phase de diagnostic.

PHASE	INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)	ANALYSE (PAR ÉCHANTILLON)	TRAITEMENT
Délai associé	⧖	⧖⧖	⧖⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

De même que pour les délais, les coûts de l'échantillonnage correspondent au coût d'un opérateur sur site. Le coût d'une analyse en laboratoire intègre la préparation, l'analyse, la vérification de la qualité et l'émission du rapport analytique et est d'environ 500-600 € par échantillon pour les différents types de matrices. A ce coût analytique s'ajoute le prix de traitement des résultats obtenus par un expert qui produira une note ou un rapport technique.

PHASE	INVESTIGATIONS (PAR ÉCHANTILLON)	ANALYSE (PAR ÉCHANTILLON)	TRAITEMENT
Coût associé	€	€€	€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport Aquaref - Les outils isotopiques dans la compréhension des cycles des nutriments (N, P), des sources et des transferts des métaux (Pb, Zn, Cu, Ni) dans l'environnement – Décembre 2018

[2] Etude RECORD N° 09-0138/1A - Méthodes isotopiques d'identification de l'origine des polluants métalliques et organiques dans les milieux : état de l'art et approche critique d'application – Juin 2011.

[3] Rapport BRGM/RP-66799-FR - Projet ISOP2 : Origine, mobilité et répartition eaux/sédiments des métaux (Pb, Zn, Cu) : exemple de deux sous-bassins versants (Argos et Egoutier) du bassin Loire-Bretagne - Juillet 2017

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

TECHNIQUES D'EXTRACTION UNIQUES OU SÉQUENTIELLES

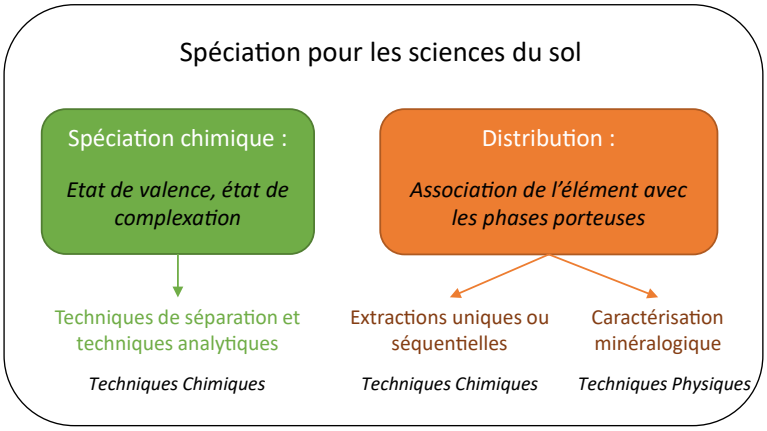
DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour la chimie, la spéciation définit **l'état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III et V, antimoine III et V, chrome III et VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure…) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de **l'association des métaux et métalloïdes** (cations ou anions) **avec les différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein des phases porteuses.

Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir fiche « Caractérisation minéralogique »),
- techniques chimiques (voir présente fiche et fiche « spéciation chimique »).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.



Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes

Les extractions uniques ou séquentielles sont un ensemble de techniques chimiques qui permettent de comprendre la distribution des métaux et métalloïdes dans les sols, sur différentes **phases porteuses**.

Les métaux ont une affinité pour les différentes phases porteuses du sol qui dépend de leurs propriétés chimiques et atomiques (rayon, charge…), mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu. Les techniques d'extraction consistent à extraire en solution les fractions solides en utilisant un réactif spécifique à cette fraction. Les techniques d'extraction unique se focalisent sur une ou des fractions particulières alors que les techniques d'extractions séquentielles consistent à mettre en solution l'une après l'autre les fractions solides par l'utilisation d'une séquence de réactifs spécifiques. Les éléments métalliques reliés aux fractions solides sont libérés lorsque ces dernières sont extraites. L'extraction, plus ou moins sélective, des différentes fractions solides du sol participant à la rétention des métaux permet ainsi d'**évaluer la distribution des métaux dans les sols.**

Les résultats peuvent être interprétés en termes de **mobilité potentielle** dans l'environnement de ces métaux ou métalloïdes ou de redistribution potentielle vers d'autres phases porteuses. Les résultats des techniques d'extractions séquentielles peuvent également permettre d'appréhender la variabilité **de biodisponibilité/bioaccessibilité** de ces éléments.

Il existe un grand nombre de techniques (ou protocoles) d'extractions uniques ou séquentielles, dont le nombre d'étapes, la nature des réactifs utilisés et leurs dosages sont variables. Actuellement, une seule technique est normalisée (norme NF EN ISO 12782, parties 1 à 5 [4]). Les résultats de ces extractions sont destinés à être utilisés comme données d'entrée dans des modèles géochimiques pour prédire le comportement des métaux et métalloïdes. Une autre technique n'est pas normalisée, mais harmonisée au niveau européen (Bureau Communautaire de Référence – BCR : Quevauviller et al., 1993). Une troisième technique plus complète (Leleyter et Prosbt en 1999 ; adaptée du protocole de Tessier et al. (1979)) comporte neuf étapes d'extraction. Ce sont ces trois techniques qui sont présentées ci-après.

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

CONTEXTE D'UTILISATION

Les techniques d'extractions séquentielles présentées sont utilisées sur des sols pollués par des métaux et métalloïdes uniquement. Elles ne sont pas faites pour évaluer la spéciation des polluants organiques.

Ces techniques permettent d'estimer **la distribution des métaux et métalloïdes** dans les différentes phases du sol. Il est possible d'atteindre des teneurs très faibles pour chacun des métaux ou métalloïdes considérés (de l'ordre du centième de mg/kg au mg/kg selon les éléments), correspondant aux limites de quantification couramment admises par des analyses effectuées par ICP-AES. L'information fournie est ainsi **quantitative**.

La distribution des métaux et métalloïdes au sein des phases du sol étant souvent identifiée comme un paramètre influençant l'exposition des organismes à ces éléments et donc la bioaccessibilité, les techniques d'extractions séquentielles peuvent également permettre d'**expliquer des variations de bioaccessibilité** des métaux et métalloïdes dans les sols (voir fiche sur la bioaccessibilité UBM).

Il est nécessaire au préalable de déterminer le ou les métaux et métalloïdes qui sont rencontrés et pour lesquels un enjeu particulier est constaté, en termes de risque de transfert dans l'environnement car les techniques d'extractions séquentielles permettent **d'affiner l'analyse en contenu total** pour un métal ou métalloïde donné. Si une analyse en contenu total permet de répondre aux questionnements de l'étude, il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à la mise en œuvre des techniques d'extractions séquentielles qui peuvent être complexes.

Ces techniques peuvent s'utiliser **en compléments des techniques de caractérisation minéralogique** (à chaque étape de l'extraction) **ou des analyses de spéciation chimique** (voir fiches associées), ce qui permet dans certains cas de lever les incertitudes d'interprétation des résultats. En effet, différents constituants peuvent être dissous lors d'une même étape et libérer en même temps les métaux et métalloïdes associés.

À quelle étape ?

Les techniques d'extraction uniques ou séquentielles sont utilisables principalement :

- Lors de l'étape de **diagnostic** afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la distribution des métaux et métalloïdes dans les différents constituants du sol, et ainsi **d'anticiper leur redistribution dans le sol et/ou leur mobilité dans l'environnement,**
- Au stade de certains plans de gestion (PG), lors du **choix de la méthode de dépollution et de son suivi** et éventuellement pendant la **surveillance environnementale** afin **d'évaluer si la spéciation des métaux et métalloïdes a évolué vers des formes plus stables (forme chimique ou comportement)** dans l'environnement.

POLLUANTS CONCERNÉS

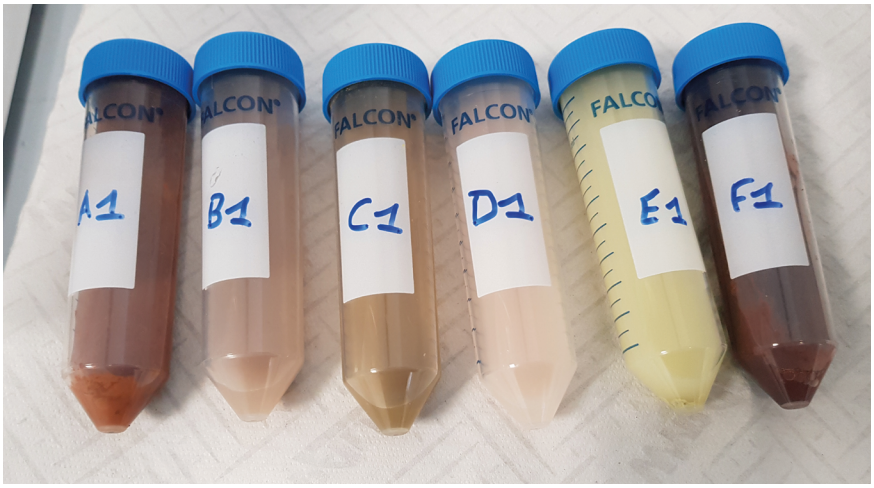
Les polluants concernés par les techniques présentées sont des **métaux et métalloïdes**. Certaines techniques ont seulement été validées pour des éléments particuliers ; c'est le cas de la technique du BCR validée pour le Cd, le Cr, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel pour le prélèvement des échantillons est identique à celui pour un prélèvement d'analyse chimique classique.

Le matériel déployé est composé :

- du matériel de laboratoire nécessaire à la réalisation de l'extraction, qui dépend des essais réalisés et de l'étape d'extraction (bouteilles, flacons, tubes à centrifuger, agitateur mécanique, centrifugeuse, bain thermostaté, pH-mètre,…),
- de réactifs spécifiques pour chaque technique et chaque étape d'extraction,
- de dispositifs analytiques pour analyser les différents extraits (par ICP-AES pour la plupart des métaux et métalloïdes).



© BRGM

Différents sols à la première étape du protocole de Tessier – A1 : Haussmannite (Mn_3O_4), B1 : sol argileux, C1 : argile à fort taux de FeIII, D1 : kaolinite, E1 : argile à fort taux de FeII, F1 : Pyrolusite (MnO_2)

MÉTHODOLOGIE

Le principe pour chaque technique présentée est de soumettre un échantillon à un réactif spécifique ou à une série ordonnée de réactifs de capacité d'extraction croissante pour dissoudre les différentes phases d'un métal. L'échantillon utilisé pour les analyses chimiques classiques peut être utilisé car les prises d'essais sont très faibles (de quelques grammes à dizaines de grammes).

Il convient de réaliser la technique en triplicat sur certains échantillons, *a minima* un triplicat par lot de 10 échantillons, à titre de contrôle qualité des résultats.

Extraction en une seule étape (NF EN ISO 12782)

Chaque norme de la série NF EN ISO 12782 propose un protocole composé d'une seule d'extraction avec un extractant spécifique. Les 3 premiers protocoles visent à extraire les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium présents dans l'échantillon solide sous différentes phases minéralogiques alors que les 2 derniers visent à caractériser la quantité et la nature de la matière organique de l'échantillon solide (partie 4) et liquide (partie 5). Le protocole est choisi selon l'objectif de l'étude.

Les résultats obtenus sont des paramètres d'entrée de modèles géochimiques. Ils permettent de prendre en compte le rôle des différents constituants sur la distribution des métaux et métalloïdes dans l'échantillon si la base de données du modèle géochimique dispose de constantes de solubilités et de réactions de chimisorption (ou complexation) adaptées.

Extractions BCR en trois étapes successives

La technique BCR permet de mettre en évidence la distribution des métaux et métalloïdes dans le sol selon trois fractions distinctes, chacune extraite par un extractant différent :

Étape 1 : La fraction **échangeable** est la partie soluble des métaux et métalloïdes dissous ou adsorbés sur les minéraux argileux, les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium et la matière organique avec lesquels les métaux et métalloïdes ont de faibles interactions électrostatiques.

Étape 2 : La fraction **réductible** correspond aux métaux et métalloïdes associés aux (hydr)oxydes cristallisés (principalement de fer, d'aluminium et de manganèse).

Étape 3 : La fraction **oxydable** représente les métaux et métalloïdes complexés à la matière organique.

À l'issue de ces trois étapes, il est possible de déterminer la fraction **résiduelle**, c'est-à-dire le ou les constituants qui n'ont pas été attaqués par les étapes précédentes. Elle est majoritairement composée de minéraux silicatés.

Extractions en neuf étapes successives selon Leleyter et Probst (1999), adapté de Tessier et al.

Ce protocole permet de détailler la phase oxydante en distinguant les oxydes de manganèse, les oxydes de fer amorphes et les oxydes de fer cristallins. Il est composé de plusieurs étapes avec plusieurs extractants pour connaitre 9 fractions : solubles, échangeables, acido-solubles, liées aux oxydes de Mn, aux oxydes de Fe amorphes, aux oxydes de Fe cristallins, à la matière organique, aux sulfures et la fraction résiduelle.

Points de vigilance pour les 3 techniques :

- Importance du mode de conservation des échantillons afin de ne pas modifier les équilibres chimiques ([1], [4], [6]).
- Transformation possible des phases labiles lors de la préparation des échantillons (séchage notamment).
- Manque de sélectivité des réactifs utilisés : les réactifs peuvent dissoudre plusieurs phases en même temps ou la solubilisation d'une espèce peut être incomplète.
- Redistribution possible des métaux ou métalloïdes sur les résidus d'extraction au cours du processus. La ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides peut entraîner une sous-estimation de la fraction recherchée.
- Pour certaines techniques, le pH doit être vérifié de manière précise en raison de son importance sur les résultats ([4],[6]).
- Les techniques d'extraction permettent une identification des phases porteuses de manière indirecte, à travers leur dissolution, à confirmer par des techniques minéralogiques.

PHASE PORTEUSE	NORME NF EN ISO 12782 (parties indépendantes)	BCR EN 3 ÉTAPES	TECHNIQUE DE LELEYTER ET PROBST (1999) adaptée du protocole de Tessier
Fraction soluble			Etape 1 *à l'eau ultra pure*
Éléments échangeables		Etape 1 *à l'acide acétique*	Etape 2 *au nitrate de magnésium*
Fraction acido-soluble			Etape 3 *à l'acétate de sodium et l'acide acétique*
Fraction liée aux oxydes de manganèse			Etape 4a *au chlorure d'hydroxylammonium*
Fraction liée aux oxydes de fer amorphes	NF EN ISO 12782-1 *à l'acide ascorbique*		Etape 4b *à l'oxalate d'ammonium et l'acide oxalique*
Fraction liée aux oxydes de fer cristallins	NF EN ISO 12782-2 *au dithionite*	Etape 2 *au chlorure d'hydroxylammonium*	Etape 4c *à l'oxalate d'ammonium, l'acide oxalique et l'acide ascorbique*
(Hydr)oxydes d'aluminium	NF EN ISO 12782-3 *à l'acide oxalique et oxalate d'ammonium*	Etape 2 *au chlorure d'hydroxylammonium*	
Fraction liée à la matière organique	NF EN ISO 12782-4 (sol) NF EN ISO 12782-5 (eau) *à partir d'une résine spécifique (DAX-8)*	Étape 3 *au peroxyde d'hydrogène*	Étape 5a *à l'eau oxygénée*
Fraction liée aux sulfures			Étape 5b *à l'acide nitrique*
Fraction résiduelle		*Par différence entre la teneur totale et les résultats des étapes 1 à 3*	Étape 6 *à l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique*

Synthèse des 3 protocoles : phase porteuse extraite à chaque étape

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage
- Identique à celui des prélèvements usuels,

Laboratoire, analyses
- Matériel d'analyse classique de laboratoire,

Investigations
- Choix de la technique (coût et délais) selon les enjeux associés au site,

Résultats d'analyse
- Robuste et reproductible,
- Quantitatifs,

Résultats d'interprétation
- Meilleure compréhension des phénomènes actuels et futurs sur le site,
- Permet la sélection et le suivi de techniques de dépollution appropriées.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage
- Réalisable uniquement sur la matrice sol,

Laboratoire, analyses
- Peu de laboratoires réalisant ces analyses en routine,
- Nombre de réactifs, fonction des protocoles,

Polluants
- Métaux ou métalloïdes uniquement et présents dans la matrice sol,

Résultats d'interprétation
- Interprétation complexe,
- Besoin de personnel compétent et expérimenté,
- Traitement avec modélisation chimique long.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Les délais d'extraction sont relativement longs et dépendent du protocole retenu et du nombre d'échantillons. Il faut compter un à plusieurs jours pour la réalisation des différentes étapes d'extraction avec les analyses associées et le traitement des données par un expert. Si le traitement comporte une modélisation géochimique, il peut nécessiter plusieurs jours voire plusieurs semaines, selon la complexité de l'étude et le degré de connaissance à apporter. Le faible nombre de laboratoires réalisant ce type d'extractions et d'experts qualifiés peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT	INTERPRÉTATION DES DONNÉES
Délai associé	⧖⧖⧖	⧖⧖⧖	⧖⧖⧖

⧖: jour / ⧖⧖: semaine / ⧖⧖⧖: mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût d'une extraction en laboratoire dépend du protocole choisi et est compris entre 800 et 1 300 € par échantillon. Ce prix inclut les différentes étapes d'extraction, les analyses, la vérification de la qualité et le rapport analytique. Il est dégressif avec le nombre d'échantillons car il correspond essentiellement à du temps passé par l'opérateur. À ce coût s'ajoute le prix de traitement des résultats de modélisation obtenus par un expert.

PHASE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT	INTERPRÉTATION DES DONNÉES
Coût associé	€€€	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Cornu S., Clozel B. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. Étude et Gestion des sols, 2000

[2] Galvez-Cloutier R., Dubé J.S. An evaluation of fresh water sediments contamination : The Lachine canal sediments case, Montreal, Canada. Part II. Heavy metal particulate speciation study. Water, Air, and Soil Pollution, 1998

[3] Leleyter L., Probst J.L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999

[4] Norme NF EN ISO 12782 - Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux – Parties 1 à 5 – 2012

[5] Quevauviller Ph. et al. (1993). Improvement of analytical measurements within the BCR-programme : Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. Int J Environ Anal Chem.

[6] Tessier A. et al,. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE

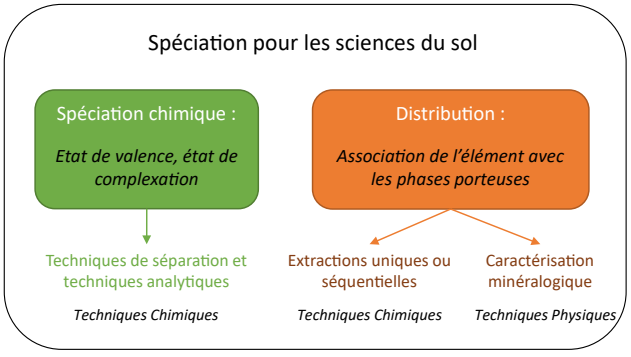
DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour la chimie, la spéciation définit **l'état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III ou V, antimoine III ou V, chrome III ou VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure,…) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de **l'association des métaux et métalloïdes** (cations ou anions) **avec les différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein des phases porteuses.

Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir présente fiche),
- techniques chimiques (voir fiche « extraction séquentielle » et fiche « spéciation chimique »).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.

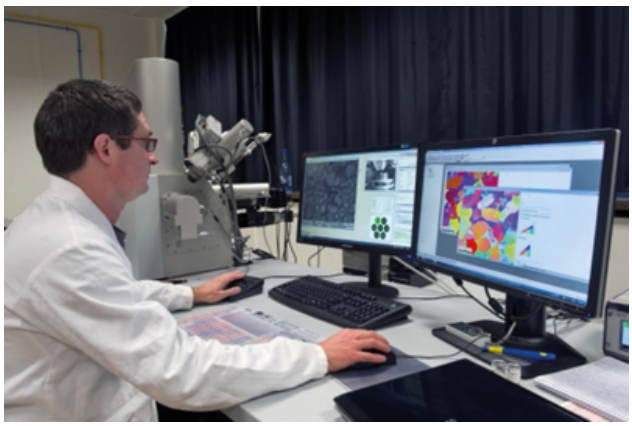


Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes.

Les techniques de caractérisation minéralogique permettent de déterminer la **composition minéralogique d'un sol** (nature et quantité de chaque minéral présent) et éventuellement de préciser **la répartition de métaux et métalloïdes dans ces minéraux**. Les techniques les plus accessibles en matière de coût et de laboratoires disponibles sont :

- **La microscopie optique** qui permet d'identifier des phases minérales et d'évaluer leur taille et leur texture. Elle permet aussi de cibler certaines zones d'intérêt à étudier plus en détail avec d'autres techniques.
- **La diffraction des rayons X (DRX)** est l'un des outils les plus utilisés pour identifier et quantifier les proportions massiques des phases minérales constitutives d'un échantillon.
- **La microscopie électronique à balayage (MEB)** permet d'observer et caractériser, de manière ponctuelle, les particules présentes dans un échantillon. C'est une technique complémentaire à la microscopie optique et à la diffractométrie des rayons X. Les deux modes d'imagerie (électrons secondaires et rétrodiffusés) permettent d'étudier simultanément la morphologie et la composition chimique des phases minérales analysées. Couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), elle peut analyser les rayons X émis par les minéraux sous l'impact du faisceau d'électrons et ainsi évaluer la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol et réaliser une analyse chimique de l'échantillon à l'échelle microscopique.

La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont des techniques **d'imagerie** et reposent sur l'interaction entre un échantillon de sol et un flux de photons ou d'électrons alors que la DRX est une **technique d'analyse globale** de la minéralogie d'un échantillon préalablement broyé fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristallisée (c'est à dire essentiellement les minéraux du sol, en contexte sites et sols pollués).



© BRGM, laboratoire d'Orléans

Analyses par microscope électronique à balayage (MEB) et caractérisation cristallographique des minéraux.

CONTEXTE D'UTILISATION

Les techniques de caractérisation minéralogique sont utilisables sur des sols dont on cherche à évaluer la composition minéralogique ou pour lesquels on souhaite savoir sur quels minéraux se concentre une pollution éventuelle. Ces informations permettent de **mieux comprendre la géologie du site et la répartition des polluants** dans les différentes phases minéralogiques. Les résultats de DRX sont également utilisés comme données d'entrée à la modélisation géochimique, qui permet de prédire la mobilité de certains éléments.

La sensibilité de la microscopie optique est limitée par la faible résolution spatiale de l'optique des microscopes et leur grossissement limité (jusqu'à 10^3 fois maximum). Pour atteindre des grossissements plus élevés et observer des détails pertinents (par exemple des minéraux de petite taille, mais potentiellement porteurs de métaux ou métalloïdes ou des zones de composition différente au sein d'un minéral donné), il faut faire appel au microscope électronique à balayage (MEB) qui peut atteindre des grossissements jusqu'à 10^5 à 10^6 fois. La DRX dispose quant à elle d'une sensibilité de l'ordre du pourcent massique pour un minéral donné.

L'information fournie par les techniques d'imagerie est une **image qualitative** de la composition des minéraux entre eux. La DRX aboutit à un **diffractogramme** permettant d'identifier le cortège minéralogique et d'aboutir à une information **quantitative** par modélisation du diffractogramme expérimental.

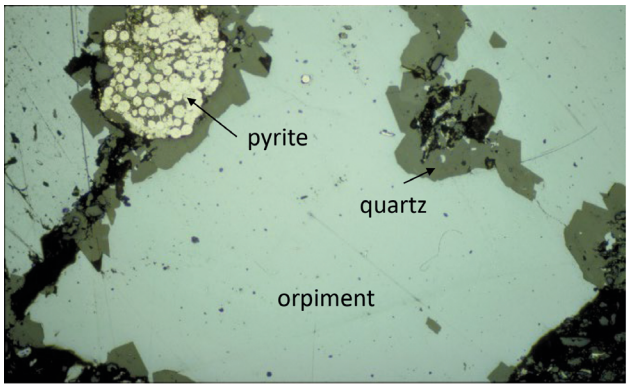


Image optique d'une lame mince de 1,6 mm à la lumière naturelle – Luceram France.

©BRGM, Éric Marcoux

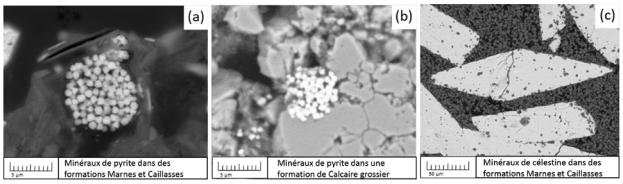
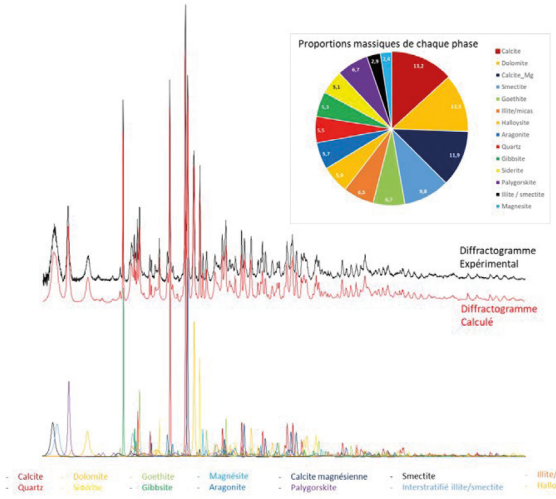


Image MEB. Les spectroscopies EDS associées révèlent que ces minéraux contiennent du molybdène.

©BRGM, Maxime Brandely

Enfin, les résultats obtenus sont **complémentaires à une analyse chimique** classique qui donne la teneur totale des métaux et métalloïdes dans les sols.



©BRGM

Analyse par diffractométrie des rayons X permettant d'identifier et quantifier les proportions massiques de chaque phase minérale.

À quelle étape ?

Les techniques de caractérisation minéralogique sont utilisables principalement lors de l'étape de diagnostic de gestion d'un site pollué, mais aussi dans certains cas lors du plan de conception des travaux (PCT) et du suivi de la dépollution.

Lors du **diagnostic**, ces techniques permettent d'obtenir des informations plus détaillées sur la minéralogie du sol, et la présence éventuelle de minéraux porteurs de polluants ou de minéraux réactifs comme les sulfures qui sont des minéraux potentiellement acidifiants. L'utilisation de ces méthodes en parallèle avec des techniques d'extraction séquentielles ou de caractérisation de la spéciation chimique (voir fiches associées) permet de **déterminer la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol, et d'anticiper ainsi leur comportement** en termes de mobilité dans les eaux superficielles et souterraines. L'utilisation du MEB couplé à la spectrométrie EDS permet dans certains cas d'avoir accès directement à la répartition des métaux et métalloïdes dans les différents minéraux du sol lorsque les teneurs sont suffisamment élevées (de l'ordre de 1 000 à 10 000 mg/kg par minéraux). Enfin, la caractérisation de la minéralogie peut **expliquer des variations de bioaccessibilité orale** des métaux et métalloïdes dans les sols (voir fiche sur la bioaccessibilité – test UBM) et d'appréhender des gammes faibles ou fortes de bioaccessibilités car la bioaccessibilité est potentiellement liée à la nature des liaisons entre les phases porteuses minérales et/ou organiques du sol.

Dans le cadre de certains **PCT**, ces techniques peuvent être utilisées lors d'essais pilotes, afin d'évaluer l'efficacité des solutions de traitement mises en œuvre.

Lors du **suivi de la dépollution**, les techniques de caractérisation minéralogique permettent **d'évaluer si la répartition des métaux et métalloïdes a été modifiée et a conduit à la présence de formes plus stables dans le sol,** ou si des **minéraux réactifs ont été stabilisés ou éliminés**.

POLLUANTS CONCERNÉS

Les polluants concernés sont uniquement les **métaux et métalloïdes,** qu'ils soient sous forme élémentaire (par exemple, le plomb natif, très rare) ou constituants de certains minéraux indicateurs d'une pollution (par exemple, le plomb est constituant de la galène). Ces techniques permettent également de mettre en évidence la présence de certains minéraux qui peuvent impacter les conditions physico-chimiques du milieu (par exemple, la présence de pyrite peut acidifier le milieu et ainsi influer sur la mobilité de certains éléments).

Ces techniques ne peuvent pas être utilisées en présence de mercure élémentaire sans prendre de précautions particulières, sous peine d'endommager les différents capteurs.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel pour le prélèvement des échantillons est identique à celui pour un prélèvement d'analyse chimique classique. L'utilisation d'un cylindre avec ajout d'une résine peut être préconisée pour garder la structure de l'échantillon. Il est possible d'utiliser ces techniques d'imagerie ou de diffraction avec le même échantillon de sol, à la suite des analyses chimiques classiques.

Le matériel déployé est composé :

- du matériel nécessaire à la préparation des échantillons : pour la réalisation de sections polies ou de lames minces pour les techniques microscopiques et pour le broyage de l'échantillon pour la DRX.
- des différents dispositifs analytiques : microscope optique, microscope électronique à balayage éventuellement couplé à un détecteur EDS, diffractomètre pour l'analyse DRX.

MÉTHODOLOGIE

Le nombre d'échantillons à caractériser dépend du site et de ses caractéristiques, mais aussi des objectifs et peut évoluer de manière itérative au regard des données acquises. Seuls quelques échantillons par site sont sélectionnés (rarement plus de 10 échantillons par site). Les échantillons à analyser par des techniques de caractérisation minéralogique sont choisis à partir des résultats des analyses en contenu total.

La microscopie optique

L'échantillon de sol doit être préparé avec une imprégnation de l'échantillon dans de la résine et au choix la réalisation d'une lame mince (observation en lumière transmise) ou d'une section polie (observation en lumière réfléchie). L'échantillon est ensuite observé directement à l'aide du microscope optique.

La microscopie électronique à balayage (MEB)

La mesure peut se faire, comme pour la microscopie optique, sur une section polie après imprégnation d'un échantillon de sol par une résine ou encore, sur une lame mince issue d'un bloc de sol imprégné de résine pour lequel on aura pris soin de préserver la structure.

L'acquisition des rayons X peut se faire sur toute la surface de l'image (analyse chimique globale ou cartographie élémentaire) ou de manière ponctuelle (micro-analyse) pour la détermination de la stœchiométrie des minéraux (formule chimique et contenu en éléments de substitution).

L'investigation est ponctuelle, et nécessite de passer beaucoup de temps pour avoir une information exhaustive sur la globalité de l'échantillon.

La diffraction des rayons X (DRX)

Avant analyse, l'échantillon de sol est broyé et micronisé de manière à atteindre une granulométrie qui se situe autour de 10-20 µm. L'analyse de la poudre obtenue est ensuite effectuée à l'aide d'un diffractomètre. Pour les échantillons contenant des minéraux argileux, des analyses supplémentaires peuvent être réalisées après récupération de la fraction inférieure à 2 µm pour permettre une identification plus précise des phases argileuses. La fraction inférieure à 2 µm est déposée sur une lame de verre (dépôt orienté) et analysée après différents traitements physico-chimiques (glycolation, traitement thermique…). Les résultats obtenus, appelés diffractogrammes, sont interprétés à partir des références internationales ICDD (base de données du Centre International des Données de Diffraction) ou COD (Crystallography Open Database) et permettent d'identifier la nature des cristaux présents. La précision d'analyse dépend des conditions analytiques qui sont utilisées et du temps de mesure.

Points de vigilance :

- Au MEB, les analyses par spectrométrie EDS présentent les limites suivantes :
  - l'enregistrement d'une énergie correspondant à un élément donné (pic) peut être influencé par les interférences avec les énergies d'autres éléments chimiques,
  - la limite de détection est seulement de l'ordre de 1 000 à 10 000 mg/kg pour un élément présent dans un minéral donné,
  - la microanalyse ne permet pas d'observer les éléments légers (H, Li et Be) ni la valence des atomes.
- Certaines phases mal cristallisées comme certains hydroxydes (amorphes) ne permettent pas la diffraction des rayons X.

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage
- Facile à mettre en œuvre,
- Sans spécificité par rapport aux prélèvements usuels,
- Réalisable en même temps que celui pour analyse chimique,

Polluants
- Accès à la répartition des métaux et métalloïdes dans les minéraux du sol,
- Connaissance de la minéralogie globale d'un échantillon et donc potentiellement des minéraux porteurs de pollution,

Résultats d'interprétation
- Résultats quantitatifs pour la DRX.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage
- Réalisable uniquement sur la matrice sol,

Préparation des échantillons
- Préparation particulière (lames minces, sections polies, lames orientées) avant l'analyse,

Polluants
- Limité aux polluants inorganiques présents dans la matrice sol,

Laboratoires, matériel d'analyse
- Matériel d'analyse présent dans certains laboratoires universitaires uniquement,

Investigations
- Nombreuses analyses au MEB nécessaires et donc temps d'analyse important pour être exhaustif et représentatif,

Résultats d'interprétation
- Interprétation effectuée par un expert,
- Au MEB, interférences entre éléments chimiques,
- Limites de détection élevées.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, interfaces et logiciels développés ou en cours de développement, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase de préparation des échantillons nécessite un à plusieurs jours en fonction de la technique utilisée. Les délais d'analyse peuvent être longs pour la microscopie optique et le MEB : il faut compter environ 2 à 4 heures d'observation au MEB par échantillon pour être suffisamment exhaustif (le traitement des données est compris dans ce délai). Pour la DRX, l'analyse est plus rapide et surtout ne mobilise pas l'opérateur pendant l'analyse. Elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures en fonction de la nature de l'échantillon et des minéraux recherchés, mais le temps d'acquisition est généralement d'une heure, ce qui permet d'avoir une bonne résolution et très peu de bruit. Par contre, un traitement spécifique des données doit être effectué par un expert. Le délai est de 5 à 10 jours ouvrés entre la réception des échantillons et l'envoi du rapport. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	ANALYSE ET TRAITEMENT
Délai associé	⧖⧗⧗	⧖⧖⧗

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de préparation des échantillons sont de l'ordre d'une cinquantaine d'euros par échantillons pour la microscopie optique et le MEB. Ces coûts sont moins élevés pour la DRX, sauf si une lame orientée doit être réalisée dans le cas d'échantillons contenant des minéraux argileux. Le coût d'une analyse d'une journée au MEB, correspondant à deux échantillons, est de l'ordre de 1 000 €, traitement compris. Le coût d'une analyse DRX est de l'ordre de 80-100 € HT par échantillon pour une analyse sur poudre avec semi-quantification uniquement (préparation des échantillons inclue).

PHASE	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	ANALYSE ET TRAITEMENT
Coût associé	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] *Guide «Caractérisation de la mobilité des éléments traces minéraux dans la zone non saturée du sol : diagnostic du site». CaPhéInE : CAractérisation des PHEnomènes de transfert en zone INsaturée des Éléments traces. Mars 2012.*

[2] *REITERRE : Réutilisation intégrée des terres excavées – compréhension des phénomènes de mise en solution des contaminants et préservation de la ressource en eau – Rapport BRGM/RP-65531-FR – Septembre 2016*

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

TECHNIQUES DE SÉPARATION CHIMIQUE

DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

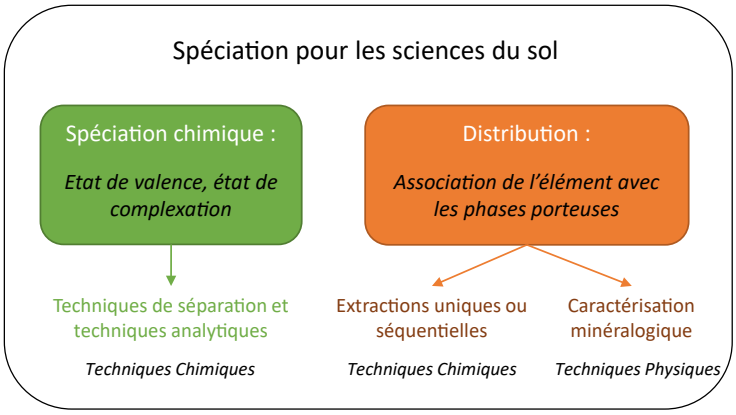
Pour la chimie, la spéciation définit l'**état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III ou V, antimoine III ou V, chrome III ou VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure,…) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de l'**association des métaux et métalloïdes** (cations ou anions) **avec les différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein ou à la surface des phases porteuses.

Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir fiche « caractérisation minéralogique »),
- techniques chimiques (voir fiche « extraction séquentielle » et présente fiche).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.

Pour caractériser la **spéciation chimique** des métaux et métalloïdes, et quantifier la distribution massique de chaque forme dans les sols, eaux ou végétaux, plusieurs techniques sont disponibles. Pour les sols, la spéciation implique une première étape d'extraction (conservative) des espèces, non nécessaire pour les eaux. Ensuite, les techniques consistent à combiner une **séparation chimique et/ou physico-chimique** avec un ou plusieurs réactifs spécifiques à l'élément étudié et une **analyse de la solution obtenue**. L'étude de la spéciation chimique permet **d'appréhender la mobilité et les mécanismes de transfert** des polluants et de **comprendre leur comportement** actuel et/ou futur, **prévoir les évolutions** selon les conditions du milieu et **évaluer les enjeux environnementaux et sanitaires** associés.

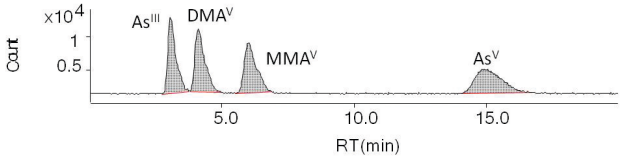


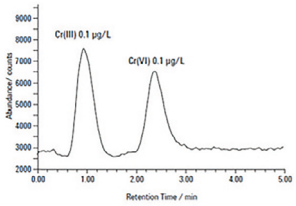
Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes.

CONTEXTE D'UTILISATION

L'étude de la spéciation chimique est principalement utilisée sur des sites avec des contaminations en métaux et métalloïdes qui présentent des états de valence différents.

Les techniques analytiques qui déterminent la spéciation chimique s'utilisent **en complément de l'analyse de la teneur totale** en polluant qui ne permet pas d'en distinguer les formes chimiques.





© Ineris

Chromatogrammes montrant la séparation des formes chimiques de l'arsenic (As) et du chrome (Cr) obtenus par LC-ICP-MS

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

À quelle étape ?

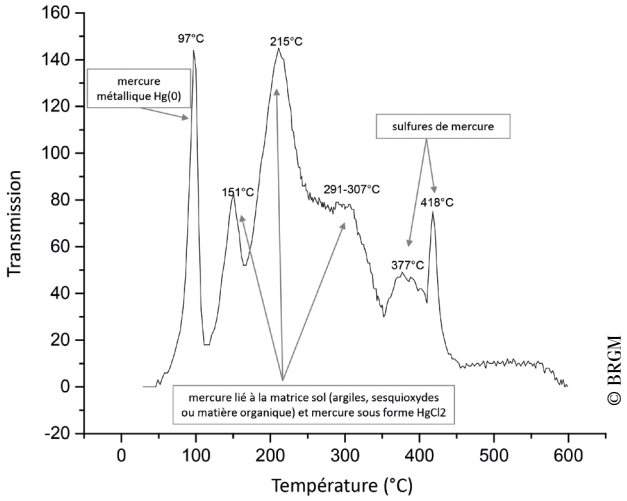
L'étude de la spéciation chimique est essentiellement réalisée lors de l'étape de **diagnostic d'un site pollué** et du choix de la démarche de gestion du site (interprétation de l'état des milieux (IEM) et plan de gestion (PG)) ou pour le **suivi environnemental d'un site**.

La connaissance de la spéciation chimique permet :

- Une meilleure évaluation des expositions et des risques sanitaires lors de **l'interprétation de l'état des milieux (IEM) ou du plan de gestion (PG)** ;
- Le choix de VTR spécifiques à la forme chimique à utiliser, si elles sont disponibles (VTR orales spécifiques disponibles pour le Cr(III) et le Cr(VI), ce qui n'est pas le cas pour l'As(III) et l'As(V)) ;
- L'accès à une information importante car la toxicité, la mobilité, la biodisponibilité et la bioaccessibilité (voir fiche associée) d'un métal dans les sols dépendent également de sa spéciation, qui influence ses interactions et son affinité pour les autres constituants du sol ;
- Le choix de données écotoxicologiques spécifiques et de concentrations sans effet prévisible pour l'environnement associées à la forme chimique en présence ;
- L'amélioration de la connaissance de l'accumulation des métaux et métalloïdes dans les denrées alimentaires (plantes potagères, poissons). Par exemple, l'accumulation dans les plantes potagères varie selon la substance, sa spéciation, les paramètres physico-chimiques des sols, les espèces cultivées, les variétés et les organes. En ce qui concerne le Cr(VI), ce dernier s'accumule moins que le Cr(III) dans les poissons, a contrario dans les invertébrés, le Cr(VI) s'accumule plus que le Cr(III). Le Hg est toxique pour les êtres humains et présente un problème environnemental car les formes organiques peuvent s'accumuler dans la chaine alimentaire.

Connaître la spéciation chimique argumente les choix de techniques de dépollution lors de l'élaboration du **plan de gestion** (PG) et peut être nécessaire lors des essais de faisabilité du **plan de conception des travaux** (PCT) ou pour le **suivi de dépollution**. La spéciation des éléments influence leur comportementet et leur toxicité, ce qui permet d'orienter le choix de la technique. Par exemple, le Cr(VI) est fortement soluble et toxique, et le Cr(III) est moins toxique et très peu soluble.

Enfin, l'étude de la spéciation permet de réaliser **la surveillance environnementale**, en s'assurant que les métaux et métalloïdes concernés sont bien sous la ou les formes chimiques attendues (résultats de dépollution, apparition de nouvelles formes, contraintes réglementaires…).



Thermogramme d'un sol pollué au mercure avec différentes formes (Hg(0)) et espèces du mercure (HgS) obtenu par thermodésorption

POLLUANTS CONCERNÉS

L'étude de la spéciation chimique s'applique aux métaux et métalloïdes rencontrés fréquemment dans les sites pollués et qui existent sous différents états d'oxydation : As, Cr, Hg et Sb. Des techniques de spéciations chimiques sont également disponibles pour les différentes formes de l'étain, du sélénium, de l'uranium et du brome, mais ne sont pas abordés dans cette fiche.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel pour le prélèvement des échantillons de chacune des matrices concernées (sols, eaux, végétaux) est identique à celui pour leur prélèvement pour analyses chimique classique.

Le matériel nécessaire au laboratoire dépend de la matrice, des métaux et métalloïdes et de la technique analytique mise en œuvre. Il est composé :

- du matériel de laboratoire nécessaire à la réalisation de l'extraction (bouteilles, flacons, colonnes, tubes à centrifuger, agitateur mécanique, centrifugeuse,…),
- de réactifs spécifiques,
- de résine pour une matrice eau,
- de dispositifs analytiques pour caractériser les composés et connaitre leur concentration.

MÉTHODOLOGIE

Préparation des échantillons

L'échantillon utilisé pour les analyses chimiques classiques peut être utilisé car les prises d'essais sont très faibles (quelques grammes).

Les échantillons de sols ou de végétaux collectés suivent une étape de préparation en laboratoire préalable aux analyses. Selon la technique choisie, les échantillons suivent un séchage à l'étuve (température < 40°C) et un tamisage (selon la fraction en cohérence avec les objectifs de l'étude) ou une étape d'extraction pour faire passer l'élément de la phase solide à la phase eau, sans altérer la spéciation. L'étape d'extraction pour les végétaux nécessite une mise au point préalable car elle dépend de chaque type de végétal.

Pour les échantillons d'eau, le prélèvement est également

réalisé de manière classique, mais il est important de stopper le processus d'oxydation des formes réduites pour certains éléments comme l'As, le Mo et le Se [2]. Il est possible de filtrer à 0,22 µm dans un tube stérile plein d'azote et de transporter l'échantillon au frais ce qui permet de stopper la réaction ou de réaliser immédiatement la séparation chimique sur le terrain à l'aide de de résines échangeuses d'ions et d'acidification.

Protocole analytique

La technique analytique à appliquer, par du personnel expérimenté, varie en fonction des matrices et des métaux et métalloïdes concernés : plusieurs protocoles peuvent être mis en œuvre.

Il convient de réaliser ces protocoles en triplicat sur certains échantillons, *a minima* un triplicat par lot de 10 échantillons, à titre de contrôle qualité des résultats.

MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES	MATRICE ÉTUDIÉE	MODE D'EXTRACTION	MODE DE SÉPARATION	RÉACTIFS	TECHNIQUE ANALYTIQUE	COMPOSÉS IDENTIFIÉS ET QUANTIFIÉS
As	Sol	Acides phosphorique et ascorbique [7]	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-methylammonium)	Acides ascorbique et phosphorique	LC-ICP-MS [1]	Formes inorganiques : As(III), As(V), Formes organiques : DMA(V), MMA(V)
	Eau	/	Résine échangeuse d'ions (AG 1-X8Biorad, Hercules, CA, USA)	NaOH, acide acétique (H2O UP, HCl) [2]	SAA, ICP	Formes inorganiques : As(III), As(V)
Cr	Sol	Extraction alcaline	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-methylammonium). Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Thermo AS7 (DVB / Ammonium quaternaire alkyle)	Sulfate d'ammonium et hydroxyde d'ammonium (stabilisation des échantillons pour éviter les interconversions Cr(III)/Cr(VI))	LC-ICP-MS CEI-UV + ICP-OES ou ICP-MS	Cr(III), Cr(VI), Cr(VI) + Cr total, Cr(III) par soustraction
	Eau	/	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-methylammonium)	/	HPLC-ICPMS	Cr(VI) et du Cr(III) [3]
Hg	Sol	Eau régale (HNO_3, HCl) en four micro-ondes	Extraction à l'eau régale (HNO_3, HCl)	/	GC-ICP-MS SAA ICP-MS	Hg total Hg inorganique, Méthylmercure
	Sol	Thermodésorption couplée à la SAA [4]	/	/	SAA	En fonction de la température, les différentes espèces de mercure se décomposent : Hg0, HgCl2, HgO, HgS, etc.
Sb	Sol	Acide phtalique	Résine échangeuse d'ions sur colonne Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-methylammonium)	Acide phtalique	LC-ICP-MS	Sb(III), Sb(V)

As(III) : Arsenic inorganique trivalent / **As(V) :** Arsenic inorganique pentavalent / **DMA(V) :** Acide diméthylarsonique (V) / **MMA(V) :** Acide monomethyl arsinique (V) / **Sb(III) :** Antimoine inorganique trivalent / **Sb(V) :** Antimoine inorganique pentavalent, **H_2O UP :** Eau Ultra Pure

ICP-MS : Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif / **GC-ICP-MS :** Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif / **LC-ICP-MS :** Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif, **ICP-OES :** Spectrométrie d'Émission Optique à Plasma à Couplage Inductif / **CEI-UV :** Chromatographie d'Échange d'Ions avec détection UV / **SAA :** Spectrométrie d'Absorption Atomique équipé potentiellement d'un four électrothermique et/ou un générateur d'hydrures / **HPLC-ICP-MS :** chromatographie liquide à haute pression couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif.

Principales techniques de spéciation chimique pour caractériser les différentes formes des métaux et métalloïdes

Les concentrations sont obtenues pour chaque forme chimique.

La connaissance de certains paramètres du milieu qui influent sur la spéciation chimique (pH, potentiel d'oxydo-réduction Eh, température, teneur en eau, teneur en matière organique…) est complémentaire aux résultats pour prévoir les évolutions possibles dans le temps et dans l'espace de la forme des polluants.

Points de vigilance

- Une attention particulière, spécifique à chaque technique, doit être portée aux conditions de transport et de conservation des échantillons afin de ne pas modifier les équilibres chimiques qui sont influencés par le pH, la température et la luminosité. Dans ce même objectif, les eaux doivent être filtrées sur le terrain et au besoin acidifiées après séparation *in situ*.
- Les résultats obtenus par certaines techniques présentent des interférences. C'est le cas du dosage du Cr(VI) par chromatographie ionique en fonction des concentrations en sulfure et en Fe(III) ou en présence d'échantillons fortement alcalins.
- Lors de la caractérisation de la spéciation du mercure par thermodésorption, l'identification des pics des courbes de désorption thermique peut s'avérer complexe en cas de chevauchement de pics.

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage
- Facile à mettre en œuvre,
- Réalisable sur sols, végétaux ou eaux selon les protocoles,

Laboratoires, matériel d'analyse
- Matériel d'analyse classique de laboratoire pour la plupart des techniques,

Résultats d'analyse
- Résultats quantitatifs,
- Robustes et reproductibles,

Interprétation des résultats
- Choix de paramètres spécifiques à la forme étudiée,
- Délais courts.

INCONVÉNIENTS

Polluants
- Techniques adaptées uniquement pour quelques métaux et métalloïdes,

Laboratoires, analyses
- Peu de laboratoires réalisant les analyses de certaines formes du Hg ou de l'As en routine,
- Besoin de personnel compétent et expérimenté,
- Nécessité de matériel spécifique pour l'analyse de la spéciation du mercure par thermodésorption,
- Coût potentiellement élevé selon les éléments considérés.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, interfaces et logiciels développés ou en cours de développement, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Le temps de préparation des échantillons de sols dépend de leur taux d'humidité et de la fraction de tamisage. Les phases d'expérimentation et d'analyse, d'une durée comprise entre 1 journée et 1 semaine, dépendent de la matrice, de la substance et de la technique associée, et du nombre d'échantillons. Pour le traitement des résultats, il faut compter au minimum une demi-journée. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses particulièrement pour certaines formes du Hg (Hg0, HgCl2, HgO, HgS) peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧖ ⧖	⧖ ⧖ ⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût d'expérimentation et d'une analyse dépend également de la matrice et de la substance étudiée et est de 200 à 500 € par échantillon, pour un lot de 5 échantillons. Ce prix inclut la préparation, les analyses, la vérification de la qualité et le rapport analytique.

PHASE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Norme expérimentale XP T 90-140 : Qualité de l'eau - Détermination de quatre formes chimiques de l'arsenic - Méthode par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) couplée à un spectromètre de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) - Février 2013

[2] Protocole adapté de Kim MJ. - Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method. Bull Environ Contam Toxicol 67 : 46-51. - 2001

[3] Aquaref - Développement d'une méthode pour le dosage du Cr(VI) et du Cr(III) par HPLC-ICPMS en ESU - 2020

[4] Biester, H., Scholz, C. - Determination of mercury binding forms in contaminated soils : Mercury pyrolysis versus sequential extractions - Environ. Sci. Technol. (1997)

[5] Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués Rapport BRGM/RP-52066-FR – Janvier 2003

[6] Carvalhinho C et al., - Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis - Water, Air, and Soil Pollution (1996)

[7] Gallardo MV, et al., Speciation analysis of arsenic in environmental solids Reference Materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction - 2001

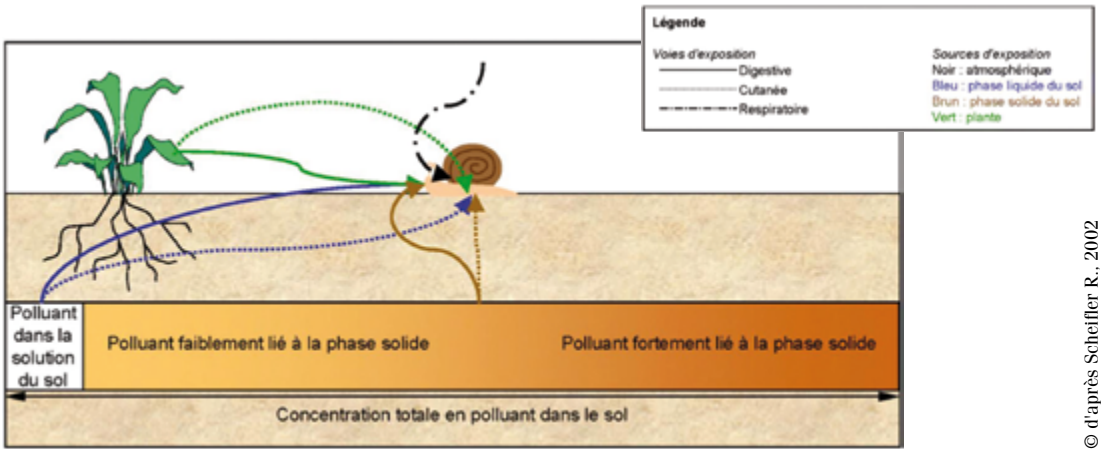
LA BIODISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE

LES INDICES SET ET ERITME, BIO-INDICATEURS D'ACCUMULATION

DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Les indices SET (Somme des Excès de Transferts) et ERITME (Evaluation of the Risk of the Transferred Metal Elements soit évaluation des risques environnementaux) sont des techniques biologiques qui permettent d'établir un classement du site selon un référentiel spécifique et d'apprécier les risques potentiels pour son / ses écosystèmes. La méthode est basée sur l'exposition d'escargots au sol du site étudié, soit en cages sur le site soit en laboratoire. À l'issue de l'exposition, une analyse permet d'estimer les polluants bio-accumulés dans les viscères des animaux et de calculer les deux indices.

Les escargots sont des bio-indicateurs d'accumulation dans les tissus vivants. Les indices SET et ERITME montrent les transferts et les effets réels entre le sol et les organismes et donc la biodisponibilité des polluants. **L'indice SET** caractérise la biodisponibilité c'est-à-dire qu'il met en évidence les excès de transfert de polluants métalliques du sol vers les escargots d'un sol pollué par rapport à un sol non pollué. **L'indice ERITME** permet de mesurer le risque lié à ces transferts de polluants. Une étude cinétique de l'assimilation des polluants est également possible.



© d'après Scheiffler R., 2002

L'exposition d'escargots sur le site d'étude permet d'estimer les transferts de polluant vers les premiers maillons d'une chaîne trophique.

CONTEXTE D'UTILISATION

Les indices SET et ERITME sont utilisables sur la plupart des sites. Ils apportent une image réelle et ponctuelle de la mobilité des polluants vers l'environnement et les risques associés, en complément des analyses chimiques classiques qui permettent de caractériser la pollution.

Lors de la réalisation d'une exposition *in situ* il faut tenir compte des conditions climatiques extrêmes (inondation ou sécheresse) et éviter les périodes de gel. Il est également indispensable que le site présente un minimum de végétation, ce qui permettra aux escargots de se nourrir. Par contre, ces contraintes ne s'appliquent pas lors d'une exposition en laboratoire où les conditions sont contrôlées et les escargots nourris durant toute la phase d'exposition.

Seuls les transferts des sols superficiels sont étudiés pour une exposition *in situ* : les premiers centimètres pour la voie cutanée et les premiers décimètres pour l'ingestion des plantes. L'étude des transferts depuis des sols présents en profondeur, excavés et valorisés en surface se fait à partir d'une exposition en laboratoire.

À quelle étape ?

Ces deux indices sont essentiellement utilisés lors du **diagnostic approfondi**. Ils renseignent sur l'impact de la pollution sur le milieu en déterminant les transferts de polluant qui ont lieu entre le sol, les plantes et les escargots.

Il est également possible avec ces indices d'évaluer les risques environnementaux associés à un phytomanagement.

Ils peuvent également être proposés pour assurer **un contrôle résiduel**. Dans ce cas, ces indices peuvent être utilisés pour mettre en évidence la réduction des transferts de la pollution vers le vivant et pour vérifier la compatibilité d'une pollution résiduelle après une opération de traitement *in situ* ou sur site.

LA BIODISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE

POLLUANTS CONCERNÉS

L'interprétation des concentrations mesurées dans les viscères est possible pour les polluants métalliques pour lesquelles une TGV (Threshold Guide Value) a été déterminée sur des sols non pollués d'usages très différents comme des sols de prairie, de culture ou de forêt. Actuellement, ces valeurs sont disponibles pour 16 éléments métalliques.

Polluant	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	Zn
TGV in situ (mg/kg)	0.307	2.27	6.676	2.01	184.7	0.198	/	4.428	5.249	12.9	0.076	/	0.058	125.7	0.259	1490
TGV en laboratoire (mg/kg)	0.364	5.6	8.12	0.653	173	0.089	1355	2.31	6.1	9.06	0.36	1.25	0.048	71	/	581

TGV de métaux et métalloïdes chez l'escargot C. aspersus exposé in situ ou en laboratoire à des sols non pollués.

Il est possible d'étendre l'utilisation de la méthode à d'autres substances mais cela nécessite de déterminer les TGV correspondantes en amont. Les TGV de polluants organiques (HAP et PCB) sont en cours de finalisation dans le cadre du projet de recherche COMBINE de l'Ademe.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel nécessaire pour l'échantillonnage est classique.

Pour une exposition *in situ*, il est nécessaire de s'équiper de boîtes de stockage en bois et de microcosmes (cylindres en acier inoxydable de 25 cm de diamètre et 25 cm de hauteur fermés par une grille de maille 0,5 ou 1 cm et maintenue par 3 à 4 tiges en inox). Pour une exposition en laboratoire, des boîtes en plastiques suffisent.

Du matériel de laboratoire simple est à prévoir pour la réalisation du test : balance, boîtes plastiques pour le jeûne, élastiques, étuve pour séchage puis minéralisation des échantillons, tubes 50 ml et acide pour minéralisation des tissus ou solvants pour extractions des polluants organiques.

Le matériel pour l'analyse des concentrations dépend de la nature de polluants :

- une ICP-MS (ou une ICP-AES) pour des polluants métalliques,
- une CG-ECD ou une HPLCMS/MS pour des polluants organiques.

ICP-MS : spectrométrie de masse à couplage inductif, ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif, CG-ECD : chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons, HPLCMS/MS : chromatographie liquide haute performance associée à un tandem de spectrométrie de masse.

MÉTHODOLOGIE

Les investigations actives sont réalisées suivant deux phases distinctes : l'exposition sur le terrain ou en laboratoire pendant 28 jours puis l'analyse et l'interprétation des résultats.

La notion de bioindication active correspond à l'apport d'individus d'élevage et donc naïfs de toute contamination en opposition à la bioindication passive qui consiste à prélever des individus sur le terrain. L'utilisation des indices SET et ERITME n'est possible qu'avec la bioindication active car les TGV ont été calculées à partir d'une durée d'exposition précise.

Avant l'exposition des escargots, il convient de choisir le lieu de l'expérience. Le protocole *in situ* permet de répondre à une étude des transferts in situ intégrant l'ensemble des paramètres environnementaux tandis que le protocole en laboratoire permet de caractériser les transferts du sol seul.

Exposition

Avant l'exposition des escargots, une analyse des concentrations en polluants dans six escargots est réalisée. Les valeurs sont comparées aux valeurs de référence TGV si elles existent pour vérifier que les escargots ne présentent pas de teneurs initiales anormales en polluants.

La **méthode de bio-indication active *in situ*** consiste à placer les escargots dans des microcosmes qui sont placés sur les zones d'étude pendant 28 jours. Le nombre de microcosmes (1 à 3) est adapté à chaque site selon la surface, l'homogénéité de la pollution et les usages actuels et futurs. Il n'y a pas besoin de placer un microcosme témoin. Dans chaque microcosme, on place 15 escargots petits gris subadultes (5-6 g) issus de l'élevage ou d'éleveurs locaux. Entre la fin de leur élevage et la pose sur le terrain, ils peuvent être stockés au sec dans des boîtes en bois. Quelques heures avant d'être placés sur site, ils sont humidifiés pour les remettre en activité. Dans les microcosmes, ils sont exposés aux conditions naturelles d'exposition via le sol et les végétaux ayant poussé sur le site et à l'air ambiant. Les expositions ont lieu entre avril et novembre pour éviter les périodes de gel.

La **méthode de bioindication active en laboratoire** consiste à exposer les escargots au sol du site d'étude placé dans des boîtes plastiques. Le sol frais (300 g) est déposé sur le fond de la boîte et humidifié à 50 % de sa capacité au champ. Six escargots petits gris subadultes (5-6 g) issus de l'élevage ou issus d'éleveurs locaux sont exposés dans la boîte. L'exposition se fait en triplicat. Les escargots sont nourris 3 fois par semaine et les fèces sont retirées. Les expositions en laboratoire sont réalisables toute l'année.

Si une analyse de la cinétique d'absorption est envisagée, les escargots sont prélevés à différents temps d'exposition (2, 5, 7, 14, 21 et 28 jours d'exposition).

© Laboratoire Chrono Environnement

Exposition en microcosmes in situ *(gauche et centre) et en laboratoire (droite).*

Analyse

Après exposition, les escargots prélevés sont pesés, puis sont mis à jeûner durant 48 heures. Pendant le jeûne, les fèces sont ôtées toutes les 24 heures.

Les escargots sont ensuite congelés à -80 °C. Après décongélation, le corps mou est retiré de la coquille, les viscères et le pied sont séparés puis séchés à l'étuve à 60 °C jusqu'à masse constante. Pour les analyses de polluants organiques, les tissus sont lyophilisés. Au total, 6 escargots sont nécessaires, les autres étant prévus pour tenir compte d'une éventuelle mortalité ou pour des mesures complémentaires.

Calcul des indices

Les résultats d'analyse permettent de calculer les quotients d'accumulation (QA) pour obtenir les indices SET et ERITME. Un quotient d'accumulation supérieur à 1 caractérise un excès de transfert par rapport à un sol non pollué pour le polluant considéré.

$$QA = \frac{\textit{Concentration médiane en contaminant après 28 jours d'exposition}}{\textit{TGV du contaminant}}$$

L'indice SET met en évidence les excès de transfert du sol aux escargots pour tous les polluants métalliques dans la matrice étudiée.

$$SET = \sum_{polluant} (QA - 1)$$

L'indice ERITME permet de mesurer le risque lié au transfert des polluants.

$$ERITME = \sum (QA - 1) \times TP$$

avec TP la valeur toxicologique de l'ATSRD de 2019

Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats de l'indice ERITME se fait à l'aide des bornes issues de programme de recherche.

État des transferts	Absence de risque	Zone d'incertitude sur le risque	Risque avéré
Indice ERITME	0 à 2 574	2 574 à 22 720	> 22 720

LA BIODISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DIAGNOSTIC SUIVI

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Réalisable par du personnel débutant,
- Mise en place rapide,
- Filière d'élevage d'escargots existante,
- Peu d'effets environnementaux par rapport aux méthodes de prélèvements conventionnelles,
- Technique non destructive et non intrusive.

Résultats d'interprétation

- Intégration de tous les facteurs modulant la biodisponibilité des polluants métalliques du sol pour les escargots,
- Caractérisation des risques environnementaux,
- Indicateur intégrant l'ensemble des paramètres environnementaux,
- Utilisation possible dans la méthodologie TRIADE,
- Apporte des informations relatives à l'exposition de consommateurs de niveaux supérieurs (exposition directe et exposition via l'alimentation),
- Différentes informations obtenues selon le protocole *in situ* ou en laboratoire.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Phase d'exposition de 28 jours.

Polluants

- TGV disponibles uniquement pour les polluants métalliques,
- Mesure l'accumulation des polluants non dégradés uniquement.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'investigation est la partie la plus longue car il est nécessaire de respecter un temps d'exposition de 28 jours et 2 jours de jeûne. Une à deux semaines sont ensuite nécessaires pour la phase d'analyse des polluants en laboratoire et pour l'interprétation des résultats avec la rédaction du rapport.

PHASE	INVESTIGATIONS	ANALYSE ET TRAITEMENT
Délai associé	⧖⧖⧖	⧖⧖⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts d'investigations sur le terrain ou en laboratoire sont faibles car le temps d'exposition ne demande pas de maintenance particulière et le matériel est assez bon marché. Les coûts liés à la technique sont essentiellement justifiés par la préparation des échantillons, les analyses chimiques et le temps ingénieur passé sur l'analyse des données et la rédaction du rapport. Le coût total pour l'étude d'une zone est compris entre 800 € et 1 200 €. Ce prix peut être adapté selon le nombre de zones étudiées. Ce prix intègre le temps du personnel pour la pose et la récupération des escargots, la préparation des échantillons, l'analyse et l'interprétation des résultats. Le surcoût d'une étude cinétique correspond au nombre d'analyses supplémentaires.

PHASE	INVESTIGATIONS	ANALYSE ET TRAITEMENT
Coût associé	€€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. de Vaufleury, B. Pauget & coll., UMR 6249 Chrono-environnement, Besançon – Fiche outil: Indice SET - Mai 2017
[2] Rapport ADEME – Les bioindicateurs de l'état des sols – Mai 2017
[3] Annette de Vaufleury & coll., Fiche Les escargots bio-indicateurs de la qualité des sols
[4] Norme ISO/DIS 24032. Qualité des sols — Encagement in situ d'escargots pour la mesure de la bioaccumulation de contaminants
[5] Projet ADEME - Combine à venir

L'ÉVALUATION ÉCOTOXICOLOGIQUE DE LA QUALITÉ DES SOLS

DES BIOESSAIS D'ÉCOTOXICITÉ POUR L'ÉVALUATION PAR EXPOSITION DIRECTE DE LA QUALITÉ DU SOL

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Les bioessais d'écotoxicité permettent **l'étude des effets toxiques** des substances, naturelles ou d'origine anthropique, et des matrices environnementales (comme un sol) sur des organismes vivants (microorganismes, végétaux, animaux).

L'évaluation écotoxicologique des sols repose le plus souvent sur des **essais réalisés en laboratoire avec des organismes modèles** dont la biologie et la sensibilité aux polluants sont généralement connues. Il existe deux approches complémentaires : **l'approche par exposition directe** à la matrice sol qui étudie les impacts de la matrice et/ou des polluants qu'elle contient sur des organismes et **l'approche indirecte** qui étudie les effets des polluants mobilisables par l'eau (via un éluât de ce sol) sur des organismes aquatiques. Dans cette fiche, seuls les effets par exposition directe à ce sol sont étudiés.

L'objectif de ces essais est de déterminer la toxicité d'un sol pour une espèce en caractérisant l'effet toxique sur un groupe d'individus de cette espèce. Les critères d'effets qui sont suivis sont variables : on distingue d'une part les effets dits létaux, qui entrainent la mort des organismes et qui surviennent souvent dans un court laps de temps après l'exposition au sol (**exposition aigüe**) et d'autre part les effets sublétaux, tels que l'inhibition de la reproduction ou de la croissance, qui apparaissent généralement après une exposition plus longue (**exposition chronique**). Le résultat d'un essai d'écotoxicité s'exprime en pourcentage d'effet observé sur un critère par rapport à un groupe d'individu non exposé au sol à tester. Selon les critères d'effets suivis, les bioessais peuvent renseigner sur la présence de substances ayant un mécanisme d'action spécifique (génotoxique, mutagène, perturbateur du système endocrinien) ou leurs effets.

De très nombreux types d'essais existent pour évaluer les effets sur les organismes d'une ou plusieurs substances présentes dans le sol et leurs protocoles sont pour la plupart normalisés. Ils sont bien documentés dans la littérature scientifique et de nouveaux essais voient le jour chaque année. Une approche par **batteries de bioessais** est généralement préconisée pour caractériser le danger d'une matrice environnementale. Les bioessais qui constituent la batterie mettent en œuvre des organismes de niveaux trophiques et de groupes taxonomiques différents, pertinents pour évaluer les effets de la matrice sur la qualité du sol. Ils permettent également de couvrir les différentes typologies d'effets et sensibilités aux polluants. Le nombre d'essais dans la batterie est rationalisé pour sacrifier le moins d'organismes possible. Les données acquises donnent ainsi une information sur l'écotoxicité du sol testé pour les organismes modèles par rapport à un sol de référence.

Organismes concernés		Bioessais	Norme associée	Essai aigu	Essai chronique	Essai de génotoxicité
"Microfaune Mésofaune"	Nématodes	Détermination de l'effet toxique d'échantillons de sédiment et de sol sur la croissance, la fertilité et la reproduction de Caenorhabditis elegans	NF ISO 10872		x	
	Acariens	Inhibition de la reproduction de l'acarien prédateur (Hypoaspis aculeifer) par des contaminants du sol	NF EN ISO 21285		x	
	Collemboles	Essai d'évitement pour contrôler la qualité des sols et les effets des produits chimiques sur le comportement : essai avec des collemboles (Falsomia candida)	NF EN ISO 17512-2	x		
		Inhibition de la reproduction de Collembola (Falsomia candida) par des contaminants du sol	NF EN ISO 11267		x	
	Enchytrées	Effets de contaminants sur les Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) - Détermination des effets sur la survie et la reproduction	NF EN ISO 16387		x	
Macrofaune	Lombrics	Détermination de la toxicité aigüe vis-à-vis de Eisenia fetida/Eisenia andrei	NF EN ISO 11268-1	x		
		Détermination des effets sur la reproduction de Eisenia fetida/Eisenia andrei	NF EN ISO 11268-2		x	
		Essai d'évitement pour contrôler la qualité des sols et les effets des produits chimiques sur le comportement - essai avec des vers de terre (Eisenia fetida et Eisenia andrei)	NF EN ISO 17512-1	x		
	Gastéropodes	Effets des polluants vis-à-vis des escargots juvéniles (Helicidae) - Détermination des effets sur la croissance par contamination du sol	NF EN ISO 15952		x	
	Scarabées	Effets des polluants vis-à-vis des larves d'insectes (Oxythyrea funesta) - Détermination de la toxicité aigüe	NF EN ISO 20963	x		
Végétaux supérieurs		Détermination des effets des polluants sur la flore du sol - méthode de mesurage de l'inhibition de la croissance des racines	NF EN ISO 11269-1	x		
		Essai de détection de l'émergence des plantules de laitue (Lactuca Sativa L.)	NF ISO 17126	x		
		Détermination des effets des polluants sur la flore du sol - effets des sols contaminés sur l'émergence et la croisance des végétaux supérieurs	NF EN ISO 11269-2	x		
		Toxicité chronique sur les plantes supérieures	NF EN ISO 22030		x	
		Evaluation des effets génotoxiques sur les végétaux supérieurs - Essai des micronoyaux sur Vicia faba	NF EN ISO 29200			x

Principaux bioessais d'écotoxicité normalisés applicables sur des sols pollués.

© Ineris/ADEME, projet TIPOMO en cours

L'ÉVALUATION ÉCOTOXICOLOGIQUE DE LA QUALITÉ DES SOLS

CONTEXTE D'UTILISATION

La conduite de bioessais peut être pertinente dans le cadre de la gestion des sites et sols pollués, en complément des analyses physico-chimiques classiquement réalisées, car ils intègrent les effets liés à la présence conjointe de divers polluants ainsi que certains paramètres complexes comme la spéciation et la biodisponibilité des polluants.

Ils sont mis en œuvre **sur tous types de sols** capables de supporter la vie. Au besoin, le sol testé est enrichi en nutriments (amendé) pour différencier les effets néfastes liés à la pollution de ceux liés à de faibles concentrations en nutriments. Un sol témoin non pollué et amendé est alors nécessaire pour pouvoir dissocier l'effet lié au polluant de celui lié aux paramètres agro-pédologiques du sol.

Les essais d'écotoxicité sont réalisés avec du sol **prélevé en surface** : la méthode est donc indiquée pour des sols pollués par des dépôts de déchets, des dépôts atmosphériques, des fuites accidentelles, des résidus miniers… ou par remontée d'une pollution souterraine. Les bioessais peuvent également être appliqués dans le cas de la valorisation de **terres excavées** afin de s'assurer de la qualité des terres à évacuer, éventuellement déjà excavées et entreposées.

À quelle étape ?

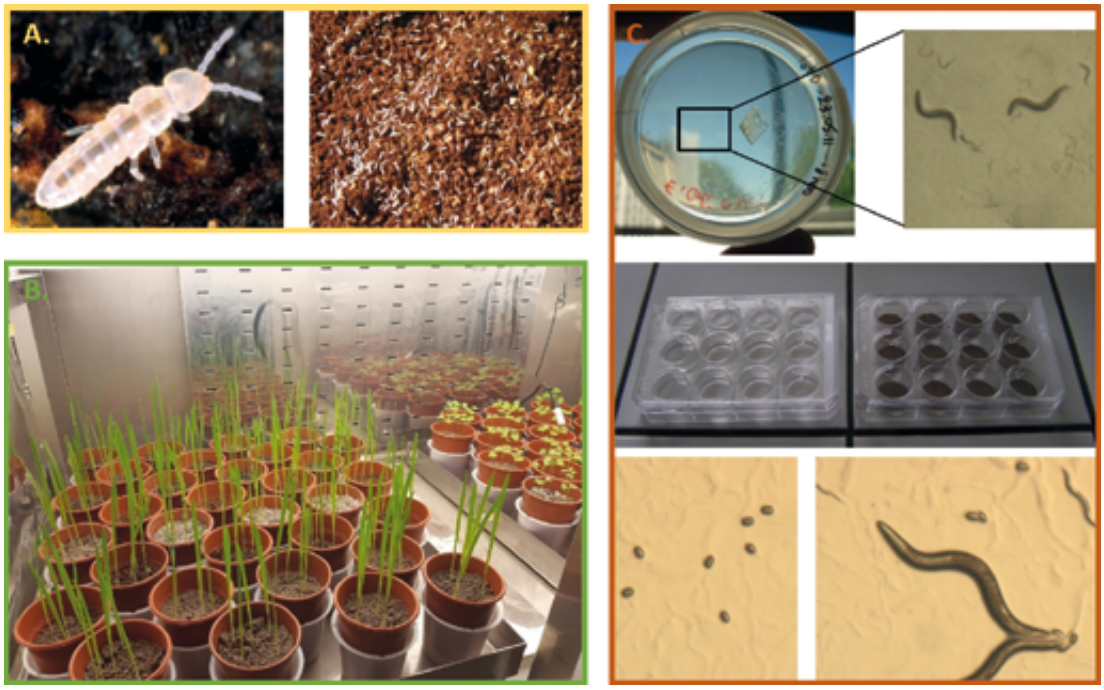
Les essais d'écotoxicité apportent une information exploitable à n'importe quelle étape dans la gestion d'un site pollué ; néanmoins, certains essais sont plus pertinents lors de certaines phases. La batterie de tests choisie dépend des questions associées aux polluants présents.

Lors du **diagnostic**, les bioessais permettent d'appréhender l'évaluation des risques pour les écosystèmes, car ils prennent en compte de nombreux paramètres :

- le danger lié aux substances dans le sol vis-à-vis des organismes,
- l'effet cocktail du mélange des substances présentes,
- les processus liés à la mobilité voire à la biodisponibilité des substances,
- les voies de transfert et d'exposition vers les cibles environnementales.

Lors de la mise en place des mesures de gestion, les bioessais permettent de **s'assurer de la compatibilité** entre le niveau de pollution sur le site ou l'état des terres excavées avec l'usage du site. Lors du **plan de gestion**, les essais aident au choix des techniques à mettre en œuvre et pendant le **plan de conception des travaux** (PCT), ils permettent d'évaluer l'efficacité du traitement, de manière complémentaire à des résultats d'analyses chimiques. Ils peuvent également être utilisés en phase travaux dans le cadre du **suivi d'une opération de dépollution**.

Enfin, les bioessais peuvent être des outils à intégrer aux plans de **surveillance environnementale**, car ils sont adaptés pour mesurer l'évolution dans le temps des effets sur les organismes liés aux polluants, avant ou après dépollution.



© Ineris

Exemple de bioessais : A. Essai d'inhibition de la reproduction des collemboles par des polluants du sol ; B. Détermination des effets des polluants vis-à-vis des végétaux supérieurs (inhibition de l'émergence et de la croissance) ; C. Détermination des effets des polluants vis-à-vis de la croissance, la fertilité et la reproduction des nématodes.

POLLUANTS CONCERNÉS

Les méthodes sont intégratives et traduisent les effets toxiques de **l'ensemble des substances chimiques** présentes sur les organismes testés, de leur spéciation mais aussi des effets synergiques ou antagonistes qui peuvent avoir lieu lorsque l'on est en présence d'un mélange de substances.

L'effet de certains polluants est plus visible sur certains organismes ; la sélection des essais peut être optimisée en ce sens afin de pouvoir prendre en compte les espèces plus sensibles mais **l'inventaire des polluants dans le sol n'est pas nécessaire** pour garantir l'efficacité de la méthode.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel déployé dépend des bioessais envisagés. Ces bioessais sont, sauf exception, réalisés au laboratoire et nécessitent généralement un matériel courant tel que de la verrerie de laboratoire (bécher, cristallisoir…) et du matériel de culture (bain-marie, incubateurs…). L'environnement dédié à la prise en charge, la préparation et le stockage des sols doit être sécurisé s'ils présentent un danger pour le manipulateur (EPI, hottes aspirantes, congélateurs…).

Un environnement contrôlé en température, hygrométrie et éclairage est nécessaire à la fois pour maintenir en élevage les organismes modèles (nématodes, lombrics…) mais aussi lors des phases d'exposition aux sols à tester. Pour cela, il est utile de disposer de pièces régulées ou de chambres climatiques dédiées.

Enfin, certains matériels optiques ou analytiques peuvent être nécessaires. Il s'agit le plus souvent de microscopes ou loupes binoculaires pour la détermination des critères d'effets ou encore de lecteur de microplaques pour les méthodes nécessitant de la colorimétrie ou de la fluorimétrie. Dans des cas plus spécifiques, du matériel de biologie moléculaire de base peut également être nécessaire pour mesurer certains effets subcellulaires.

MÉTHODOLOGIE

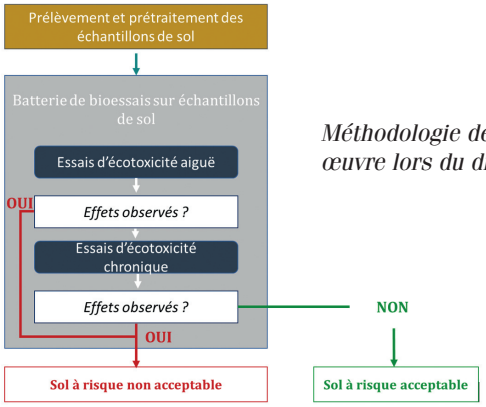
Les investigations sont réalisées suivant trois phases distinctes.

La **collecte des échantillons** se traduit par le prélèvement sur le terrain, à l'aide d'une pelle ou d'une tarière, d'une quantité de sol en un point donné du site ou en plusieurs points sur une zone du site (échantillon composite). Le sol est **prélevé en surface**, généralement dans les 20 premiers cm de profondeur, idéalement moins (5 à 10 cm). Cette profondeur correspond à la zone qui accueille la plus grande densité d'organismes et à la longueur racinaire de nombreux végétaux. Le plan d'échantillonnage (nombre et localisation des échantillons) est à adapter en fonction du site à étudier (superficie, hétérogénéité…). Il est important que les échantillons soient prélevés dans de bonnes conditions et soient représentatifs du sol à tester et de la zone étudiée ; le suivi des préconisations de la norme ISO 18400-203 permet de s'en assurer. Lors du prélèvement, le sol est généralement grossièrement tamisé sur site pour enlever les éventuels cailloux et/ou débris de végétaux. La quantité de sols nécessaire dépend du type de bioessai ou de la batterie de bioessais : de 1 kg de sol pour la réalisation ponctuelle de certains bioessais (essais sur nématode ou sur bactéries) à plus de 30 kg pour les batteries de tests les plus complètes.

Le sol prélevé peut, au besoin, être conservé dans une enceinte réfrigérée ou congelée, dans une durée aussi courte que possible et adaptée aux essais envisagés (selon la norme NF ISO 18400-206), pendant des conditions limitant l'activité microbienne et respectant autant que possible les conditions redox.

La mise en œuvre des essais est réalisée en laboratoire. L'échantillon est tamisé à 4 mm ou 2 mm, homogénéisé et caractérisé. A minima le pH, le taux d'humidité et la capacité de rétention d'eau doivent être déterminés. Pour certains tests, une étape de congélation est nécessaire afin de débarrasser l'échantillon de la faune indigène. En fonction de l'objectif à atteindre, **le choix des essais d'écotoxicité** par un spécialiste du domaine et leur mise en œuvre sont différents :

- Lors du **diagnostic**, la réalisation d'une **batterie de bioessais complète** (plus de trois essais) est nécessaire pour caractériser le risque que représente la présence de polluants dans le sol. La sélection de la batterie de tests prend en considération les différents effets mesurés (toxicité aigüe, toxicité chronique, génotoxicité) et les différents niveaux trophiques des organismes testés (végétaux, consommateurs primaires, secondaires, décomposeurs…) pour déterminer quels sont les points les plus préoccupants sur une zone polluée. Dans un premier temps, des essais simples et peu coûteux sont réalisés (essais aigus ou court terme). Ils permettent d'identifier les zones très polluées qui ont des impacts observables rapidement sur les organismes (mortalité ou germination par exemple). Dans un second temps, des essais plus complexes sont réalisés sur les échantillons pour lesquels aucun effet significatif n'a été démontré lors de la réalisation des essais à court terme. L'objectif est de renseigner les effets à long terme (impact sur la croissance des plantes, succès de la reproduction des invertébrés…) liés à une exposition chronique aux substances polluantes présentes dans le sol.



Méthodologie de mise en œuvre lors du diagnostic.

© Ineris

- Pendant le **plan de conception des travaux et le suivi de dépollution**, les bioessais sélectionnés doivent permettre de choisir entre des techniques de traitement à mettre en œuvre mais aussi de renseigner sur l'efficacité du traitement.
- Lors de la **surveillance environnementale**, les bioessais choisis, rapides et peu coûteux, peuvent être utilisés pour surveiller l'évolution des impacts du sol sur les organismes vivants après vérification de leur pertinence vis-à-vis des concentrations résiduelles à surveiller.

Le traitement des données et l'interprétation des résultats font intervenir les compétences d'un spécialiste du domaine. Le résultat des observations réalisées sur les organismes exposés au sol pollué à évaluer sont comparés à ceux obtenus sur un ou plusieurs sols « témoin ». Le résultat s'exprime en pourcentage d'effet observé sur un critère (concentration qui provoque x % d'effet) par rapport à une situation de référence (essai témoin). Pour mettre en évidence un impact sur les organismes testés, le résultat obtenu sur un sol pollué doit être statistiquement différent de celui obtenu sur un sol témoin et doit présenter un effet significatif sur le fonctionnement ou la structure des écosystèmes.

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Simple à mettre en œuvre,
- Pratique commune avec l'échantillonnage pour analyses chimiques classiques.

Polluants

- Utilisable quels que soient les polluants,
- Connaissance des polluants présents non nécessaire mais recommandée pour la sécurité des manipulateurs.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Pas de matériel d'analyse coûteux.

Résultats d'interprétation

- Expression du résultat en pourcentage d'effets par rapport à un témoin simple à communiquer,
- Approche intégratrice : prends en compte l'interaction des substances entre elles, les autres paramètres physicochimiques du milieu, et les organismes (biodisponibilité).

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Utilisation jusqu'à 30 kg de sol.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Nécessité de maintenir un élevage d'organismes ou de les commander.

Influence sur les résultats et incertitudes

- Certains paramètres du sol (structure, composition) peuvent être un facteur confondant avec l'effet des polluants,
- Influence de l'hétérogénéité spatiale et temporelle des échantillons sur les résultats.

Résultats d'interprétation

- Interprétation des résultats par un spécialiste du bioessai testé,
- Nécessité de connaitre la robustesse des tests pour l'interprétation des résultats obtenus.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide : il faut compter 2 heures pour le prélèvement et le tamisage de 3 points. Le temps de réalisation des bioessais est variable selon le bioessai ou la batterie de bioessais : de 24 à 48 h pour les essais les plus courts à plusieurs semaines/mois pour des essais chroniques avec des organismes ayant un cycle de vie plus long. Le faible nombre de laboratoires privés réalisant les analyses peut également ajouter une contrainte temporelle. Il faut ensuite compter quelques jours pour le traitement des données, la mise en forme et l'interprétation des résultats.

PHASE	DIAGNOSTIC	DÉPOLLUTION (PG, PCT, SUIVI)	SUIVI ENVIRONNEMENTAL
Délai associé	⧖⧖⧖	⧖⧖⧖ > ⧖⧖⧖	⧖⧖⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts de l'échantillonnage sont faibles et correspondent au coût d'un ou deux opérateurs sur site (les grandes quantités de sols à tamiser sont plus simples à gérer en binôme). Dans l'idéal, les essais sont réalisés en une fois pour un nombre d'échantillons qui dépend des dimensions du laboratoire (5 à 8 échantillons en moyenne). Le coût d'un essai court terme est compris entre 100 et 300 € alors que celui d'un essai long terme est compris entre 1 000 et 2 000 €. Le coût d'une batterie d'essai complète (court terme + long terme) est estimé entre 2 000 et 5 000 € pour 1 à 3 échantillons. A ces coûts s'ajoute le prix de traitement des résultats obtenus par un spécialiste.

PHASE	DIAGNOSTIC	DÉPOLLUTION (PG, PCT, SUIVI)	SUIVI ENVIRONNEMENTAL
Coût associé	€€€ > €€€	€€€ > €€€	€€€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Pandard, P. (2006). "Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of wastes." Science of the Total Environment

[2] Thomas, J. M.(1986). "Characterization of Chemical Waste Site Contamination and Determination of Its Extent Using Bioassays." - Environmental Toxicology and Chemistry

[3] Thèse M. Louzon - Développement d'indicateurs chimiques et biologiques pour l'évaluation des risques environnementaux des sites et sols contaminés – octobre 2020

[4] Norme NF ISO 18400-206 – Qualité du sol – échantillonnage : collecte, manipulation et conservation de sols destinés à l'évaluation de paramètres biologiques fonctionnels et structurels en laboratoire

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

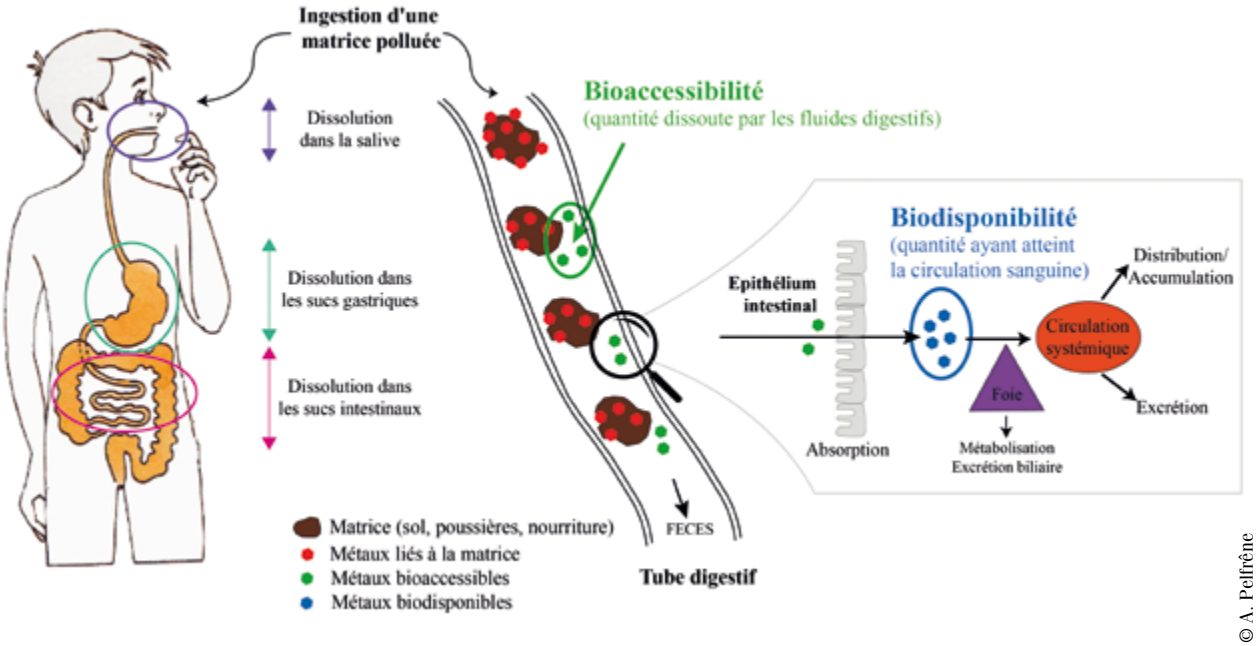
MÉTHODE UBM POUR L'ESTIMATION DE LA BIOACCESSIBILITÉ DE L'As, DU Cd ET DU Pb DANS LES SOLS

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'estimation de la **bioaccessibilité** est une méthode d'essai en laboratoire, pour évaluer l'exposition humaine liée à l'ingestion de particules de terre. Elle permet de quantifier la fraction de polluant métallique capable d'être assimilée par l'organisme suite à la digestion par solubilisation dans le tractus gastro-intestinal. L'évaluation de l'exposition est ainsi plus proche des processus chimiques, biologiques et physiques réels.

La détermination de la bioaccessibilité orale est réalisée avec le test normalisé UBM (Unified Bioaccessibility Method, norme ISO 17924 [1]). Cette méthode d'essai a été validée par rapport à un modèle *in vivo* et est considérée comme la méthode de référence pour l'arsenic, le cadmium et le plomb [2]. Le test UBM simule la libération d'éléments métalliques contenus dans un sol lors du passage par la bouche, l'estomac et l'intestin grêle. Il correspond à une série d'extraction chimiques utilisant des sucs salivaires et gastro-intestinaux synthétiques.

L'utilisation de la bioaccessibilité permet d'estimer la **biodisponibilité** c'est-à-dire la fraction du polluant étudié ayant atteint la circulation sanguine et susceptible de générer un effet toxique. Elle permet ainsi d'affiner l'estimation des expositions.



© A. Pelfrêne

Schématisation des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée.

CONTEXTE D'UTILISATION

La mesure de la bioaccessibilité est applicable sur des terres provenant de sites et contextes environnementaux très différents c'est-à-dire avec des origines de pollution, des caractéristiques physico-chimiques et des gammes de concentrations en éléments métalliques et/ou organiques variées.

La mesure de la bioaccessibilité est complémentaire aux méthodes chimiques classiques pour un calcul plus réaliste des doses d'exposition lors de l'évaluation quantitative des risques sanitaires. La méthode usuelle consiste à prendre la concentration totale de l'élément dans le sol et pas la fraction biodisponible qui peut induire un effet toxique. Cette démarche

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

conduit à une surestimation potentielle de l'exposition et des risques sanitaires.

La décision d'opter ou non pour la réalisation de mesures de bioaccessibilité à l'issue des diagnostics nécessite de tenir compte de différents éléments :

- Le site présente-t-il un risque sanitaire au regard des teneurs totales ?
- L'ingestion de sol est-elle considérée comme une voie d'exposition prépondérante ?
- L'évaluation des expositions et des risques serait-elle suffisamment sensible à une variation de la biodisponibilité ?
- La réalisation de mesures de bioaccessibilité est-elle pertinente tant en termes de coût des opérations de réhabilitation qu'en termes d'opérationnalités vis-à-vis des mesures de réhabilitation ?

Des études exploratoires permettent également de guider le choix des échantillons destinés aux mesures de bioaccessibilités avec le test UBM, comme :

- La mesure de la spéciation, de certains paramètres physico-chimiques de sols comme la granulométrie des sols, le pH, les teneurs en matière organique, $CaCO_3$ total, Fe libre, Al libre, Al total, Fe total, P_2O_5 total, chlorures ([6] et [8]) ;
- La méthode d'analyse de la bioaccessibilité simplifiée par HCl, comme étape de screening pour l'estimation de la bioaccessibilité de l'As, du Cd et du Pb dans les sols (voir fiche associée et [5]).

À quelle étape ?

La mesure de la bioaccessibilité est une technique mise en œuvre lors du **diagnostic approfondi** de site. Elle fournit des résultats qui permettent d'ajuster l'évaluation des expositions humaines suite à l'ingestion de particules de terres polluées. Prendre en compte la bioaccessibilité au lieu des concentrations totales des polluants permet de mieux évaluer les expositions et les risques sanitaires, et donc d'optimiser les mesures de gestion des sites associés.

Dans la démarche d'**Interprétation de l'État de Milieux** (IEM), son recours permet d'affiner les évaluations quantitatives des risques sanitaires avant de s'engager, si nécessaire, ou le cas échéant dans une démarche de plan de gestion.

Dans la démarche de **plan de gestion** (PG), la prise en compte de la bioaccessibilité est réservée à des situations singulières ou recommandée pour décider de l'intérêt éventuel d'un dépistage dans le cas du plomb et de l'arsenic ([3] et [4]).

POLLUANTS CONCERNÉS

La méthode de mesure de la bioaccessibilité orale par le test UBM est utilisable pour l'As, le Cd et le Pb. Le test UBM a été validé par rapport à un modèle *in vivo* pour ces trois éléments métalliques du fait de leur toxicité et de leur occurrence.

Le protocole peut être utilisé pour d'autres éléments métalliques, cependant l'interprétation des résultats est à réaliser avec précaution. Les données obtenues sont indicatives et ne peuvent pas être intégrées à l'heure actuelle dans des calculs d'expositions et de risques sanitaires.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le conditionnement des échantillons de sol sur le terrain est fait dans un simple flacon car les polluants inorganiques étudiés ne sont pas volatils.

Le matériel nécessaire au laboratoire est composé :

- D'une étuve inférieure à 40 °C pour le séchage des terres ;
- D'une tamiseuse ou d'un broyeur pour la réalisation du tri granulométrique et l'obtention de la fraction fine inférieure à 250 µm ;
- D'une balance de précision d'au moins 1 mg ;
- D'une étuve, bain-marie ou incubateur pouvant maintenir une température de 37 ±2 °C ;
- D'agitateurs dont agitateurs magnétiques ;
- D'une centrifugeuse pouvant atteindre 4 500 g ;
- D'un pH-mètre de précision d'au moins 0,05 unité de pH ;
- De tubes à centrifuger en polycarbonate munis de bouchon à vis en polypropylène ;
- De petits matériels courants (flacons à bouchon filetés en PEHD, pipettes automatiques, fioles jaugées de qualités appropriées).

Les techniques d'analyse des concentrations en polluants sont spécifiques au polluant mais comprennent généralement une analyse par émission couplée à un plasma inductif (ICP-MS ou ICP-OES) ou par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

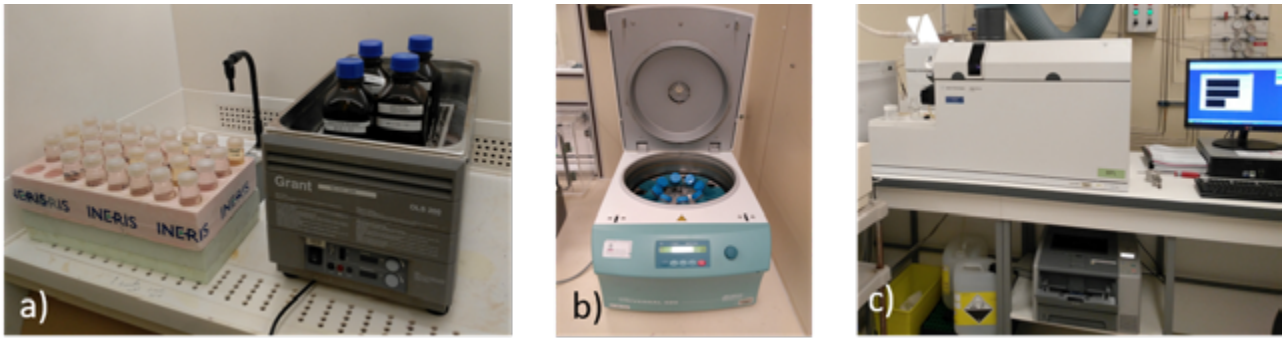
MÉTHODOLOGIE

Échantillonnage des sols

L'échantillonnage des sols tient compte du schéma conceptuel d'exposition. Il consiste à prélever le sol qui sera au contact avec l'individu, principalement l'enfant. Cela correspond à la couche 0-3 ou 0-5 cm du sol de surface non remanié pour une pelouse, un parc, ou une aire de jeux ou à la couche 0-30 cm de l'horizon superficiel de sol remanié pour un jardin potager. L'échantillonnage des sols respectera les pratiques usuelles recommandées.

Préparation des échantillons

Les échantillons collectés sont préparés en laboratoire. Cette étape correspond à un séchage à l'étuve (< 40 °C), puis à un tamisage à 250 µm. Pour l'évaluation de l'exposition humaine par ingestion de particules de terre, il convient de travailler sur la fraction inférieure à 250 µm obtenue par tamisage sans avoir recours à un broyage mécanique. Le plus souvent, le broyage peut entraîner une sous-estimation des concentrations par rapport à celles mesurées sur les échantillons obtenus par tamisage, la fraction fine étant plus représentative de la fraction adhérant aux mains des enfants et donc susceptibles d'être ingérée du fait des comportements main-bouche.



© Ineris

Etapes de traitement des échantillons : a) Extraction avec des solutions digestives à 37°C, b) centrifugation, c) analyse par ICP-MS.

Protocole analytique de digestion

Le protocole analytique de dilution réalisé sur les échantillons séchés, tamisés et homogénéisés est schématisé sur la figure. Ce protocole nécessite une attention particulière sur le strict respect des pH et des températures car les résultats y sont très sensibles.

Les fluides utilisés comme solution digestive de synthèse dans le cadre de ce protocole sont composés de réactifs organiques et inorganiques de composition proche de celle du fluide digestif humain et sont préparés un jour avant la réalisation des extractions pour permettre la bonne dissolution des composés. Ils sont conservés à température ambiante avant la réalisation des extractions et chauffés à 37 °C au moins 2 h avant la mise en œuvre du protocole de digestion. Chaque échantillon est réalisé en 3 réplicats dans les deux phases d'extraction. Afin de vérifier la validité du processus d'extraction, un sol de référence est analysé simultanément pour chaque série, (sol de référence du British Geological Survey (BGS) ou du National Institute of Standards and Technology (NIST). Pour vérifier l'absence de contamination des réactifs utilisés, un échantillon à blanc doit également être inclus à chaque série par le laboratoire.

Traitement et interprétation des données

En premier lieu, il convient de vérifier la cohérence des résultats avec ceux des réplicats et de s'assurer que les résultats sur les échantillons blancs et de référence sont corrects.

Les résultats pour la phase gastrique et la phase gastro-intestinale sont exprimés en milligrammes de contaminant bioaccessible par kilogramme de matrice solide ou en pourcentage de concentration en contaminant bioaccessible.

$$\text{bioaccessibilité (\%)} = \frac{\text{concentration en métal bioaccessible (mg/kg)}}{\text{concentration en métal total dans l'échantillon (mg/kg)}} X\ 100$$

Calcul de la bioaccessibilité

Les résultats de bioaccessibilité exprimés en pourcentage peuvent ensuite être utilisés pour l'évaluation quantitative des risques sanitaires en suivant les modalités ci-dessous. Le recours à des hypothèses et des simplifications, sur la base des travaux conduits en 2009 [2] et 2012 [7] et des données disponibles en termes toxicologiques, ont conduit à la proposition de formulations pour le calcul des doses journalières ajustées pour l'As, le Cd, et le Pb, tenant compte des résultats de bioaccessibilité mesurés avec le test UBM, et validé par un modèle *in vivo*.

$$DJE_{ajustée} = DJE \times BA_{Terre} \times coefficient$$

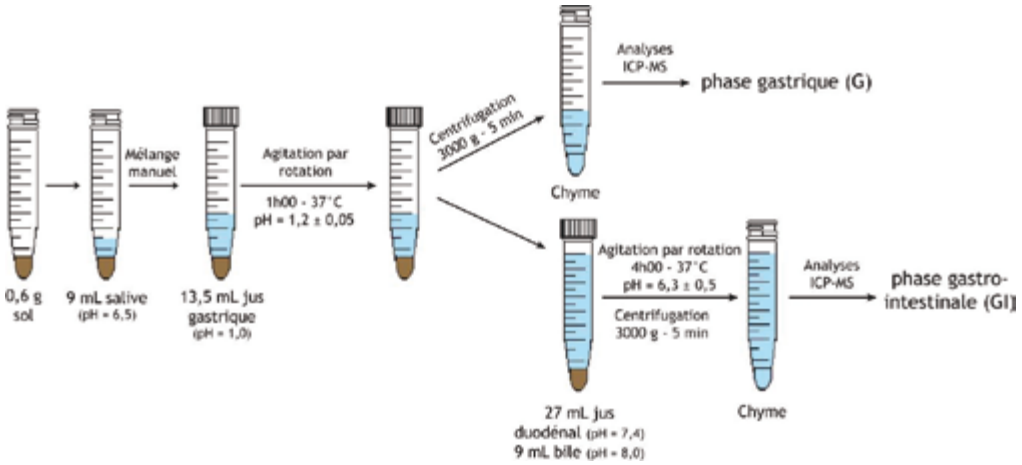
Calcul des doses journalières d'exposition

avec DJE : dose journalière d'exposition, BA$_{TERRE}$: bioaccessibilité absolue de substance avec la matrice terre obtenue avec le test UBM (sans unité).

Le cœfficient prend notamment en compte les bioaccessibilités absolues de l'élément dans le sol et dans la matrice de référence utilisée dans l'étude toxicologique de définition de la VTR (valeur toxicologique de référence) et les taux d'absorption. Ce coefficient est égal à 1 pour l'As et le Cd et 2 pour le Pb. Il est recommandé de prendre en compte la valeur de bioaccessibilité la plus élevée des deux phases [7].

Points de vigilance :

- Respect des modalités de la norme ISO 17924 ;
- Importance de la stabilité des fluides digestifs ;
- Importance du respect des pH.



© A. Pelfrêne

Schématisation du protocole de digestion in vitro UBM.

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES

DIAGNOSTIC

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Facile.

Laboratoires, matériel d'analyse

- Méthode proche des conditions physiologiques humaines,
- Méthode normée.

Résultats d'analyse :

- Robustes,
- Reproductibles.

INCONVÉNIENTS

Laboratoire

- Peu de laboratoires réalisant ce test en France.

Méthode

- Phases d'extraction longues et complexes,
- Nombreux réactifs nécessaires,
- Coûteuse,
- Réalisable par du personnel expérimenté.

Polluants

- Méthode utilisable pour l'ajustement des doses d'exposition dans les calculs de risques uniquement pour l'As, le Cd et le Pb.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés ou en cours de développement, technique peu utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide. Le temps de préparation des échantillons dépend du taux d'humidité et de la méthode d'obtention de la fraction inférieure à 250 µm. Les **phases d'expérimentation** (préparation et analyse) sont longues et permettent de faire 25 à 30 échantillons par semaine. Le temps nécessaire au traitement des résultats analytiques pour l'obtention du pourcentage de bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale n'excède pas une journée (un jour de traitement pour une centaine d'échantillons).

PHASE	ÉCHANTILLONNAGE	EXPÉRIMENTATION	TRAITEMENT
Délai associé	⧖	⧖⧖	⧖

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts d'investigations sur le terrain sont faibles : ils sont comparables aux coûts des prélèvements pour analyses chimiques classiques.

Les coûts d'expérimentation sont principalement fonction du temps passé et dépendent directement de la capacité du laboratoire à optimiser la méthode, ce test n'étant actuellement pas parmi les analyses réalisées en routine.

Le prix de plusieurs centaines d'euros pour la préparation, l'analyse et le traitement d'un échantillon évolue en fonction du nombre d'échantillons et de substances étudiées. Ce prix varie également en fonction des laboratoire mais également selon le contexte.

PHASE	ECHANTILLONNAGE	EXPÉRIMENTATION	TRAITEMENT
Coût associé	€	€€	€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Norme ISO 17924 - Qualité du sol - Evaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol - Octobre 2018

[2] Caboche J. Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité - Application à 4 éléments traces métalliques dans les sols : As, Cd, Pb et Sb. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, Spécialité : Sciences Agronomiques - 28 septembre 2009

[3] HCSP - Expositions au plomb : détermination de nouveaux objectifs de gestion - Juin 2014

[4] HAS - Dépistage, prise en charge et suivi des personnes potentiellement surexposées à l'arsenic inorganique du fait de leur lieu de résidence - Février 2020

[5] Rapport ADEME - Optimisation de la gestion des sites et sols pollués par une mesure simple de bioaccessibilité - Projet ODESSA - Février 2020

[6] Rapport INERIS – Facteurs d'influence de la bioaccessibilité orale de métaux et métalloïdes dans les sols – État de l'art – Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols. Ineris-19-180783-08802-v1.0 – Février 2020

[7] INVS-INERIS – Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants : état des connaissances et propositions - 2012

[8] PELFRÊNE A. (2016). Bioaccessibilité des polluants métalliques : Apport à l'évaluation de l'exposition des populations vivant sur des sites contaminés. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Lille - Sciences et Technologie, 154 pp.

techniques-innovantes-ssp@brgm.fr / v.1 – 01/12/2020

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE SIMPLIFIÉE

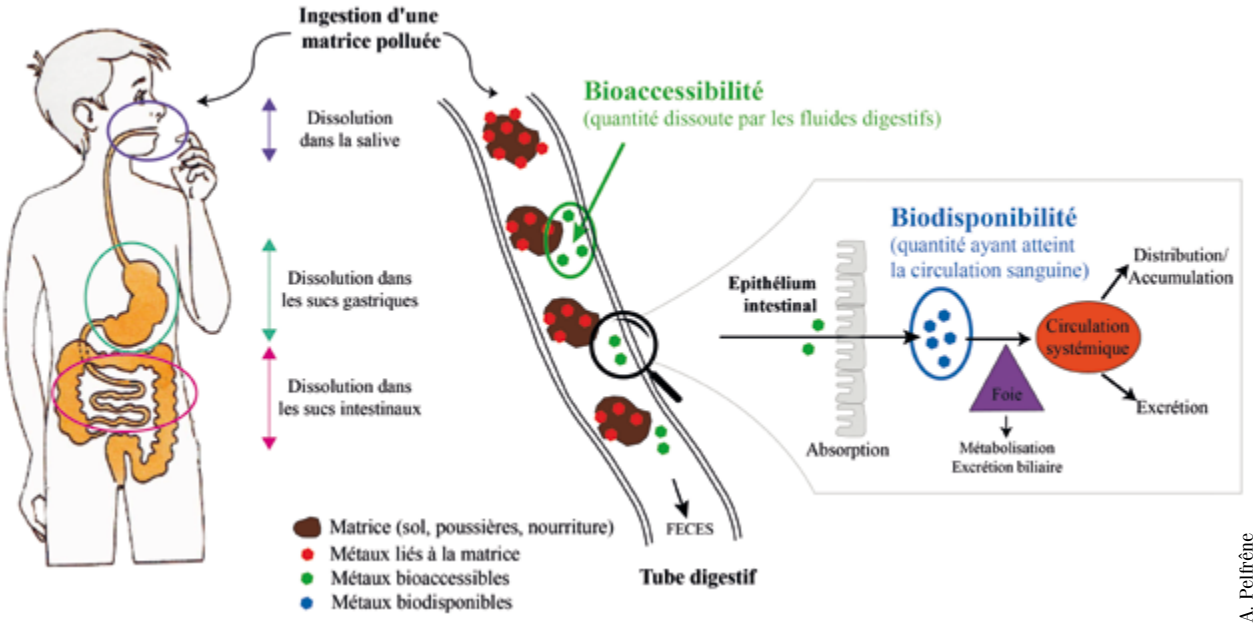
MÉTHODE D'ANALYSE SIMPLIFIÉE PAR HCL POUR L'ESTIMATION DE LA BIOACCESSIBILITÉ DE L'AS, DU CD ET DU PB DANS LES SOLS

DESCRIPTION THÉORIQUE DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

L'estimation de la bioaccessibilité orale est une méthode de mesure en laboratoire de la biodisponibilité des polluants pour l'Homme en cas d'ingestion de particules de terre. Elle permet de quantifier la fraction de polluant capable d'être assimilée par l'organisme pendant la digestion par solubilisation dans le tractus gastro-intestinal. L'évaluation de l'exposition est ainsi plus précise et permet une optimisation de la gestion des sites pollués.

La bioaccessibilité orale repose sur le test normalisé UBM[1] qui est considéré comme la méthode de référence pour évaluer la bioaccessibilité de l'As, du Cd et du Pb mais qui n'est pas ou peu mis en œuvre pour des raisons de complexité d'analyse, de temps et de coûts (voir fiche associée).

La méthode d'analyse simplifiée au moyen d'acide chlorhydrique dilué (HCl 0,65 %) repose sur une extraction chimique simple. Elle s'inscrit dans une démarche exploratoire à moindre coût. **Elle permet de choisir les échantillons dont les résultats seront validés par la méthode normalisée UBM.**



© A. Pelfrêne

Schématisation des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée.

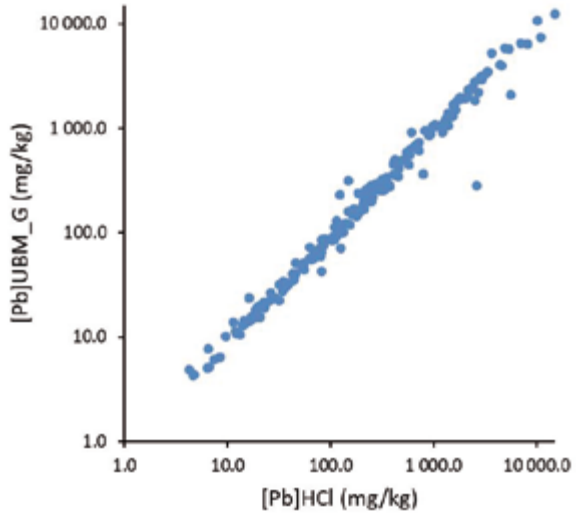
CONTEXTE D'UTILISATION

La méthode d'analyse simplifiée par HCl est applicable sur des terres provenant de nombreux sites et dans différents contextes environnementaux c'est-à-dire avec des origines de pollution, des caractéristiques physico-chimiques et des gammes de concentrations en éléments métalliques et/ou organiques variées. Plus spécifiquement, cette technique d'estimation de la bioaccessibilité orale a été validée pour des gammes de concentrations totales en éléments métalliques variant de 2 à 2 600 mg/kg pour l'As, de 0,2 à 480 mg/kg pour le Cd, et de 4 à 50 000 mg/kg pour le Pb.

La méthode simplifiée à l'HCl permet une approche prospective de la bioaccessibilité orale des polluants au niveau

[1] *test UBM normalisé pour Unified Bioaccessibility Method*

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE SIMPLIFIÉE



© Projet ODESSA [1]

Comparaison des concentrations en Pb mesurées par la méthode simplifiée par HCl et par le test UBM (phase gastrique).

de l'estomac (phase gastrique) mais aussi en considérant l'ensemble du tube digestif (phase gastro-intestinale). Le test UBM reste ensuite nécessaire sur quelques échantillons d'intérêt, sélectionnés grâce à la méthode simplifiée, afin de valider les résultats obtenus par une méthode normalisée et pour ajuster les doses d'expositions dans les évaluations des risques sanitaires.

À quelle étape ?

La bioaccessibilité orale permet d'ajuster l'exposition humaine suite à l'ingestion de particules de terre polluées. Prendre en compte la bioaccessibilité au lieu des concentrations totales des polluants permet de mieux évaluer les expositions et les risques sanitaires, et donc d'optimiser les mesures de gestion des sites associés.

La mesure de la bioaccessibilité avec la méthode simplifiée par HCl est donc utilisable lors de la caractérisation du site pour la qualité des milieux. Elle permet un screening avant de choisir les échantillons pour caractérisation avec le test UBM afin d'ajuster les doses d'exposition.

POLLUANTS CONCERNÉS

La méthode de mesure de la bioaccessibilité orale simplifiée à l'HCl a été déployée uniquement pour l'As, le Cd et le Pb. Le choix de ces trois éléments est basé sur le fait qu'à ce jour le test UBM a été validé et normé par rapport à un modèle *in vivo* pour ces trois éléments métalliques. Ce sont également des polluants d'intérêt du fait de leur toxicité et de leur occurrence.

Le protocole simplifié peut être utilisé pour d'autres éléments métalliques comme le Co, le Cr, le Ni et le Zn mais les données obtenues ne peuvent être considérées qu'à titre indicatif et doivent être utilisées avec précaution pour l'interprétation des résultats. Les résultats ne peuvent pas être utilisés à l'heure actuelle pour ajuster la dose d'exposition dans les calculs de risques sanitaires.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le conditionnement des échantillons de sols sur le terrain est fait dans un simple flacon en verre ou en plastique car les polluants inorganiques étudiés ne sont pas volatils.

Le matériel nécessaire au laboratoire est composé :

- D'une étuve inférieure à 40 °C pour le séchage des terres ;
- D'une tamiseuse pour la réalisation du tri granulométrique et l'obtention de la fraction fine inférieure à 250 µm ;
- D'une balance de précision à 0,01 mg ;
- D'une cuve à ultrasons ou autre matériel permettant le mélange de l'échantillon avec la solution d'HCl diluée ;
- D'une enceinte thermostatée permettant de réaliser la digestion à une température de 37 °C ;
- De petits matériels courants (tubes en polyéthylène de 50 ml, seringues et filtres à 0,45 µm de porosité).

Les techniques d'analyse des concentrations en polluants sont spécifiques au polluant mais comprennent généralement une analyse par émission couplée à un plasma inductif (ICP-MS ou ICP-OES) ou par spectrométrie d'absorption atomique.

MÉTHODOLOGIE

Échantillonnage des sols

L'échantillonnage des sols tient compte du schéma conceptuel d'exposition. Il consiste à prélever le sol qui sera au contact avec l'individu, principalement l'enfant. Cela correspond à la couche 0-3 ou 0-5 cm du sol de surface non remanié pour une pelouse, un parc, ou une aire de jeux ou à la couche 0-30 cm de l'horizon superficiel de sol remanié pour un jardin potager. L'échantillonnage des sols respectera les pratiques usuelles recommandées.

Préparation des échantillons

Les échantillons collectés sont préparés en laboratoire selon des techniques douces (séchage à l'air puis tamisage à 250 µm). Pour l'évaluation de l'exposition humaine par ingestion de particules de terre, il est indispensable de travailler sur la fraction inférieure à 250 µm obtenue par tamisage sans avoir recours à un broyage mécanique. Le plus souvent, le broyage peut entraîner une sous-estimation des concentrations par rapport à celles mesurées sur les

© Source [5]

Étapes de traitement des échantillons : a) tamisage à 250 µm, b) ajout d'une solution d'HCl, c) agitation par ultrason et chauffage à 37 °C, d) dosage par spectrométrie de masse.

échantillons obtenus par tamisage, la fraction fine étant plus représentative de la fraction adhérant aux mains des enfants et donc susceptibles d'être ingérée du fait des comportements main-bouche.

Protocole de digestion

Le protocole consiste à ajouter dans des tubes en polyéthylène 25 mL d'eau ultra-pure acidifiée à 0,65 % HCl sur une prise d'essai de 30 mg de terre (± 0,5 % au maximum). Le mélange est homogénéisé par ultrasons pendant 15 minutes. La digestion est ensuite réalisée dans un four graphite pendant 1 heure à 37 °C. Après refroidissement, les échantillons sont filtrés puis dilués au demi dans de l'eau acidifiée afin d'être analysés en ICP-MS. Chaque échantillon est réalisé en 3 réplicats.

Traitement et interprétation des données

Le test simplifié permet d'aboutir dans un premier temps à la mesure des concentrations en As, Cd et/ou Pb extraites à l'HCl. Dans une seconde étape, ces valeurs sont corrigées et utilisées dans un jeu d'équations en vue d'obtenir des gammes de concentrations bioaccessibles.

Par exemple, si après la réalisation du test simplifié à l'HCl sur un échantillon de terre, il est mesuré une concentration en As de 35,0 mg/kg $[As]_{HCl}$), alors la bioaccessibilité prédite $[As]_{UBM}$ sera de 27,6 mg/kg dans la phase gastrique (G) et de 23,2 mg/kg dans la phase gastro-intestinale (GI).

Les concentrations bioaccessibles prédites au moyen du test HCl permettent d'orienter le choix des échantillons destinés à l'analyse par test UBM pour validation et ajustement des expositions. Les échantillons choisis pour validation par test UBM pourront être ceux présentant les risques les plus élevés ou présentant des polluants non usuels.

Points de vigilance :

- Importance de travailler sur une fraction tamisée à 250 µm sans avoir recours à un broyage mécanique.
- Importance de considérer les gammes de concentrations totales en As, Cd et Pb correspondant à la validation de la méthode simplifiée.

Élément	Phase	Équation
As	G	$\log_{10}[As]_{UBM} = 0,83 \times \log_{10}[As]_{HCl} + 0,16$
	GI	$\log_{10}[As]_{UBM} = 0,80 \times \log_{10}[As]_{HCl} + 0,13$
Cd	G	$\log_{10}[Cd]_{UBM} = 1,00 \times \log_{10}[Cd]_{HCl} - 0,01$
	GI	$\log_{10}[Cd]_{UBM} = 1,03 \times \log_{10}[Cd]_{HCl} - 0,41$
Pb	G	$\log_{10}[Pb]_{UBM} = 1,01 \times \log_{10}[Pb]_{HCl} - 0,06$
	GI	$\log_{10}[Pb]_{UBM} = 1,11 \times \log_{10}[Pb]_{HCl} - 1,28$

G : phase gastrique du test UBM ; GI : phase gastro-intestinale du test UBM

LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE SIMPLIFIÉE

DIAGNOSTIC

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Laboratoires, matériel d'analyse

- Méthode proche des conditions du test normalisé UBM dans la phase gastrique en termes de ratio solide/liquide, pH et température,
- Rapide,
- Peu coûteux,
- Peu de réactifs nécessaires,
- Réalisable par du personnel de laboratoire débutant.

Résultats d'analyse :

- Robustes,
- Reproductibles,
- Utilisables pour réaliser un screening sur un site.

INCONVÉNIENTS

Laboratoire

- Peu de laboratoires réalisant ce test en routine,
- Prise d'essai de terre très faible (30 mg) qui nécessite d'avoir une balance de précision opérationnelle et d'être très rigoureux.

Polluants

- Méthode utilisable seulement pour l'As, le Cd et le Pb dans les gammes de concentration définies.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

✚ ✚ ✚

R&D aboutie, indicateurs développés ou en cours de développement, technique peu utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

La phase d'échantillonnage sur site est rapide. Les phases d'expérimentation et d'analyse sont très rapides et permettent de faire jusqu'à 96 échantillons (en triplicats, ce qui représente 288 solutions à analyser) par semaine. En comparaison, le test UBM permet de traiter 25 à 30 échantillons par semaine. Il faut ensuite compter une journée de traitement des données pour environ 100 échantillons.

PHASE	ECHANTILLONNAGE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT
Délai associé	⧖ ⧗ ⧗	⧖ ⧖ ⧗	⧖ ⧗ ⧗

⧖ : jour / ⧖⧖ : semaine / ⧖⧖⧖ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Les coûts d'investigations sur le terrain sont faibles : ils sont comparables aux coûts des prélèvements pour analyses chimiques classiques. Les coûts d'expérimentation sont principalement fonction du temps passé et dépendent directement de la capacité du laboratoire à optimiser la méthode, ce test n'étant actuellement pas parmi les analyses réalisées en routine. Il faut compter environ 80 € pour la préparation, l'analyse et le traitement d'un échantillon. Ce prix indicatif peut évoluer selon le contexte et le nombre d'échantillons.

PHASE	ECHANTILLONNAGE	EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE	TRAITEMENT
Coût associé	€ €€	€ €€	€ €€

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

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Rapport ADEME - Optimisation de la gestion des sites et sols pollués par une mesure simple de bioaccessibilité - Projet ODESSA - Février 2020

[2] Norme ISO 17924 - Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol - Octobre 2018

[3] Rapport INERIS – Facteurs d'influence de la bioaccessibilité orale de métaux et métalloïdes dans les sols – État de l'art – Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols. Ineris-19-180783-08802-v1.0 – Février 2020

[4] Projet ODESSA Présentation vidéo de la biodisponibilité et de la méthode d'analyse simplifiée n°1 et n°2

[5] INVS-INERIS – Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants : état des connaissances et propositions - 2012