



Etude méthodologique de Detection des produits organochlorés dans des sites pollués par méthodes géophysiques et analyse de gaz

Rapport final

BRGM/RP -55271-FR

Décembre 2006

J.C. Gourry

Avec la collaboration de
F. Mathieu et E. Proust

Vérificateur :

Nom : J.F. Girard

Date : 15/01/2007

Signature :

Approbateur :

Nom : H. Modaresi

Date : 06/10/2008

Signature :

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : géophysique, méthodes électriques, polarisation provoquée, analyse de gaz, PID, pollution, produits organochlorés.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Gourry J.C., Mathieu F. et Proust E., 2007, Etude méthodologique et détection des produits organochlorés dans des sites pollués par méthodes géophysiques et analyses de gaz, Rapport BRGM/RP-55271-FR, 29 fig, 85 p.

© BRGM, 2007, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

L'objectif de cette étude financée par RECORD et le BRGM est de tester la sensibilité de quelques méthodes géophysiques et d'analyses de gaz pour la détection de produits organochlorés (POC) dans les sols et dans les eaux sur des sites pollués. Il s'agit ensuite d'établir une méthodologie et un guide de recommandations pour l'utilisation de ces méthodes. Cette étude fait suite à une étude bibliographique sur les méthodes géophysiques appliquées à la détection des POC et à un premier test de méthodes géophysiques où les conclusions étaient que la résistivité électrique est sensible à la teneur en chlorure et que la chargeabilité électrique (effet capacitif du sol) semble sensible à la présence de POC. Mais les configurations de mesure électrique employées dans ce test n'étaient pas suffisamment focalisantes pour une détection précise des polluants.

La présente étude a été conduite en 2 phases :

- un premier test des méthodes « tomographie de résistivité électrique » et « mise à la masse » en mode résistivité et polarisation provoquée (PP) sur un profil et une carte d'analyses de gaz sur un secteur de 3 ha ;

- une campagne plus exhaustive avec une étude méthodologique sur les analyses de gaz et des mesures de polarisation provoquée en mode tomographie suivant 5 profils parallèles.

Ce rapport fait le bilan des différents tests, présente les résultats des mesures et propose une méthodologie et des recommandations pour les méthodes géophysiques et analyses de gaz pour la détection d'organochlorés. La zone pilote est située à cheval sur 2 bassins de décantation d'une usine remplis de chaux avec des eaux résiduelles contenant des POC. L'un des bassins est beaucoup plus chargé en organochlorés. Il est difficile d'appréhender un phénomène aussi hétérogène que cette pollution par POC car la densité des forages de contrôle est très faible. Néanmoins les méthodes testées (analyses de gaz et polarisation provoquée) sont répétitives car les niveaux de signaux sont comparables pour chaque campagne.

Les analyses de gaz avec l'analyseur Ecoprobe sont satisfaisantes et comparables à une analyse détaillée au CPG de terrain. Il est nécessaire de les réaliser dans de bonnes conditions de terrain (température de sol élevée, faible teneur en eau du sol) et suivant une grille dont la maille n'excède pas 5 m.

La résistivité électrique est sensible à la teneur en chlorures mais absolument pas aux POC. La polarisation provoquée détecte des anomalies à proximité de forages montrant de fortes concentrations en POC. Mais on enregistre également les effets PP les plus importants dans la zone non saturée du bassin le moins pollué. Des analyses complémentaires ont montré que les remblais de surface sont composés de terre végétale mélangées avec des mâchefers contenant des métaux, qui créent un fort effet

PP et magnétique. Ceci viendrait expliquer l'origine des anomalies PP dans la zone non saturée et les fortes variations locales du champ magnétique.

Sommaire

1. Introduction.....	9
1.1. HISTORIQUE DE L'ETUDE	9
1.2. OBJECTIF DE L'ETUDE RECORD.....	10
2. Etude bibliographique	13
2.1. SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES ETUDIEES.....	13
2.1.1. Documents US-EPA, ADEME et AFNOR.....	13
2.1.2. Publications scientifiques	14
2.2. PROPRIETES GEOPHYSIQUES DES ORGANOCHLORES.....	15
2.3. LES METHODES GEOPHYSIQUES.....	16
2.3.1. Radar géologique.....	16
2.3.2. Potentiel spontané	17
2.3.3. Méthodes électriques et électromagnétiques	19
2.3.4. Les analyses de gaz	23
3. Présentation du site expérimental.....	25
4. Mesures géophysiques et analyses de gaz.....	27
4.1. BILAN DES MESURES	27
4.2. CALIBRATION ET PROCEDURE D'ANALYSES DES GAZ.....	29
4.2.1. Calibration de l'Ecoprobe 5	29
4.2.2. Calibration du Chromatographe en Phase Gazeuse Portable (CPG)	30
4.2.3. Procédure d'analyse de gaz sur le terrain	30
4.3. PROCEDURE DES MESURES GEOPHYSIQUES	32
4.3.1. Tomographie de polarisation provoquée transitoire.....	32
4.3.2. Tomographie de polarisation provoquée spectrale	32
4.3.3. Méthode gradient ou méthode rectangle	34
4.3.4. Mise à la masse	35
4.3.5. Potentiel spontané ou polarisation spontanée	35
4.3.6. Magnétisme	35
5. Résultats.....	37

5.1. ANALYSE DE GAZ	37
5.1.1. Répétitivité des analyses Ecoprobe 5	38
5.1.2. Effet de la dispersion latérale	39
5.1.3. Effet de la dispersion en profondeur	40
5.1.4. Comparaison des analyses Ecoprobe 5 et CPG	41
5.2. TECHNIQUES GEOPHYSIQUES	44
5.2.1. Corrélation entre conductivité électrique et concentration en chlorures et en POC.	44
5.2.2. Etude de la pollution par la polarisation provoquée	46
5.2.3. Etude de la pollution par potentiel spontané	51
6. Guide méthodologique et recommandations	53
6.1. ANALYSES DE GAZ DE SOL	53
6.2. METHODES GEOPHYSIQUES	53
7. Conclusion	55
8. Bibliographie	57

Liste des illustrations

Figure 1 : Equipement de potentiel spontané : les électrodes, le multimètre, les câbles, eau, sel et bentonite pour améliorer le contact électrique des électrodes si nécessaire	18
Figure 2 : Schéma présentant la méthode du potentiel spontané et l'effet électro-redox.	18
Figure 3 : Forme du courant injecté (en haut) et du potentiel mesuré (en bas) en mode polarisation provoquée transitoire.	20
Figure 4 : Fenêtres d'analyse temporelle de la décroissance du signal électrique en mode polarisation provoquée transitoire.	21
Figure 5 : Schéma du signal PP en domaine fréquentiel.	22
Figure 6 : Exemple de spectre de résistivité complexe obtenue sur un échantillon de sol contaminé et non contaminé par TCE (d'après Jones, 1998)	23
Figure 7 : Vue aérienne des bassins de décantation 3 et 4 du site expérimental.	25
Figure 8 : Equipement d'analyse de gaz Ecoprobe 5	31
Figure 9 : Photo du chromatographe de terrain	31
Figure 10 : Système d'injection Zonge GGT3 (à gauche) et de réception GDP32 (à droite).	33
Figure 11 : Séance de mesure en polarisation provoquée spectrale. Les bobines sont connectées aux différentes électrodes	33

Figure 12 : Schéma de mesure de méthodes électriques en configuration gradient.....	35
Figure 13 : Carte générale des mesures géophysiques et analyses de gaz pour les 3 campagnes de terrain.....	37
Figure 14 : Etude de la répétitivité des analyses de gaz avec l'Ecoprobe 5 sur le capteur PID.....	38
Figure 15 : Etude de la répétitivité des analyses de gaz avec l'Ecoprobe 5 sur le capteur CO ₂	39
Figure 16 : Schéma de répartition des prélèvements de gaz autour du point central 5.	39
Figure 17 : Dispersion des analyses Ecoprobe dans un carré d'1 m de côté autour d'un point central.	40
Figure 18 : Dispersion des analyses Ecoprobe dans un carré de 5 m de côté autour d'un point central.	40
Figure 19 : Variation de l'analyse PID en fonction de la profondeur.....	41
Figure 20 : Variation de l'analyse CO ₂ en fonction de la profondeur.....	41
Figure 21 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG sur le profil PPS1. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite Y=X.	42
Figure 22 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG autour du point 17. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite Y=X.	42
Figure 23 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG pour des analyses réalisées à différentes profondeurs. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite Y=X.....	43
Figure 24 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG pour des analyses réalisées à différentes profondeurs. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite Y=X.....	43
Figure 25 : Corrélation entre le détecteur PID de l'Ecoprobe et l'analyse au CPG au cours de la campagne de février 2006.	43
Figure 26 : Courbe de corrélation entre teneur en chlorure et conductivité de matrice mesurée par EM39.	45
Figure 27 : Courbe de corrélation entre teneur en POC et conductivité de matrice mesurée par EM39.....	46
Figure 28 : a) Carte de chargeabilité obtenue en mode gradient, b) Carte de phase obtenue en combinant les tomographies PPS (profondeur 3.5 m), c) graphique de MALM (PPT) obtenu le long du profil PPS1, d) carte de potentiel spontané.	50
Figure 29 : Comparaison entre la PP transitoire (en haut) et la PP spectrale (en bas) sur le profil PPS1, réalisées en mode dipôle-dipôle.....	51

Liste des annexes

Annexe 1 Analyses des eaux et des sols prélevés en forage	61
Annexe 2 analyses de gaz	65
Annexe 3 Données géophysiques	75

1. Introduction

1.1. HISTORIQUE DE L'ETUDE

A l'heure actuelle, il n'existe pas de techniques de caractérisation globale (2D ou 3D) permettant de détecter et localiser des zones sources de contaminants de type produits organochlorés.

Le BRGM ayant déjà réalisé des essais concluants sur l'application de méthodes géophysiques pour la détection des goudrons de houille, il lui a été demandé d'étudier la possibilité d'appliquer ces méthodes à la détection des produits organochlorés (POC). Le terrain proposé pour cette étude est constitué d'anciens bassins de décantation dans lesquels des produits organochlorés ont été déversés (hexachlorobutadiène, hexachlorobenzène, perchloréthylène). Ce terrain a l'avantage de présenter des contrastes importants de teneurs en produits organochlorés, une situation favorable pour tester les méthodes géophysiques.

D'après la recherche bibliographique effectuée par le BRGM, les méthodes préconisées sont les méthodes électriques (résistivité et polarisation provoquée) et électromagnétiques ainsi que les diagraphies en forage. Les méthodes testées lors d'une reconnaissance géophysique préliminaire en 2003 sont la résistivité électrique, la polarisation provoquée, le potentiel spontané, les diagraphies de conductivité en forage et le magnétisme pour la recherche de fûts métalliques enterrés (Gourry et Mathieu, 2004). Les résultats ont été comparés à des analyses obtenues sur une dizaine de forages réalisés pour cette étude.

Les mesures de polarisation provoquée (configuration rectangle) et de potentiel spontané ont donné des résultats difficilement interprétables, compte tenu du faible niveau de signal ou de la forte disparité du niveau de signal. Quant aux mesures de champ magnétique, elles ont été fortement perturbées par la présence d'une unité d'électrolyse sur le site qui génère un champ magnétique important. La résistivité électrique et les diagraphies de résistivité en forage ont donné des résultats intéressants mais ceux-ci montrent une bonne corrélation avec les teneurs en chlorures mesurées dans les résidus et pas avec les teneurs en produits organochlorés. Même si l'on peut supposer que ces chlorures proviennent en partie de la dégradation des produits organochlorés, ils n'indiquent pas forcément la localisation de la source compte tenu de la plus grande mobilité des chlorures. Il faudrait donc arriver à différencier le panache des chlorures des zones sources de produits organochlorés.

1.2. OBJECTIF DE L'ETUDE RECORD

Suite à ces travaux, le réseau RECORD a proposé au BRGM de poursuivre la recherche en testant de nouvelles méthodes et/ou en appliquant de nouvelles configurations de mesures géophysiques sur ce même site pilote.

Les résultats de l'étude préliminaire conduisent à proposer les tâches suivantes :

- une reconnaissance plus fine, basée sur des mesures de résistivité électrique et de polarisation provoquée, non plus en configuration rectangle mais en panneaux électriques et suivant la méthode de la mise-à-la-masse.

- des analyses de gaz du sol (CO₂, CH₄, molécules ionisables et hydrocarbures) réalisées à l'aide d'ECOPROBE 5 et d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) portable pour compléter les mesures

- 2 forages de contrôle en fin d'étude pour permettre de valider l'interprétation obtenue.

La configuration en panneaux électriques est plus favorable en milieu conducteur que la configuration rectangle car les électrodes d'injection et de potentiel étant alignées, le rapport signal/bruit est plus élevé et il est possible de focaliser l'origine des variations de résistivité et de chargeabilité électrique. La première étude a montré que la configuration rectangle est trop intégratrice et n'est donc pas assez sensible aux variations latérales de chargeabilité électrique sur ce site.

La configuration mise-à-la-masse est basée sur le principe d'une injection de courant électrique dans un forage, dans la source de contamination et de mesurer le champ électrique en surface (en mode résistivité et polarisation provoquée). Le champ est perturbé par les variations de résistivité et/ou de chargeabilité. L'avantage de cette méthode est son bon rendement et une sensibilité meilleure que le « rectangle » mais moindre que le panneau. Connaissant le courant injecté dans un forage sur une électrode (l'autre électrode d'injection étant rejetée très loin du site), on mesure en surface le champ électrique horizontal (2 composantes) qui servira à calculer la résistivité et la chargeabilité apparente. On réalise des mesures de champ électrique espacées régulièrement le long de profils parallèles. Les résultats se présentent donc sous forme de cartes de résistivité et de chargeabilité apparente et sous forme de cartes de champ électrique.

Concernant les analyses de gaz, les prélèvements de gaz dans des petits forages de 50 cm de profondeur seront analysés à l'aide de 2 équipements :

- un analyseur Ecoprobe 5 de RS Dynamics analysant CO₂, CH₄, molécules ionisables et vapeurs d'hydrocarbures

- un chromatographe en phase gazeuse (CPG) portable où seront analysés plus précisément les points ayant montré une valeur significative de PID (molécules photo-ionisables). Le CPG permettra d'identifier le type de molécules présentes et leur teneur.

Le planning tel qu'il a été proposé initialement comporte une étude en 2 phases qui est détaillée au chapitre 4 :

- phase 1 : tests de plusieurs méthodes (géophysique et analyse de gaz) sur un profil recoupant les 2 bassins (pollué et non pollué),

- phase 2 : après le choix des méthodes les plus sensibles, extension du secteur d'étude de 2 à 3 ha. Ces résultats seront comparés aux analyses de 2 nouveaux forages proposés par le BRGM à l'issue de l'interprétation.

Le présent rapport est le rapport final de cette étude financée par RECORD (74%) et le BRGM (26%). Ce rapport comprend une première partie récapitulant les principaux résultats de l'étude bibliographique, une deuxième partie exposant les résultats de la campagne géophysique et des forages, et une troisième partie présentant un guide de recommandations sur l'utilisation des méthodes géophysiques pour la reconnaissance des POCs.

2. Etude bibliographique

2.1. SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES ETUDIÉES

La recherche bibliographique s'est portée sur des publications où des méthodes géophysiques ont été utilisées pour la détection de produits organochlorés. Pour la plupart, les publications font référence aux DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquids) en général, famille dont font partie les organochlorés, mais qui est beaucoup plus vaste. Les goudrons de houille font partie des DNAPL, pourtant leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes de celles des organochlorés. Les géophysiciens ont choisi la nomenclature DNAPL/LNAPL des chimistes de l'environnement qui correspond aux propriétés de densité des liquides. Cette dichotomie est légitime en géophysique car la détection d'un polluant sous nappe (DNAPL) est différente de celle d'un polluant flottant sous forme d'un film (LNAPL). Seules quelques publications récentes (Ajo-Franklin et al., 2006) font référence aux organochlorés spécifiquement.

Les sources des documents étudiés sont de 2 origines différentes :

- les documents de synthèse issus d'agences nationales pour l'environnement (US-EPA, ADEME, AFNOR)
- les publications scientifiques dans des revues internationales et les communications en conférences

Depuis les premières publications qui datent du début des années 80, une analyse simple de ces documents montre une croissance exponentielle de la qualité¹ et du nombre de publications sur le diagnostic géophysique de site pollué. Les premières publications étaient de simples cas d'étude peu représentatifs ; mais depuis quelques années se dessinent des théories générales reliant le signal géophysique, le type de polluant, et les conditions chimiques, bactériologiques et hydrogéologiques (Sauck, 2000).

2.1.1. Documents US-EPA, ADEME et AFNOR

Les documents de l'US-EPA (Agence de l'Environnement Américain) concernant les méthodes de reconnaissance des pollutions sont nombreux, mais la plupart concernent des sites pollués par hydrocarbures.

Le document US-EPA (1991) « Seminar publication ; site characterization for subsurface remediation » fait le bilan, déjà ancien, des méthodes de caractérisation des pollutions, qui font appel à de la géophysique ou à toutes autres techniques. En raison de son obsolescence (peu de travaux avant 1991 et de meilleures études ont été menées depuis), nous ne ferons pas référence à ce document dans la suite de l'étude

Le document US-EPA (2000) "Innovations In Site Characterization: Geophysical Investigation at Hazardous Waste Sites" fait le bilan de plus de 20 ans d'investigations de sites sur des projets financés par l'EPA. Après une brève description des méthodes géophysiques, le rapport fait un bilan détaillé de 11 cas d'études sur sites pollués. Sur ces

¹ Du simple cas d'étude sans explication sur les phénomènes mesurés, on trouve actuellement des théories sur l'interaction signal électrique, polluant organique.

11 sites, 2 seulement concernent les DNAPLs. Pour ces 2 études, l'objectif était la cartographie de la couche imperméable (bedrock, argile) sur laquelle repose les DNAPL afin d'identifier les points bas où la pollution pourrait s'accumuler. Ainsi ce document US-EPA omet de signaler les travaux portant sur la détection directe des DNAPLs par géophysique.

En revanche le document US-EPA (1998) "Geophysical Techniques to Locate DNAPLs: Profiles of Federally Funded Projects" est strictement orienté vers les techniques géophysiques de reconnaissance des DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase liquids, liquides denses non aqueux). Les 11 sites présentés sont exclusivement financés par des budgets fédéraux dont certains correspondent aux sites également cités dans le document précédent (US-EPA, 2000). Ce document (US-EPA, 1998) résume les travaux de développement de nouvelles techniques géophysiques d'investigation.

Le document « DNAPL site evaluation » de Cohen et al. (1993) est une monographie sur les DNAPLs (dont les POC) : leurs propriétés physiques et chimiques, leur dégradation, les méthodes de caractérisation, les processus de transport ... L'aspect caractérisation par géophysique est abordé sommairement et fait référence à d'anciens travaux. En revanche on trouve une étude détaillée sur les analyses de gaz.

Les documents concernant la caractérisation géophysique des DNAPLs accessibles auprès de l'ADEME (Agence Française pour l'Environnement et la maîtrise de l'Energie) et de l'AFNOR (Agence Française de Normalisation) sont au nombre de 2 (1 par agence). De plus ils ne concernent pas directement l'étude des DNAPLs qui, par leurs propriétés spécifiques de densité et électrique, sont souvent oubliés dans les états de l'art « officiels ». Les caractérisations de site par analyse de gaz sont totalement omises dans les notes de l'AFNOR ou de l'ADEME.

2.1.2. Publications scientifiques

Les outils géophysiques utilisés pour caractériser directement la présence de DNAPL dans la nappe phréatique sont peu nombreux :

- Radar géologique
- Méthodes électriques (résistivité et polarisation provoquée)

En effet les travaux de recherche en matière de géophysique environnementale ont surtout concerné la détection des hydrocarbures légers car ils flottent sur la nappe et restent plus facilement détectables au cours du temps. Comme ils sont plus lourds que l'eau, les DNAPLs migrent sous nappe en base d'aquifère. Or les méthodes géophysiques perdent de leur résolution avec la profondeur. De plus les DNAPLs sont souvent masqués par la nappe phréatique. Enfin les contrastes de résistivité électrique et de permittivité diélectrique entre l'encaissant géologique et les zones polluées sont plus forts pour les LNAPLs que pour les DNAPLs.

Pour toutes ces raisons la détection des DNAPL est beaucoup plus difficile que celle des LNAPLs. Comme la science du diagnostic par géophysique de surface en est encore à ses débuts, les chercheurs ont porté l'accent sur les LNAPLs qui sont *a priori* plus simples à détecter.

2.2. PROPRIETES GEOPHYSIQUES DES ORGANOCHLORES

Récemment un article de Ajo-Franklin et al. (2006) a fait le bilan des connaissances sur les propriétés géophysiques des organochlorés :

- densité et sa variation en fonction de la température
- vitesse acoustique
- constante diélectrique aux hyperfréquences (entre 10 MHz et 10 GHz environ) et sa variation en fonction de la température
- viscosité
- tension de surface

Compound	Density ρ (kg/m^3)	P-wave velocity V_p (m/s)	Bulk modulus K (10^9 Pa)	Dielectric constant κ	Absolute viscosity ^a η ($10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	Surface tension ^f T_s (10^{-3} N/m)
1,2-Dichloroethane	1238 (a)	1173 (a)	1.703		0.887	35.3
		1177 (b)		10.08 (b)	[15 °C]	
1,1,1-Trichloroethane	1238 (d)	1174 (d)	1.175	10.95 (c)	0.903	28.28
	1321 (e)	943 (e)		7.252 (f)		
Carbon tetrachloride	1329 (a)	942 (a)	1.335	7.52 (g)	0.965	29.49
	1584 (i)	918 (i)		2.240 (f)		
Methylene chloride	1594 (h)	935 (h)	1.596	2.241 (j)	0.449	30.41
		906 (k)		2.213 (k)		
Chloroform	1336 (l)	1093 (l)	1.498	9.14 (j)	0.596	29.91
	1316 (i)	1052 (b)		8.62 (b)		
Tetrachloroethylene	1476 (i)	1053 (m)	1.694	8.72 (m)	1.932	32.86
		968 (m)		4.66 (m)		
Trichloroethylene	1489 (h)	1003 (h)	1.495	2.29 (b)	0.566	29.5
	1476 (i)	985 (i)		2.28 (o)		
Benzene	1451 (f)	1015 (f)	1.410	3.335 (t)	0.6028	28.9
	1451 (q)	1014 (q)		3.409 (r)		
Toluene			1.527	3.42 (s)	30.90	28.9
	866 (a)	1276 (u)		2.253 (v)		
Water ^b	879 (h)	1324 (b)	2.192	2.268 (k)	1	72
	866 (b)	1276 (k)		0.552		
	862 (z)	1283 (k)		2.381 (z)		
				2.365 (k)		

Tableau 1 : Propriétés géophysiques de quelques organochlorés (d'après Ajo-Franklin et al., 2006)

Compound	Density				Reference
	@ 20 °C (kg/m^3)	A (kg/m^3)	B ($\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ } ^\circ\text{C})$)	Range [pts] (°C)	
1,2-Dichloroethane	1252.9	1282.5	-1.482	25-40 [4]	(ah)(ai)
1,1,1-Trichloroethane	1338.1	1370.7.1	-1.632	0-60 [8]	(aj)(ai)
Carbon tetrachloride	1594.1	1632.7	-1.929	0-50 [6]	(h)
Methylene chloride	1325.7	1363.9	-1.910	25-35 [3]	(i)
Chloroform	1488.6	1526.7	-1.908	0-50 [6]	(h)
Tetrachloroethylene	1622.2	1655.1	-1.647	24-42 [10]	(ak)(n)
Trichloroethylene	1464.1	1498.1	-1.678	18-42 [14]	(aj)(ae)
Benzene	879	900.4	-1.072	10-50 [5]	(b)
Toluene	866	884.6	-0.940	0-50 [6]	(h)
Water	998.2	1001.9	-0.2	0-30 [4]	(z2)

Tableau 2 : Variation de la densité en fonction de la température T. Elle suit une loi densité = A.T+B (d'après Ajo-Franklin et al., 2006).

Compound	Dielectric constant			Range [pts] (°C)	Reference
	@ 20 °C	A	B (1/°C)		
1,2-Dichloroethane	10.95	11.977	-0.0506	10-45 [8]	(e)
1,1,1-Trichloroethane	7.242	7.962	-0.0360	5-20 [4]	(f)
Carbon tetrachloride	2.240	2.281	-0.0020	3-22 [14]	(f)
Methylene chloride	9.140	10.014	-0.0433	0-40 [5]	(i)
Chloroform	4.841	5.212	-0.0185	0-50 [6]	(j)
Tetrachloroethylene	2.297	2.365	-0.0034	25-30 [2]	(o)
Trichloroethylene	3.409	3.525	-0.0062	16-30 [3]	(r) (k)
Benzene	2.284	2.312	-0.0014	14-50 [5]	(ab)
Toluene	2.38	2.420	-0.0020	15-35 [3]	(af)
Water	80.10	87.164	-0.3465	5-55 [10]	(ag) (g)

Tableau 3 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température T . Elle suit une loi densité = $A.T+B$ (d'après Ajo-Franklin et al., 2006).

2.3. LES METHODES GEOPHYSIQUES

2.3.1. Radar géologique

La technique

Le radar géologique est une technique géophysique d'imagerie du proche sous-sol qui met en évidence des interfaces entre des couches de propriétés électriques et/ou diélectriques différentes. Ces interfaces ne correspondent pas toujours aux interfaces lithologiques mais aussi à l'interface zone saturée/zone non saturée, ou peuvent être des objets enterrés.

Le radar géologique est constitué de 2 antennes hyperfréquences situées dans la gamme 10 MHz à 5 GHz et d'un système d'enregistrement. Un pulse électromagnétique est envoyé vers le sol par l'antenne émettrice. L'onde incidente se réfléchit sur les interfaces entre des couches de propriétés électriques et/ou diélectriques différentes. Le signal réfléchi est capté par l'antenne réceptrice et enregistré sur le système d'acquisition. Après l'émission de chaque pulse, on écoute les échos réfléchis pendant un certain laps de temps. Puis on déplace le couple d'antennes au sol et on émet de nouveau un pulse, etc... Le résultat d'une prospection radar géologique est une coupe verticale de sol où les échos dessinent les interfaces géoélectriques.

L'utilisation du radar géologique pour la détection des DNAPLs

Il y a deux manières pour essayer de localiser et cartographier les DNAPLs avec le radar géologique. Le radar géologique peut être utilisé pour estimer la nature géologique et les conditions hydrogéologiques qui contrôlent l'écoulement de l'aquifère. Par exemple quand les DNAPLs sont localisés dans le substratum fracturé, le radar géologique peut déterminer les zones d'écoulement préférentiel à travers la sub-surface. Après que les chemins d'écoulement sont identifiés par radar géologique, les méthodes d'échantillonnage direct seront plus performantes car mieux ciblées.

La détection directe des DNAPLs est possible avec le radar géologique. En effet les propriétés électriques et surtout diélectriques des DNAPLs sont très différentes de celles de l'eau. Les molécules des DNAPLs (telles que PCE ou TCE) ont de faibles constantes diélectriques (< 5, voir Tableau 1) alors que l'eau a une constante diélectrique de 80 (Fam et Santamarina, 1997). L'image radar d'une zone contaminée par DNAPL va faire apparaître un fort réflecteur sur l'amas de DNAPL.

Au cours de l'expérience de Borden (Ontario) en 1991, Brewster et al. (1995) ont montré l'image radar d'une pollution ponctuelle provoquée par PCE (tétrachloroéthylène) dans un aquifère sableux saturé. Au cours de cette expérience très instructive, 770 l de PCE ont été déversés pendant 70 heures au centre de la zone expérimentale afin de simuler une pollution. Des images radar du site d'une centaine de m² ont été enregistrées avant et tous les jours pendant plus de 2 mois après le déversement du polluant. Le panache de pollution est nettement visible tant qu'il est dans la zone non saturée mais disparaît très vite dès qu'il franchit le niveau piézométrique.

Le document US-EPA (1998) « Geophysical Techniques to Locate DNAPLs: Profiles of Federally Funded Projects », l'une des méthodes est la mesure radar entre forage (cross-well radar). Cette technique particulière consiste à mesurer le temps de trajet d'une onde radar entre 2 forages peu espacés (moins de 10 m). Comme la vitesse de propagation radar est inversement proportionnelle à la permittivité du milieu traversé, on peut identifier les zones de forte vitesse qui correspondent aux zones polluées par DNAPL. L'application du radar entre forage s'appliquait bien aux terrains du site de Savannah River (Caroline du Sud) qui est composé de sables qui atténuent peu les ondes radar. Les résultats sont positifs et ont permis de suivre la décroissance de la concentration en DNAPLs pendant une phase de remédiation. Depuis cette expérience de Borden et malgré quelques rares succès, le radar géologique n'est utilisé que très rarement, seulement quand certaines conditions restrictives sont présentes :

- forte résistivité de l'encaissant géologique (par exemple les sables, ...),
- panache de pollution toujours alimenté
- aquifère profond pour permettre la détection dans la zone non saturée

Ces conditions sont rarement réunies ce qui exclut souvent cette méthode.

2.3.2. Potentiel spontané

La technique

Le potentiel spontané (PS) est une méthode géophysique passive, c'est à dire ne nécessitant pas de source artificielle. On mesure le potentiel électrique à l'aide d'un voltmètre à haute impédance d'entrée entre deux électrodes dites impolarisables, c'est à dire ne générant pas de courant parasite (Figure 1). L'une des électrodes est généralement fixe, et est considérée comme l'électrode de référence. La seconde électrode, dite mobile, est déplacée suivant une grille préétablie sur le terrain. On mesure ainsi le potentiel électrique naturel du sol suivant une carte. Il correspond à la superposition de potentiels d'origines très variées et parfois encore inconnues. Ceux qui nous intéressent dans le cas du diagnostic de pollution sur site sont :

- les potentiels électrocinétiques,
- les potentiels électrochimiques

La différence de potentiel ΔV (potentiel électrocinétique) entre deux points présentant une différence de potentiel hydraulique ΔP d'un fluide de conductivité σ , de permittivité ε et de viscosité η dans une matrice de potentiel zêta ζ est tel que :

$$\Delta V = \frac{\zeta \varepsilon}{4\pi \eta \sigma} \Delta P$$

Les potentiels électrochimiques sont ici des potentiels liés à des réactions d'oxydoréduction (Figure 2). Au sein d'un panache de pollution, il existe des zones où on observe des contrastes dans les réactions d'oxydation ou de réduction (zones créatrices ou demandeuses d'électrons), créant ainsi des dipôles électriques dont on mesure le potentiel en surface. Ce potentiel est appelé « potentiel électro-redox » d'après une terminologie de Naudet et al. (2003).

On voit donc que le potentiel PS mesuré en surface dans un environnement pollué est une somme de 2 phénomènes, l'un d'origine hydrogéologique (écoulement des eaux), l'autre d'origine électrochimique (dégradation des polluants) que l'on ne peut pas distinguer *a priori* l'un de l'autre. D'autre part, ce n'est pas la présence de polluants que l'on mesure mais leur dégradation. Les objets métalliques s'oxydant créent eux mêmes des anomalies PS.



Figure 1 : Equipement de potentiel spontané : les électrodes, le multimètre, les câbles, eau, sel et bentonite pour améliorer le contact électrique des électrodes si nécessaire

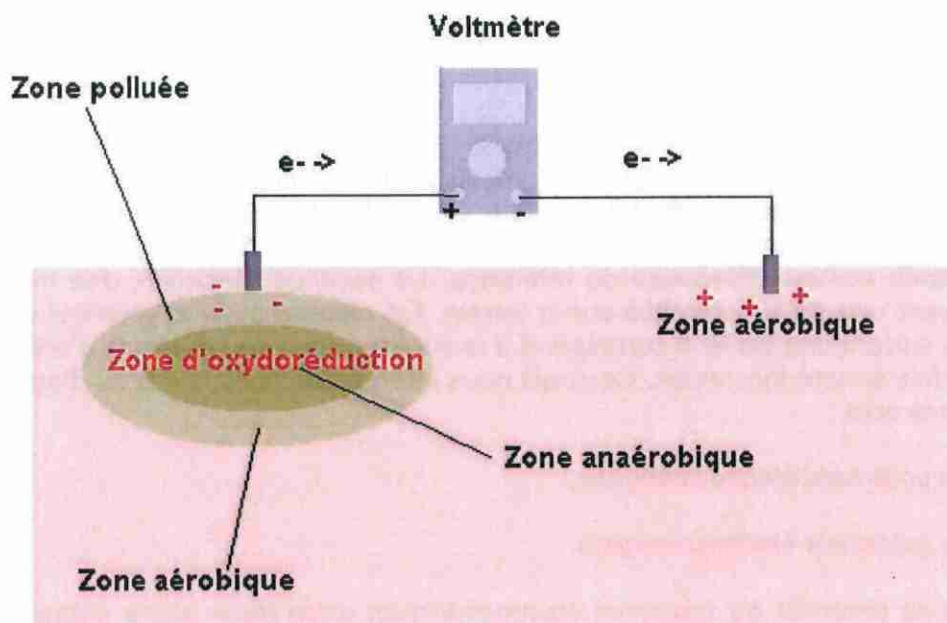


Figure 2 : Schéma présentant la méthode du potentiel spontané et l'effet électro-redox.

L'utilisation du potentiel spontané pour la détection des DNAPLs

L'utilisation de cette méthode reste encore confidentielle pour la détection de pollution, notamment à cause des ambiguïtés d'interprétation (trop de phénomènes superposés) ou parce qu'elle est très sensible aux environnements industriels comportant des objets métalliques enterrés ou des courants de fuite parasites. Les seules publications connues concernent la détection d'hydrocarbures :

- dans le cadre d'un diagnostic de site :
- dans le cadre d'une dépollution de site, notamment pour suivre les zones en phase de décontamination : Vichabian et Morgan (1999).

Nyquist et Corry (2002) l'évoquent comme une technique susceptible de mesurer des variations de potentiel redox (Figure 2). Récemment Naudet et al. (2003) ont montré que le potentiel spontané pouvait être relié au potentiel redox d'un panache de pollution par des lixiviats de décharge.

A ce jour, on n'a recensé aucune publication présentant des mesures de PS sur DNAPLs. Les documents US-EPA, AFNOR ou ADEME ne l'évoque pas comme une technologie de reconnaissance des pollutions.

Mais on peut envisager l'utilisation de la PS pour la détection des organochlorés en phase de dégradation où l'on peut mesurer des variations de potentiel redox.

2.3.3. Méthodes électriques et électromagnétiques

La technique

Les méthodes électriques et électromagnétiques au sens large permettent de caractériser deux grandeurs physiques :

- la résistivité électrique
- la chargeabilité électrique, appelée également effet de polarisation induite, polarisation provoquée ou effet de phase.

La résistivité électrique est la propriété physique caractérisant la capacité des charges électriques libres (électrons, ions) à circuler dans le sol.

Dans le cas des méthodes électriques, le principe de mesure repose sur la mesure de la différence de potentiel entre 2 électrodes engendrée par une injection de courant sur 2 électrodes déportées. La résistivité est le rapport potentiel mesuré sur courant injecté, modulo un facteur géométrique qui est fonction de la position des 4 électrodes.

Les techniques d'acquisition en électromagnétisme sont nombreuses. Celles appliquées à l'environnement sont généralement du type fréquentiel : un champ magnétique alternatif est généré par une bobine située au dessus du sol. Sous l'action de ce champ magnétique, des courants de Foucault sont créés, eux mêmes créateur d'un champ magnétique dit secondaire dont l'une des composantes est inversement proportionnelle à la résistivité.

La chargeabilité électrique caractérise l'effet capacitif ou inductif du sol qui ne se comporte pas exactement comme une résistance pure. On mesure l'effet de chargeabilité de 2 manières différentes :

- on injecte du courant continu dans le sol. Après coupure brutale du courant, on mesure la courbe de décroissance du potentiel dans le sol, généralement entre 10 ms et 2s après coupure. On parle de polarisation provoquée transitoire ou temporelle (PPT).
- On injecte un courant alternatif dans le sol. On mesure l'amplitude et le déphasage temporel du potentiel par rapport à l'injection, cela pour plusieurs fréquences, généralement entre 0.1 Hz et 10 kHz. On parle ici de polarisation provoquée spectrale (PPS) ou de résistivité complexe.

La polarisation provoquée transitoire consiste à injecter un signal électrique carré sur un dipôle électrique (2 électrodes) suivant une séquence ON+ (ouvert), OFF (fermé), ON-, OFF, ON+, ... (Figure 3). Pendant la période ON+ et ON-, on injecte du courant respectivement positif et négatif. On n'injecte pas de courant pendant la période OFF. Les durées des périodes ON +/- et OFF sont identiques. Elles ont été fixées à 2 secondes pour cette opération.

La différence de potentiel est mesurée alors sur un couple d'électrodes différentes de celles servant à l'injection, aussi bien pendant les périodes ON +/- que OFF. Pendant les périodes ON, après que le courant soit bien établi dans le sol, on peut calculer la résistivité électrique dite à courant continu. Pendant les périodes OFF, on mesure la décroissance du signal électrique dû à l'effet capacitif du sol sur des fenêtres temporelles préprogrammées (Figure 4). Le rapport entre le potentiel mesuré pour une fenêtre en période OFF et le potentiel mesuré en période ON s'appelle une chargeabilité.

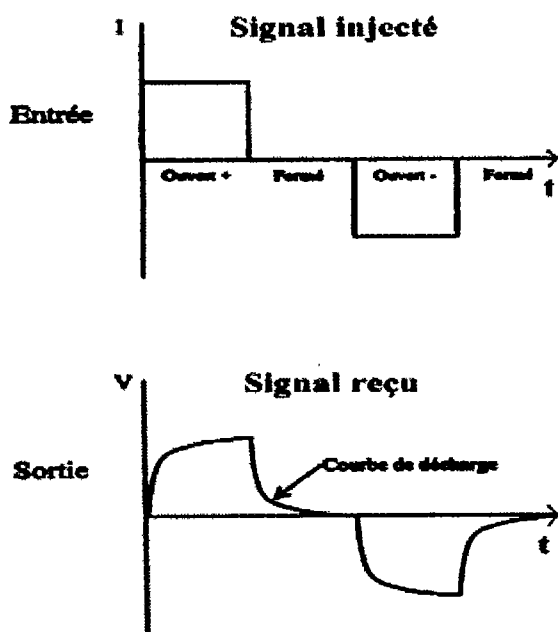


Figure 3 : Forme du courant injecté (en haut) et du potentiel mesuré (en bas) en mode polarisation provoquée transitoire.

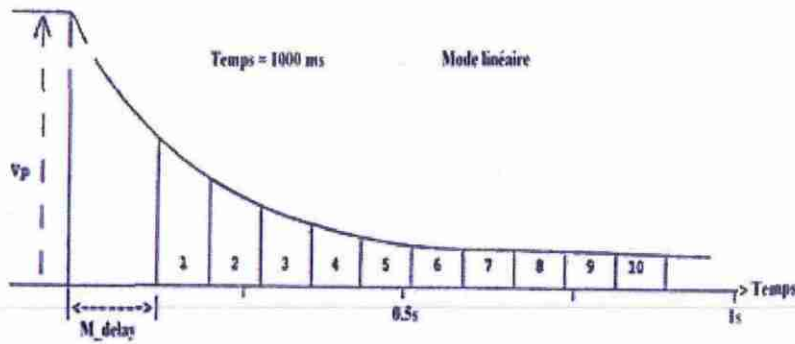


Figure 4 : Fenêtres d'analyse temporelle de la décroissance du signal électrique en mode polarisation provoquée transitoire.

Ainsi pour chaque quadripôle de mesure (dispositif comprenant 2 électrodes d'injection A et B et 2 électrodes de mesure M et N), on obtient une résistivité électrique apparente ρ et une série de chargeabilités M_i :

$$\rho = k \frac{V_{MN}}{I_{AB}} \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{AM} - \frac{1}{AN} - \frac{1}{BM} + \frac{1}{BN}}$$

$$\text{Et } M_i = \frac{1}{V_{MN}(t_{i+1} - t_i)} \int_{t_i}^{t_{i+1}} V(t) dt \quad (2)$$

La polarisation provoquée spectrale permet également de détecter des effets capacitifs du sol, mais dans le domaine spectral. L'effet de décroissance du signal électrique pendant la phase « off » est dû à la décharge électrique du milieu géologique que l'on peut assimiler à un condensateur. En injectant un courant électrique alternatif, on mesurera un déphasage du potentiel dû également à ce condensateur.

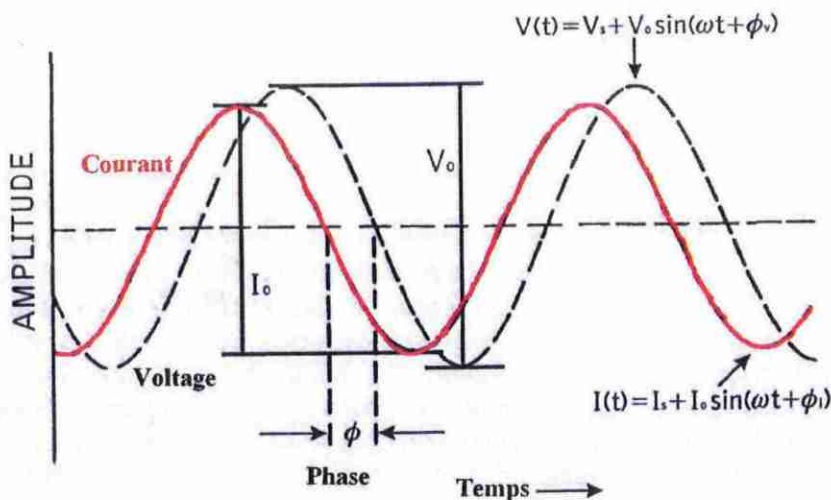


Figure 5 : Schéma du signal PP en domaine fréquentiel

Pratiquement on injecte toujours un signal électrique carré de fréquence f , mais au lieu de mesurer pendant la décroissance du signal pendant une phase « off », on mesure la forme du potentiel pendant l'émission et pendant la réception. On sait que la décomposition en séries de Fourier d'un signal carré infiniment répété de fréquence f est la somme des harmoniques impaires de cette fréquence f , l'amplitude décroissant en $2A/n\pi$ pour $n=1, 3, 5, \dots$. Après la transformée de Fourier numérique du potentiel électrique mesuré, on peut calculer l'amplitude et le déphasage du potentiel à la fréquence fondamentale f , mais aussi aux harmoniques $3f, 5f, \dots$. Pratiquement on s'arrête à $9f$ car le signal devient trop faible au-delà.

Pour établir le spectre de résistivité et de phase, on injecte successivement plusieurs courants carrés à des fréquences fondamentales pouvant aller de quelques mHz à plusieurs kHz. Pour des raisons pratiques et pour éviter des couplages électromagnétiques qui se produisent à haute fréquence, on se limite aux fréquences 0.125, 1 et 8 Hz. Comme on n'utilise que les harmoniques 3 et 5, cela revient à étudier le spectre de l'amplitude et de la phase de la résistivité aux fréquences 0.125, 0.375, 0.625, 1, 3, 5, 8, 24 et 40 Hz.

Ces deux méthodes capables de mesurer l'effet de chargeabilité donnent en théorie les mêmes résultats, à la différence que la PPS peut être mesurée sur une plus large gamme de fréquence que la PPT. Néanmoins les équipements de PPT ont été plus développés que ceux de PPS, car plus pratiques de mise en œuvre sur le terrain. Depuis 5 à 8 ans, on redécouvre la polarisation provoquée spectrale développée dans les années 70. On l'applique de plus en plus au domaine environnemental à cause de sa large gamme de fréquence. Seules les techniques dites électriques mesurent la chargeabilité ; bien qu'elles en soient théoriquement capables, les techniques dites électromagnétiques ne sont pas utilisées pour la mesure de la chargeabilité.

L'utilisation des méthodes électriques et électromagnétiques à la détection des DNAPLs

Les sols présentent généralement un faible effet de polarisation provoquée. A ce jour, les cas reconnus où on enregistre un effet de polarisation provoquée sont :

- la présence de sulfures métalliques massifs ou disséminés (Seigel et al., 1997),
- la présence de particules métalliques,
- la présence d'hydrocarbures (Vanhala, 1997)
- les sols argileux (Vinegar et Waxman, 1984)
- les pollutions par organochlorés (Jones, 1998).

Si plusieurs sources d'effet PP sont présentes sur le même site, on ne sait pas actuellement discriminer l'origine des effets.

Les DNAPLs du type solvants chlorés (TCE, PCE ...) sont naturellement des composés résistants à l'état pur. Les mesures en laboratoire de la résistivité et de la chargeabilité sur divers mélanges sable/argiles et DNAPLs (DCE, TCE, PCE, TRI) à différentes concentrations (de quelques ppm à plusieurs ppt) ont été menées de manière intensive par Jones (1998) qui a réalisé plusieurs centaines d'expériences et par Roberts et Wildenschild (2002). Le résultat de ces mesures sur des échantillons de faible volume préparés en laboratoire montrent clairement des variations de plusieurs décades de la phase avec et sans pollution. Mais les expériences de laboratoire avec des échantillons n'ayant pas subi l'action d'une biodégradation restent très éloignées des conditions de terrain où les pollutions ne sont pas pures et ont subi des dégradations qui en modifient les propriétés physiques. Néanmoins ils imputent les variations de phase de la résistivité à des effets de relaxation

électrique générés par la présence des organochlorés non polaires remplaçant des molécules d'eau fortement polaires (Jones, 1998).

Les variations de la chargeabilité en PPT ou l'effet de phase en PPS représentent les effets physiques à basse fréquence (0 – 1kHz) des variations de permittivité (ou constante) diélectrique. Dans sa thèse, Jones (1998) a réalisé des mesures de résistivité complexe (polarisation provoquée spectrale) sur échantillon (Figure 6). Cet exemple montre une chute de la résistivité et un effet de phase vers 50 Hz sur l'échantillon pollué. Fiore (1999) a réalisé des mesures de PPS sur un site pollué par des TCE. Bien que l'environnement soit très bruyé par des fuites de courants électriques parasites et par de nombreux objets enterrés, il montre clairement un déphasage de la résistivité pour des fréquences supérieures à 10 Hz.

On ne connaît pas bien le processus physique à l'origine de cet effet de phase. Mais il semble bien que cette propriété se retrouve sur la plupart des sites contaminés par organochlorés. C'est l'une des méthodes sur lesquelles nous nous focaliserons dans notre étude.

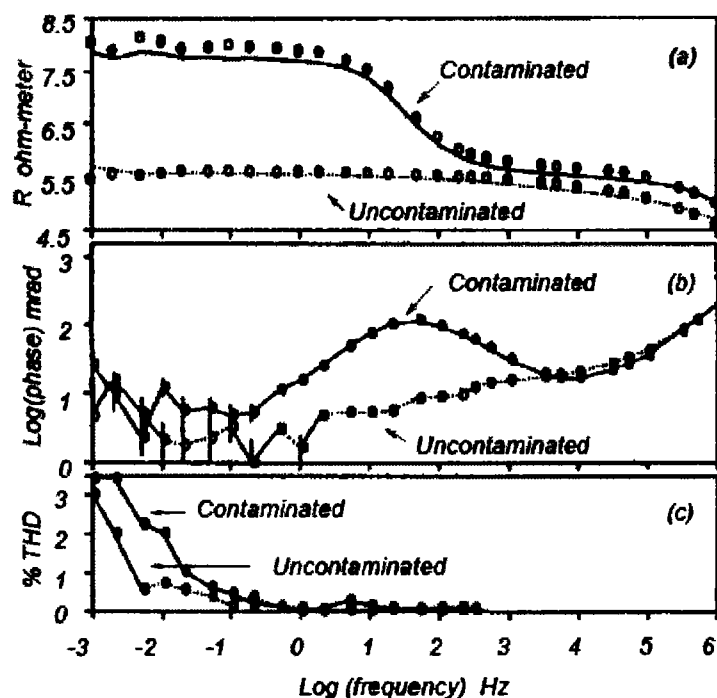


Figure 6 : Exemple de spectre de résistivité complexe obtenue sur un échantillon de sol contaminé et non contaminé par TCE (d'après Jones, 1998)

2.3.4. Les analyses de gaz

L'analyse de gaz est employée depuis quelques années pour le monitoring de procédés de dépollution in situ (Sayles et al., 1997) ou le suivi de l'atténuation naturelle de polluants dans les sols (Ostendorf et al., 1997). Cette technique, si elle est employée en adoptant une méthodologie rigoureuse, peut également être un outil d'investigation et de diagnostic de sites pollués puissant et à bon prix (Crockett and Taddeo, 1988).

Dans le cadre de contamination par des solvants chlorés volatils (Kerfoot 1987 ; Marrin et Thompson, 1987 ; Muraoka et Hitara, 1990 ; Hirata et Cleary, 1991 ; Rueckert et al., 1992), ou par des hydrocarbures légers tels que les BTEX (Lee 1991 ; Alexander et al., 1992) l'analyse directe des polluants dans la phase gaz peut être employée avec succès pour déterminer l'état de pollution de sols ou d'aquifères. Dans le cadre de pollution par des

hydrocarbures moins volatils, comme le carburant diesel ou les huiles usagées, l'analyse de gaz peut être employée non plus pour mesurer directement le polluant, mais pour suivre l'oxydation du polluant et sa dégradation dans le sol en mesurant le dioxyde de carbone (Evans et Thompson, 1986 ; Marrin 1987 ; Diem et al., 1988), ou pour détecter l'existence d'une phase flottante NAPL par la mesure de méthane (Marrin, 1987).

Le capteur PID (photo-ioniseur) semble particulièrement adapté à la détection des organochlorés.

3. Présentation du site expérimental

Le site expérimental est situé en Belgique dans l'enceinte d'une usine de produits plastiques. Les bassins de décantation de l'usine (Figure 7) sont constitués de digues de 8 m de hauteur au dessus du niveau du sol initial. Les surfaces des bassins 3 et 4 sont respectivement de 8.2 ha et 8.8 ha, soit des volumes de matériaux dans ces bassins respectivement de 656 000 et 704 000 m³. Le fond des bassins est constitué par endroit d'une couche d'argiles vertes de 1 à 2 m d'épaisseur, située au dessus de l'encaissant naturel formé de schistes (dit houiller) plus ou moins altéré. On trouve parfois un lit de graviers de 1.1 à 2.5 m d'épaisseur entre la couche de chaux et le substratum. Les forages de contrôle s'arrêtent généralement dans la couche constituée des argiles d'altération du substratum. Une couche de remblais limoneux contenant des matériaux de construction ou du sable (cendrée) de 1 à 4 m d'épaisseur recouvre l'ensemble des bassins. On verra par la suite que ces remblais sont mélangés en partie avec des mâchefers (voir chapitre 5.2.2). D'après des informations venant du propriétaire du site, il est possible que des fûts métalliques aient été enterrés dans cette couche de remblais. Enfin une couche de terre végétale d'un mètre d'épaisseur recouvre les remblais.

Les bassins ont été remplis par des mélanges de chaux et de produits organochlorés (POC) sur une épaisseur de 5 m à 8 m. Ils ont été répandus dans les bassins à partir de tuyaux posés en bord de bassin. Ces tuyaux étaient déplacés afin de remplir régulièrement les bassins. Les bassins ont été utilisés jusqu'au milieu des années 80. Une plantation de peupliers couvre désormais ces bassins depuis 1988.

L'objectif de cette opération étant la validation de méthodes géophysiques de détection des POC, les différents secteurs d'étude ont été choisis afin de recouper des zones fortement polluées et non polluées d'après les sondages.



Figure 7 : Vue aérienne des bassins de décantation 3 et 4 du site expérimental.

4. Mesures géophysiques et analyses de gaz

4.1. BILAN DES MESURES

Les mesures géophysiques et analyses de gaz réalisées dans le cadre de cette étude RECORD (projet PHYPOC) se sont déroulées au cours de la semaine 5 (mission 1) et semaines 16-17 (mission 2) de 2006. On évoquera également ici les résultats de l'étude initiale de 2003 (voir chapitre 1.1) où des mesures géophysiques avaient été réalisées.

L'ensemble des méthodes utilisées est résumé dans le Tableau 4. Le détail des mesures des missions de 2003, mission 1 et 2 de 2006 sont respectivement détaillée dans les Tableau 5 à Tableau 7.

	Analyse Ecoprobe 5	Analyse CPG	Gradient PP transitoire	Potentiel spontané	Tomographie PP transitoire	Tomographie PP spectrale	Mise à la masse
Mission 2003			X	X			
Mission 1 RECORD : semaine 5 2006	X	X			X		X
Mission 2 RECORD Semaines 16-17 2006	X	X				X	

Tableau 4 : Résumé des méthodes géophysiques et analyses de gaz utilisées pendant les 3 missions de terrain sur le site expérimental.

Méthodes	Paramètres de mesure
Prospection électrique rectangle : résistivité et chargeabilité	AB = 300m MN = 10m Maille de mesure : 10 * 10m 2 rectangles pour couvrir la zone 281 mesures
Polarisation spontanée	Maille de mesure : 10 * 10m 267 mesures
Magnétisme Mesures du champ total et du gradient vertical	Maille de mesure : 5 * 2.5m 1970 mesures
Diagraphies résistivité point par point (pôle-pôle)	Sondages diagraphiés : F36, F40, F41, F43, FP7
Diagraphies de conductivité EM39	- 14 sondages - 2 runs minimum par sondage - Contrôle de la dérive et du 0 par réitération du log de conductivité dans le forage F45

Tableau 5 : Détail des mesures de la mission de 2003

Détection des pollutions organochlorés par géophysique et analyse de gaz

Méthodes	Paramètres de mesure
analyse des gaz de sol Analyseur Ecoprobe 5	grille 20 x 20 m sur un secteur de 200 x 160 m : mesure de CO ₂ , CH ₄ , O ₂ , Hydrocarbures totaux, analyse PID (molécules ionisables)
analyse des gaz de sol Analyseur Ecoprobe 5	tête des forages F39, F40, F41, F45, F46 et M8
Analyse des gaz avec un chromatographe en phase gazeuse (CPG) portable	15 points particuliers Détection de 1,2 dichloroéthane, carbone tetrachlorure, trichloroethene, tetrachloroethene, Dichlorométhane, 1,1 Dichloroethane, cis 1,2 Dichloroethene.
Tomographie électrique	Résistivité et chargeabilité (PP transitoire) profil de 380 m passant par F40 et F45
mise-à-la-masse	- résistivité électrique et chargeabilité (PP transitoire) - injection dans F40 - profil F40-45 (380 m), deux profils transverses de 210 m au pas de 10 m

Tableau 6 : Détail des mesures de la mission 1 de 2006

Méthodes	Paramètres de mesure
analyse des gaz de sol avec l'analyseur Ecoprobe 5	- grille 10 x 25 m sur un secteur de 330 x 100 m - CO ₂ , CH ₄ , O ₂ , Hydrocarbures totaux, analyse PID
Analyse des gaz avec un chromatographe en phase gazeuse (CPG) portable	Détection de 1,2 dichloroéthane, carbone tetrachlorure, trichloroethene, tetrachloroethene, Dichlorométhane, 1,1 Dichloroethane, cis 1,2 Dichloroethene. - Plus de 50 points particuliers - étude méthodologique sur l'analyse de gaz ² (répétitivité, maille et profondeur de prélèvement)
Tomographie électrique	- 5 profils parallèles de PP spectrale de 330 m de long, orientés Est-Ouest - Inter-électrode de 10 m. - Le profil PPS1 passe par les forages F40 et F45. - Les profils PPS2 et PPS3 sont situés respectivement à 25 et 50 m au Nord de PPS1. - Les profils PPS4 et PPS5 sont situés respectivement à 20 et 40 m au Sud de PPS1.

Tableau 7 : Détail des mesures de la mission 2 de 2006

² Le profil PPS1 a été couvert 5 fois au cours des 3 jours de terrain afin de vérifier la répétitivité. Les points répétés ont réalisés dans un rayon de moins d'un mètre de la position nominale. Ces analyses Ecoprobe 5 ont été doublées d'une analyse chromatographe (CPG) portable, à raison d'un point sur deux sur cet axe PPS1.

On a estimé la dispersion latérale sur 2 points caractéristiques de ce site : les analyses ont été répétées dans un rayon d'1 m et dans un rayon de 5 m afin de déterminer le pas minimum de la grille d'analyse de gaz.

Enfin on a cherché à estimer la profondeur optimale de prélèvement, en répétant des analyses sur le même point (dans un rayon de 50 cm) mais à différentes profondeurs.

4.2. CALIBRATION ET PROCEDURE D'ANALYSES DES GAZ

4.2.1. Calibration de l'Ecoprobe 5

L'analyseur Ecoprobe 5 de RS Dynamics (www.rsdynamics.com) possède 2 capteurs :

- un analyseur PID (détecteur photo-ioniseur) mesurant la concentration en composés organiques volatiles (VOC en anglais) ionisable

- un analyseur IR (infra-rouge) qui comporte 4 fenêtres d'analyse, mesurant la concentration en méthane, vapeur d'hydrocarbures de pétrole (y compris le méthane), le dioxyde de carbone.

Les caractéristiques de détection des capteurs sont les suivantes :

- détecteur PID : de 0.1 ppb à 4000 ppm, résolution 0.1 ppb,
- détecteur méthane : de 0 à 500 000 ppm, résolution 20 ppm
- détecteur de vapeur d'hydrocarbure de pétrole (TP) : de 0 à 500 000 ppm, résolution 20 ppm
- détecteur de dioxyde de carbone : de 0 à 500 000 ppm, résolution 20 ppm.

Le capteur PID est étalonné au laboratoire avec un standard d'isobuthylène et air synthétique. Suivant les gaz sensibles au PID, il faut appliquer un facteur de calibration afin de retrouver la concentration vraie en ce gaz. La version de l'Ecoprobe 5 utilisé dispose d'une lampe de 10.2 eV. Aussi certains gaz ne sont pas détectables avec l'énergie de cette lampe. Par exemple :

Gaz	Détectable par Ecoprobe ?	Potentiel d'ionisation	Facteur de calibration
1,2 dichloroéthane	non détectable	10.37 eV	NS
carbone tetrachlorure	non détectable	11.47 eV	NS
trichloroéthylène	Détectable	9.47 eV	0.5
tetrachloroéthène	Détectable	9.32 eV	0.57
Dichlorométhane	non détectable	11.32 eV	NS
1,1 Dichloroéthane	non détectable	11.04 eV	NS
cis 1,2 Dichloroéthène	Détectable	9.66 eV	0.8

Le facteur de calibration s'applique ainsi :

$$\text{Concentration en gaz X} = \text{« mesure Ecoprobe »} / \text{« facteur calibration gaz X »}.$$

Le capteur IR est étalonné successivement sur les 3 canaux (CH₄, TP et CO₂) à l'aide d'un standard de méthane (10 000 ppm CH₄ + air synthétique) pour les 2 premiers et de CO₂ (10 000 ppm CO₂ + air synthétique) pour le troisième.

4.2.2. Calibration du Chromatographe en Phase Gazeuse Portable (CPG)

Avant l'opération de terrain, le CPG a été calibré en laboratoire par des analyses sur des mélanges de gaz standards.

4.2.3. Procédure d'analyse de gaz sur le terrain

Sur le terrain, la procédure d'analyse de gaz est la suivante :

- sur une grille préétablie, un forage de 50 cm de profondeur et 3 cm de diamètre est réalisé à la perceuse,
- la canne de prélèvement de l'Ecoprobe est installée dans le trou (le trou est fermé par un bouchon en caoutchouc qui enserre la canne),
- après 2 minutes de stabilisation, le gaz est pompé pendant 20 s avec un débit de 1 L/min.
- les gaz sont analysés en continu sur les détecteurs. Le logiciel fournit les valeurs moyennes et maximum de chaque gaz. On peut conserver la courbe d'analyse pendant le pompage (Figure 8).

Une analyse par CPG (Figure 9) est réalisée sur certains points caractéristiques (forte concentration ou absence de VOC d'après l'Ecoprobe). Le gaz a été pompé dans une poche d'un litre, soit en même temps que l'analyse Ecoprobe, soit le lendemain de la mesure Ecoprobe. L'analyse du gaz sur le CPG est réalisée immédiatement après le prélèvement. Les tests de la première mission ont montré que les concentrations détectées par CPG sont différentes de celles obtenues par Ecoprobe, si le prélèvement pour l'analyse CPG est réalisé le lendemain de l'analyse Ecoprobe. Par contre, nous montrons au chapitre 5.1.4 qu'il y a une excellente corrélation si les analyses CPG sont faites en même temps que les analyses Ecoprobe.



Figure 8 : Equipement d'analyse de gaz Ecoprobe 5



Figure 9 : Photo du chromatographe de terrain

4.3. PROCEDURE DES MESURES GEOPHYSIQUES

4.3.1. Tomographie de polarisation provoquée transitoire

Le principe de la tomographie de polarisation provoquée transitoire consiste à mesurer résistivités et chargeabilités pour un grand nombre de quadripôles dont les électrodes sont alignées sur un profil. Pratiquement, pour une position d'émission, on enregistre résistivité et chargeabilités sur 6 positions de réception, puis on déplace l'ensemble des électrodes d'injection et de réception sur la ligne de mesure et on répète l'opération.

L'injection du courant a été réalisée par le système VIP 4000 d'Iris Instruments (Orléans, France). Un courant de 3 à 4 A a été injecté sur chaque dipôle. Avec le système de mesure utilisé (Elrec 6 d'Iris Instruments), on a mesuré la chargeabilité sur 20 fenêtres régulièrement réparties sur les 2 secondes de période OFF.

Pour la présente étude, la configuration de tomographie dipôle-dipôle a été utilisée : la longueur du dipôle d'émission l est égale à la longueur du dipôle de réception et l'écartement entre les dipôles est égal à $n.l$ (n est un entier). Les mesures suivantes ont été réalisées :

- pour $l = 10$ m, $n=1$ à 12
- pour $l = 20$ m, $n=1$ à 12

Mais le traitement des données de chargeabilité s'est avéré très délicat. En effet la technique de mesure de la chargeabilité en mode « temporel » mesure le potentiel électrique pendant la phase « OFF » d'injection du courant. Les tensions mesurées sont de l'ordre du dixième au centième de millivolts. Le signal est d'autant plus faible que le milieu est conducteur, ce qui est le cas sur le site pilote compte tenu de la teneur en chlorure et du pH très basique des eaux (pH supérieur à 12). Enfin le terrain des tests géophysiques est très bruité par l'ensemble des activités industrielles environnantes (usine, ligne de chemin de fer, ligne électrique haute tension ...). Il faut donc sommer les mesures sur plusieurs cycles pour améliorer le rapport signal/bruit. Malgré toutes les précautions d'usage sur un tel terrain, plusieurs mesures de chargeabilité ont dues être supprimées de l'ensemble des données. Les mesures ont été filtrées suivant le niveau de bruit enregistré pendant la mesure de résistivité et pendant la mesure de chargeabilité. Le critère principal pour discriminer le bruit était la stabilité et la répétitivité des mesures acquises sur le terrain.

Les données filtrées ont été inversées à l'aide du logiciel commercial Res2dInv développé par GeoElectrical (Malaisie) afin de reconstruire une section verticale de résistivité et de chargeabilité vraies.

4.3.2. Tomographie de polarisation provoquée spectrale

Le principe de mesure de la polarisation provoquée spectrale en mode tomographie est identique à celui de la polarisation provoquée transitoire expliqué au précédent chapitre.

Par contre l'équipement de mesure est différent. L'émetteur et le récepteur sont respectivement le GGT-3 et le GDP-32^{II} de Zonge Engineering, USA (Figure 10 et Figure 11).



Figure 10 : Système d'injection Zonge GGT3 (à gauche) et de réception GDP32 (à droite).



Figure 11 : Séance de mesure en polarisation provoquée spectrale. Les bobines sont connectées aux différentes électrodes

Les fréquences fondamentales d'émission sont 0.125 Hz, 1, 8 et 32 Hz. On analyse également les harmoniques impaires des fréquences fondamentales. Pour des raisons pratiques et pour éviter des couplages électromagnétiques qui se produisent à haute fréquence, on se limite aux fréquences 0.125, 1 et 8 Hz. Comme on n'utilise que les harmoniques 3 et 5, cela revient à étudier le spectre de l'amplitude et de la phase de la résistivité aux fréquences 0.125, 0.375, 0.625, 1, 3, 5, 8, 24 et 40 Hz.

Ainsi pour chaque point de mesure et pour chaque fréquence analysée, on a à la fois une résistivité apparente et une phase.

Actuellement on ne sait traiter ces données de PPS que fréquence par fréquence. On inverse ces données avec le logiciel Res2DInv (GeoElectrical, Malaisie).

4.3.3. Méthode gradient ou méthode rectangle

La prospection électrique rectangle, appelée également gradient, est une méthode permettant de mesurer rapidement la résistivité apparente en chaque point d'une grille sur la zone de prospection. On définit le rectangle de la zone à couvrir par cette méthode, dont le petit côté a pour longueur a et le grand côté $2a$. On injecte un courant entre A et B de part et d'autre de ce rectangle tel que la zone étudiée soit centrée sur le dipôle d'injection et que la distance $AB=3a$ (Figure 12). Avec une telle configuration de mesure, les lignes de courants seraient toutes parallèles à AB dans la zone d'étude si le milieu était homogène. Toute perturbation du champ de potentiel électrique sera due uniquement à une hétérogénéité locale. La profondeur d'investigation peut être estimée entre $AB/10$ (cas d'un milieu résistant où la résistivité moyenne est supérieure à 100 ohm.m) et $AB/20$ (cas d'un milieu conducteur où la résistivité moyenne est inférieure à 20 ohm.m).

Comme on mesure simultanément la résistivité et la chargeabilité électrique, on injecte du courant suivant la procédure Ouvert+/Fermé/Ouvert- (Figure 3). On mesure une différence de potentiel sur un dipôle MN parallèle à AB. Pendant les phases d'injection, on calcule la résistivité ; pendant les phases « OFF » on mesure la chargeabilité.

Pour la présente étude, le milieu étant plutôt conducteur (profondeur d'investigation environ à $AB/20$), nous avons choisi une distance $AB=300$ m. Ainsi la profondeur d'investigation ne dépassera pas 15 m, ce qui permet d'englober l'épaisseur totale du bassin. Deux dispositifs rectangles ont été nécessaires afin de couvrir l'ensemble du secteur d'étude. Ils se superposent sur une ligne commune.

Le système d'injection était un VIP 3000 (Iris Instruments). L'injection a été réglée à 4 A, avec un cycle de 2 s. Le récepteur était un Elrec2 (Iris Instruments). La mesure de chargeabilité correspond à la chargeabilité moyenne sur l'ensemble de la fenêtre de mesure.

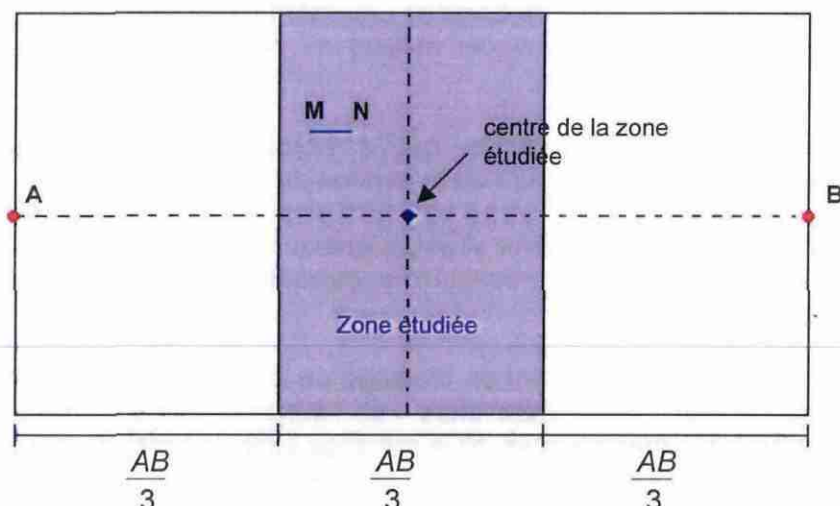


Figure 12 : Schéma de mesure de méthodes électriques en configuration gradient.

4.3.4. Mise à la masse

Le principe de la mise à la masse consiste à injecter du courant sur une électrode située en forage dans un niveau conducteur, l'autre électrode d'injection étant rejetée loin du terrain de mesure. On mesure alors le potentiel électrique le long de profils situés autour du forage d'injection. On peut utiliser le mode d'injection de la polarisation provoquée (voir chapitre 4.3.1) afin de calculer la chargeabilité ou l'effet de phase. Le courant électrique circule préférentiellement dans les corps conducteurs, ce qui permet d'en détecter les contours et l'existence d'autres zones conductrices électriquement reliées. Cette technique permet d'identifier les secteurs présentant une continuité de faible résistivité et de forte chargeabilité autour du forage.

On peut calculer la résistivité apparente. Cette technique permet d'obtenir un signal/bruit meilleur qu'en mode rectangle.

4.3.5. Potentiel spontané ou polarisation spontanée

La mesure du potentiel spontané, également appelé polarisation spontanée (PS), consiste à mesurer le potentiel d'un champ électrique naturel (méthode passive) entre 2 électrodes impolarisables (cf. 2.3.2, Figure 1).

Pour notre étude, l'électrode de référence fixe est située au point de coordonnées (3048, 3727).

4.3.6. Magnétisme

La mesure du champ magnétique terrestre doit servir à localiser d'éventuels objets métalliques enterrés qui viendraient perturber et fausser l'interprétation des mesures de résistivité et potentiel spontané.

Les mesures du champ magnétique terrestre total et gradient vertical ont été réalisées avec un magnétomètre à vapeur de Césium Geometrics G858. Les capteurs de gradient de champ vertical sont espacés de 3 m.

Les mesures de magnétisme sont très bruitées : au même point sur une courte durée on a pu enregistrer des variations de plusieurs milliers nT (voir chapitre 0). A cela plusieurs explications :

- un violent orage magnétique qui a perturbé toutes les communications hertziennes a eu lieu au cours de la période de mesure,
- l'unité d'électrolyse de l'usine située à quelques centaines de mètres va générer un champ magnétique non constant et puissant qui va se superposer au champ terrestre.
- Les remblais de surface sont un mélange de terre végétale et de mâchefers (voir chapitre 5.2.2). Les mâchefers et autres produits d'incinération sont particulièrement magnétiques. Si le mélange terre /mâchefer n'est pas homogène, le champ magnétique résultant sera fortement hétérogène et chaotique.

Le calcul du gradient permet normalement d'éliminer la dérive lente et normale du champ magnétique : en faisant la différence du champ total à deux altitudes différentes, on supprime la composante régionale et on ne conserve que la variation locale censée représenter les anomalies locales. Sur l'enregistrement de la journée complète ou partielle de la journée du 3 novembre, on observe des variations brutales de gradient du champ magnétique terrestre qui ne peuvent pas être dues à des objets métalliques, du fait de leur amplitude. La carte du gradient de champ établie après interpolation par triangulation ne permet pas de distinguer une organisation spatiale du gradient de champ magnétique.

5. Résultats

La carte des mesures géophysiques et analyses de gaz se situe sur la figure 13.

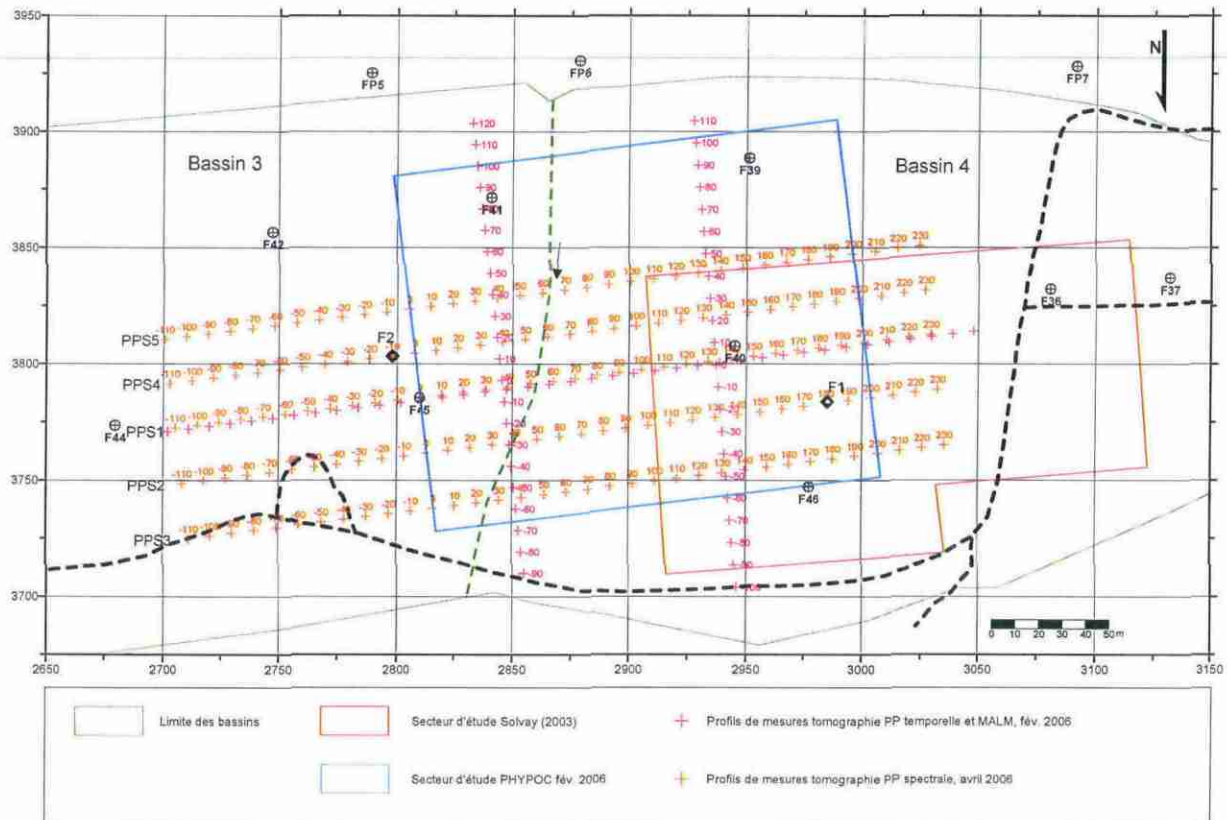


Figure 13 : Carte générale des mesures géophysiques et analyses de gaz pour les 3 campagnes de terrain.

5.1. ANALYSE DE GAZ

Suite aux analyses de gaz obtenues en février 2006 dont les résultats ne coïncidaient pas avec les attentes, nous avons cherché à établir le degré de fiabilité des analyses Ecoprobe 5 :

- Répétitivité des analyses
- Dispersion latérale des gaz
- Dispersion verticale des gaz
- Comparaison avec des analyses CPG

Les résultats de ces statistiques devraient permettre d'établir un mode opératoire des analyses Ecoprobe 5.

5.1.1. Répétitivité des analyses Ecoprobe 5

Les analyses de gaz par Ecoprobe 5 ont été répétées 4 fois au cours de 3 jours consécutifs sur le profil PPS1 qui passe par les forages F40 et F45 (figure 14 et figure 15). Pour chaque prélèvement, un nouveau trou a été réalisé dans un rayon de 50 cm autour du point initial. On ne peut pas reprendre un trou déjà foré car les conditions de stockage et de dégazage des POC sont modifiées autour du trou.

La sensibilité du capteur PID est donnée à 0.1 ppb par le constructeur Rs Dynamics. Nous avons pris une marge de plusieurs décades : la limite de détection a été fixée à 0.1 ppm. Malgré une assez grande dispersion des mesures en chaque point d'analyse, on retrouve les grandes tendances, à savoir une teneur élevée de gaz marquant le PID entre 50 et 100 m d'une part et entre 150 et 200 m d'autre part. On remarque que les plus fortes teneurs ont été obtenues le 1^{er}, puis le 2^{ème} jour. On peut donc supposer que chaque opération de pompage vide les gaz contenus dans la porosité dans un rayon assez large autour du trou. Comme les POC sont situés plusieurs mètres en dessous et comme le milieu est peu perméable, cette porosité se remplit lentement.

Les résultats de la répétitivité sur le capteur IR-CO₂ sont similaires. Les grandes tendances sont respectées : on retrouve bien les maximums et les minimums de teneur en CO₂.

Mais on ne retrouve absolument pas les valeurs, ni les tendances obtenues en février 2006 sur le même profil pour le capteur PID, alors qu'elles sont respectées pour le capteur CO₂. La saison et les conditions climatiques étaient très différentes entre les deux campagnes d'analyse. En février 2006, le sol était gelé et la température extérieure était toujours négative, alors que la température de sol dépassait les 20°C en avril 2006. Les températures d'ébullition du DCE, TCE et PCE sont respectivement de 47°C, 87 °C et 121°C. L'évaporation des POCs doit être faible à basse température, ce qui n'est pas le cas du CO₂ dont la température d'ébullition est de -78°C. Dans de telles conditions, les résultats de février sur le capteur PID révèlent plus les variations de porosité du milieu que la présence de POCs.

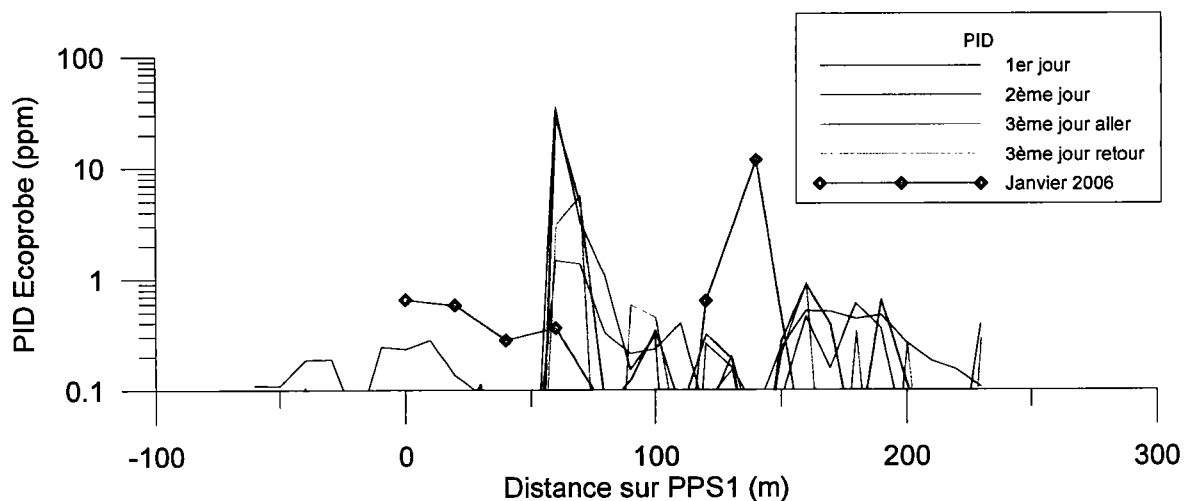


Figure 14 : Etude de la répétitivité des analyses de gaz avec l'Ecoprobe 5 sur le capteur PID.

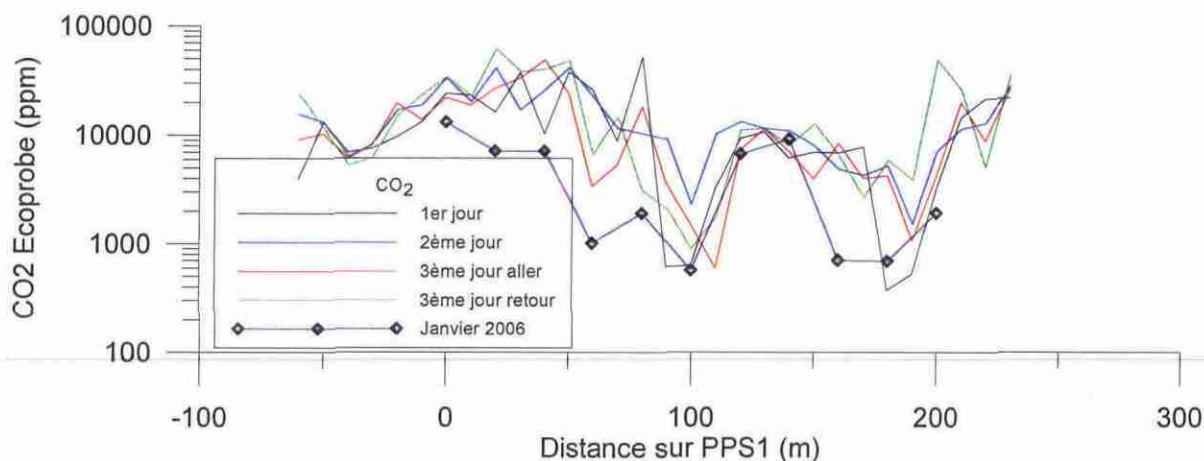


Figure 15 : Etude de la répétitivité des analyses de gaz avec l'Ecoprobe 5 sur le capteur CO₂.

5.1.2. Effet de la dispersion latérale

Comme nous l'avons vu précédemment, les analyses de gaz de sol n'ont de sens qu'en valeur relative et non en valeur absolue : on ne peut que les comparer les unes par rapport aux autres sur une même campagne de prélèvements, à condition que les conditions climatiques varient peu. Une campagne d'analyses Ecoprobe n'a de sens que si l'on réalise un profil ou une carte. Ainsi se pose la question du pas de mesure sur le terrain. Pour évaluer ce pas de mesure, nous avons réalisé des analyses autour d'un point (point 17 sur la figure 13), circonscrit dans un carré d'1 et 5 m de côté (Figure 16).

Bien que les prélèvements 1, 3, 7 et 9 soient situés 1.4 fois plus loin que les prélèvements 2, 4, 6 et 8 du prélèvement central 5, les résultats des analyses de gaz (figure 17 et figure 18) montrent que les teneurs en gaz (PID et CO₂) sont similaires à 1 m de distance sauf pour les prélèvements 7 et 9. Les variations d'un prélèvement à l'autre ne dépassent un rapport de 1 à 3, alors que l'on sait que les variations sur l'ensemble du site dépassent un rapport de 1 à 500 pour le PID et de 1 à 50 pour le CO₂. On peut donc affirmer que les analyses sont comparables dans un rayon d'un mètre. Mais on observe une forte dispersion des analyses situées dans un rayon de 5 m. Les variations sont aussi fortes localement dans un rayon de 5 m que sur la zone prospectée du site. Afin d'interpoler correctement les analyses de gaz, il faut que le pas de mesure soit compris entre 1 et 5 m. Un pas plus grand ne permet d'identifier l'ensemble des îlots homogènes de pollution.

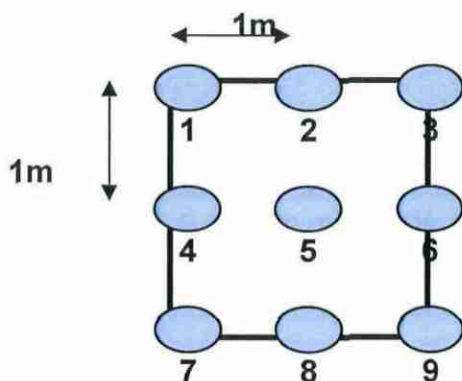


Figure 16 : Schéma de répartition des prélèvements de gaz autour du point central 5.

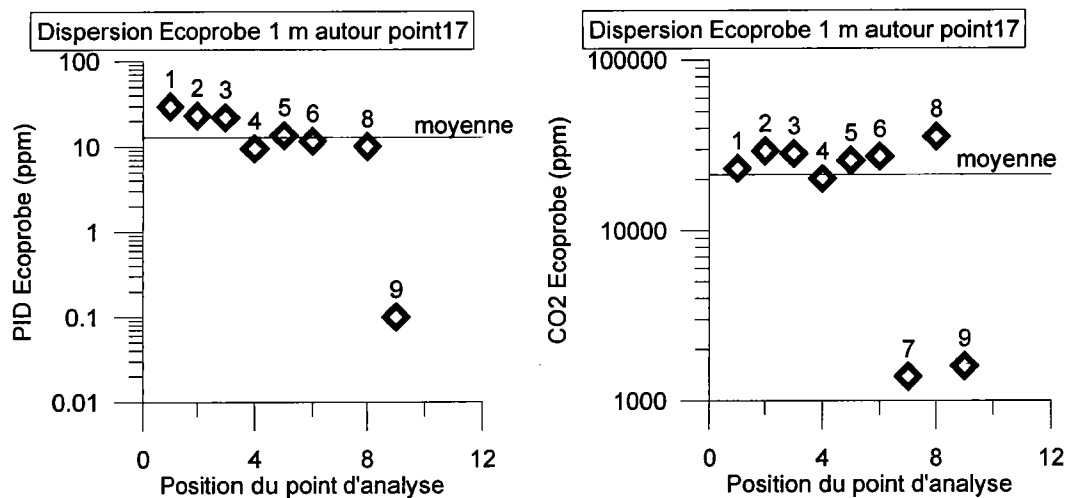


Figure 17 : Dispersion des analyses Ecoprobe dans un carré d'1 m de côté autour d'un point central.

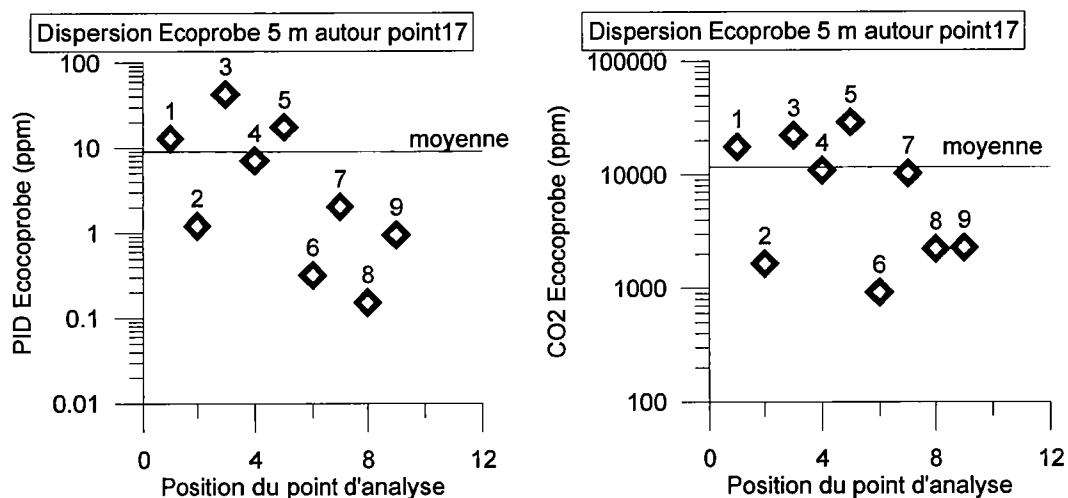


Figure 18 : Dispersion des analyses Ecoprobe dans un carré de 5 m de côté autour d'un point central.

5.1.3. Effet de la dispersion en profondeur

Pour l'étude des variations de la teneur en gaz sur le capteur PID et CO₂ en fonction de la profondeur, on a prélevé les gaz sur 4 trous situés à moins de 50 cm les uns des autres, et de 15, 30, 50 et 60 cm de profondeur (Figure 19 et Figure 20). Cette opération a été répétée en 3 points différents où une faible, moyenne et forte pollution avait été mesurée.

On remarque que les analyses PID et CO₂ se stabilisent au-delà de 30 cm de profondeur. Les mesures à 15 cm sont un ordre de grandeur inférieur à celles faites à 50 cm, vraisemblablement parce que les gaz de l'air y sont mélangés avec ceux de sol quand on prélève trop près de la surface.

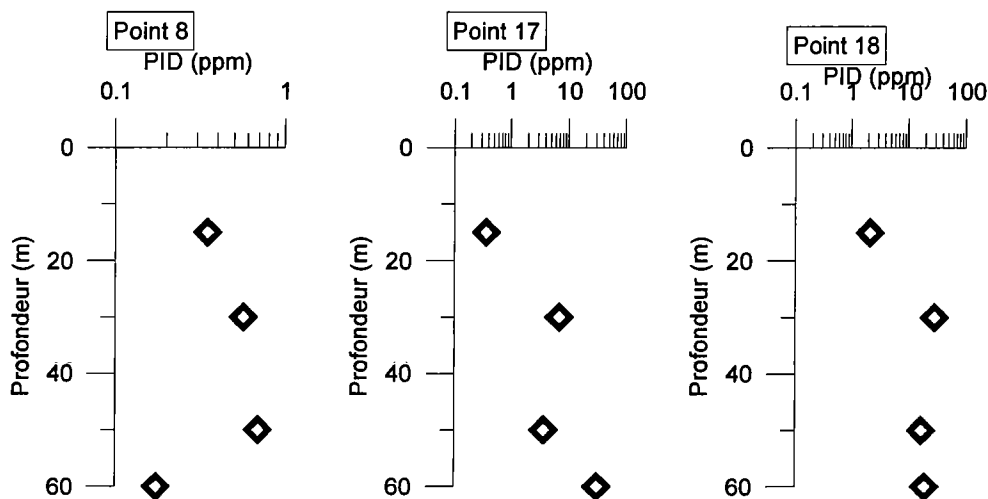


Figure 19 : Variation de l'analyse PID en fonction de la profondeur.

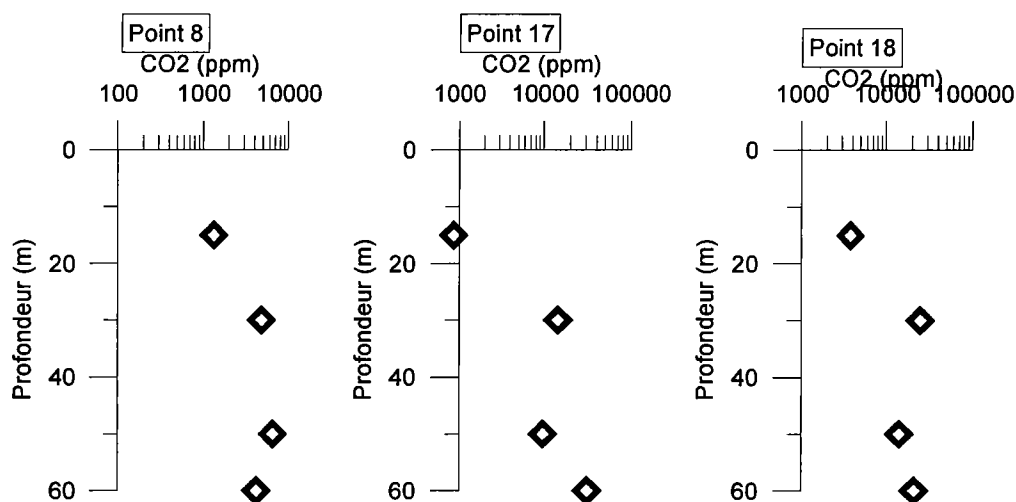


Figure 20 : Variation de l'analyse CO₂ en fonction de la profondeur

Toutes ces études sur la dispersion des analyses en surface et en profondeur n'ont pas de vocation statistique car elles sont trop peu nombreuses. Mais elles donnent des indications sur une méthodologie d'analyses des gaz de sol, et sur des erreurs à ne pas commettre. Ces résultats seront repris au chapitre 6.

5.1.4. Comparaison des analyses Ecoprobe 5 et CPG

Parmi les POCs détectés par les analyses d'eaux et de sol, seuls le trichloroéthylène (TCE), le tétrachloroéthylène (PCE) et le cis 1,2 dichloroéthylène (DCE) sont détectables par l'Ecoprobe 5 avec la lampe de 10.2 eV employée (voir chapitre 4.2.1).

En appliquant les coefficients d'étalonnage fournis par le constructeur, on a comparé l'analyse Ecoprobe avec celle du chromatographe portable pour les 3 gaz détectables par Ecoprobe : 0.5 TCE + 0.57 PCE + 0.8 DCE (figure 21 à figure 23).

Ces 3 graphiques montrent une excellente corrélation entre l'analyse du PID Ecoprobe et l'analyse par le CPG. La corrélation est encore plus explicite quand on compare l'ensemble de ces analyses (Figure 24) où l'effet statistique se fait encore plus ressentir. La droite de

corrélation est alors $Y=0.99 X$ et $R^2=0.97$. On voit apparaître un point cerclé d'orange qui correspond au prélèvement 9 autour du point 17 (voir chapitre 5.1.2). Cette analyse était suspecte quand on la comparait aux autres analyses aux environs du point 17. Il est donc probable que ce point ait été mal prélevé (erreur de manipulation) car même l'analyse CPG qui donne 2 ppm équivalent PID est largement dessous de la moyenne des analyses autour du point 17 (13 ppm).

Le capteur PID de l'Ecoprobe est donc tout à fait fiable pour la détection d'un mélange DCE, TCE et PCE et les facteurs d'étalonnage fournis par le constructeur sont corrects.

On a ajouté pour information les résultats de la campagne de février 2006 (figure 25) où l'on voit une forte dispersion des analyses autour de la droite $Y=X$. Cela vient conforter nos doutes sur la qualité des données de février 2006, où le détecteur PID de l'Ecoprobe était peut être déficient en raison des faibles températures.

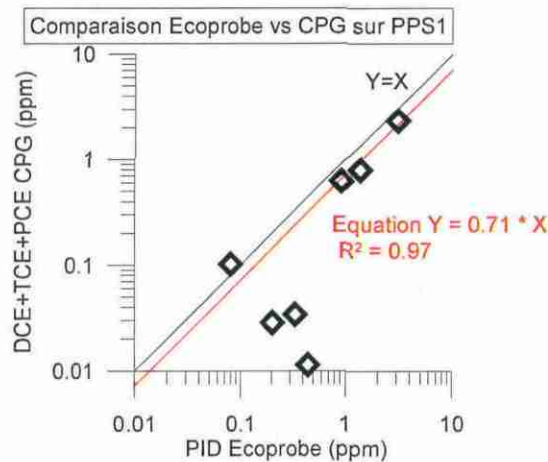


Figure 21 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG sur le profil PPS1. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite $Y=X$.

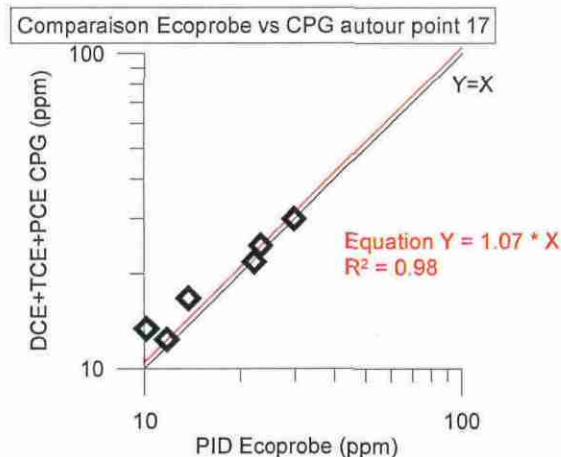


Figure 22 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG autour du point 17. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite $Y=X$.

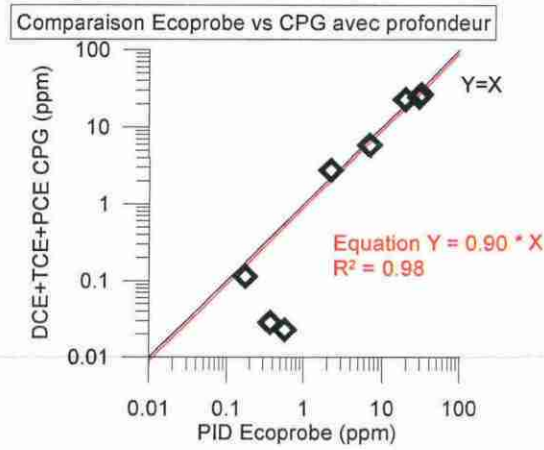


Figure 23 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG pour des analyses réalisées à différentes profondeurs. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite $Y=X$.

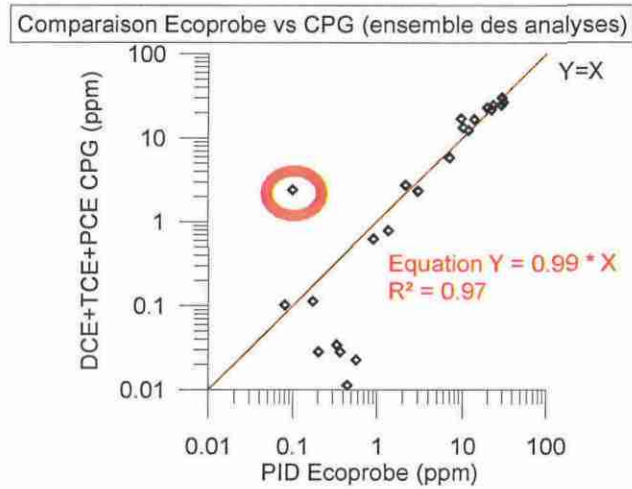


Figure 24 : Comparaison entre l'analyse PID Ecoprobe et l'analyse au CPG pour des analyses réalisées à différentes profondeurs. La courbe rouge est la droite de régression pour les analyses. La courbe noire est la droite $Y=X$.

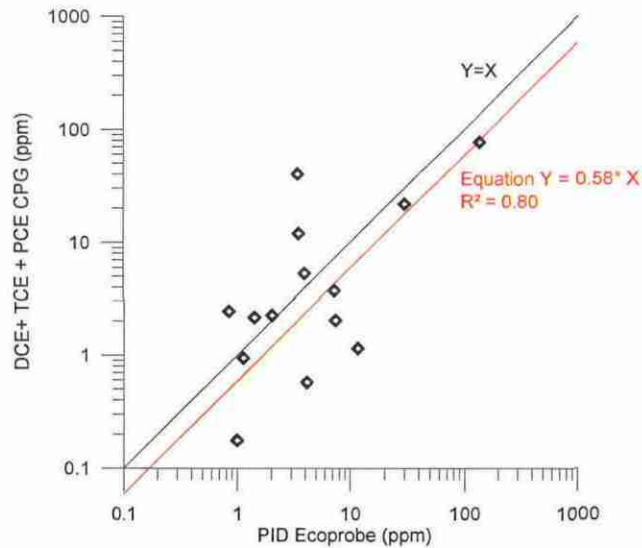


Figure 25 : Corrélation entre le détecteur PID de l'Ecoprobe et l'analyse au CPG au cours de la campagne de février 2006.

5.2. TECHNIQUES GEOPHYSIQUES

Les données géophysiques acquises sur le site pilote au cours des 3 campagnes de terrain sont nombreuses et n'ont pas toutes été obtenues exactement sur le même secteur. En effet le secteur test a été modifié à chaque campagne en fonction des résultats obtenus à la mission précédente. Nous ne détaillerons pas l'ensemble des résultats des différentes campagnes ; l'ensemble des résultats géophysiques est en annexe 3. Néanmoins on peut tirer des enseignements généraux sur l'apport de la géophysique pour la détection des POC.

5.2.1. Corrélation entre conductivité électrique et concentration en chlorures et en POC.

La recherche d'une corrélation entre conductivité électrique et POC ou chlorure est l'un des objectifs de cette étude. Pour cela nous comparons les mesures de conductivité électrique obtenues en forage par la sonde EM39 (rayon d'investigation de 20 cm) avec les analyses de chlorures et POC obtenus dans les prélèvements de forage.

On trouve une corrélation de 84% entre la teneur en chlorure obtenu par l'analyse de la chaux et la mesure de conductivité EM39 à la même profondeur (Figure 26).

La relation est une droite de régression qui s'établit comme suit :

$$\sigma_b \text{ (mS / m)} = 0.21 [Cl^-]_{mg/kg} + 224$$

Où σ_b est la conductivité EM39 mesurée de la chaux.

La loi d'Archie reliant conductivité de la matrice (mesure) et la conductivité de l'eau σ_w est la suivante :

$$\sigma_b = \frac{\sigma_w}{f}$$

où f est le facteur de formation caractéristique du milieu ; il est proportionnel à la porosité et à un facteur empirique de cimentation.

La conductivité de l'eau exprimée en mS/m peut se calculer :

$$\sigma_w = F \sum_{i=1..N_{\text{espèces}}} u_i z_i c_i$$

où u_i , z_i et c_i sont respectivement la mobilité [$m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$], la valence [SI] et la concentration molaire [$mol \cdot kg^{-1}$] des espèces en solution, $F = 96485 C \cdot mol^{-1}$ est la constante de Faraday

Comme $u_{Cl^-} = 7.9 \cdot 10^{-8} m \cdot s^{-1}$, on trouve que :

$$\sigma_b = \frac{\left(0.22 [Cl^-]_{(mg/kg)} + \sum_{\text{autres espèces}} u_i z_i c_i \right)}{f}$$

La relation théorique équivaut à la relation expérimentale pour $f=1$, ce qui signifie que la mesure d'EM39 intègre essentiellement l'eau de forage dans la couche de chaux.

Si l'on suppose une solution quasi saturée en chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), on trouve un pH de 12 (proche des valeurs mesurées, situées entre 11.8 et 12.5) faisant intervenir les espèces OH^- et Ca^{++} dans la formule de la conductivité de l'eau, dont les mobilités sont respectivement $6.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ et $2.05 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$.

On trouve alors :

$$\sigma_b = 0.22 [\text{Cl}^-]_{(\text{mg}/\text{kg})} + 261$$

ce qui est proche de la relation expérimentale.

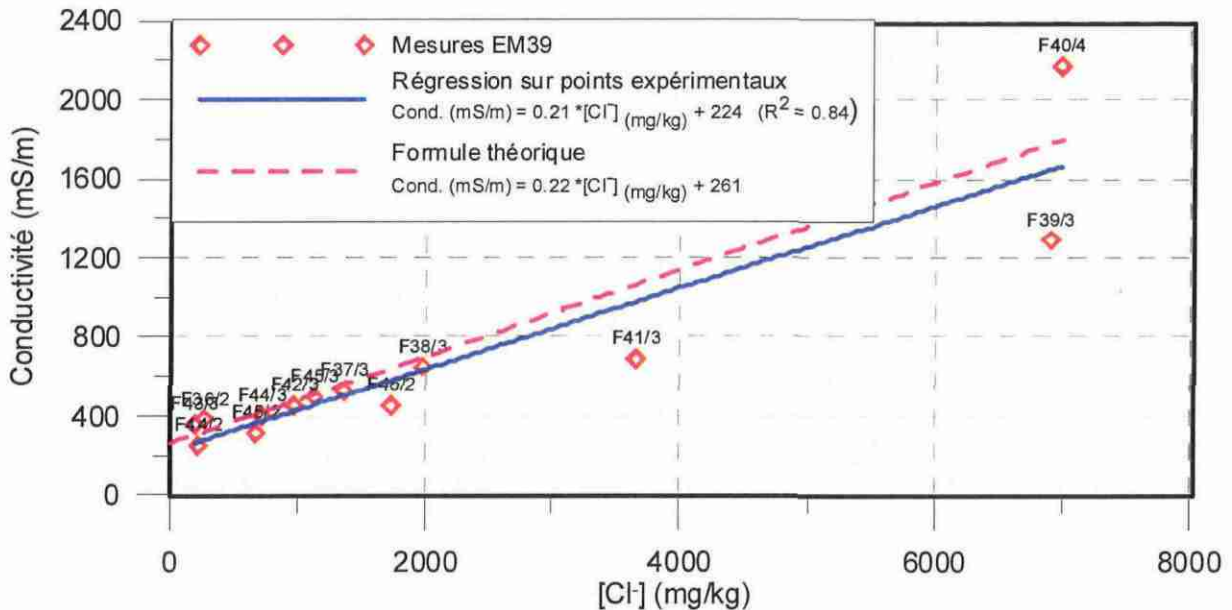


Figure 26 : Courbe de corrélation entre teneur en chlorure et conductivité de matrice mesurée par EM39.

Comme les chlorures viennent essentiellement de la biodégradation des POCs, on pouvait penser que la courbe de régression entre conductivité et POC soit malgré tout correcte. Or le coefficient de détermination R^2 n'est que de 48% ce qui est insuffisant (Figure 27). En fait les chlorures présents dans les chaux ne viennent pas uniquement de la dégradation des POCs mais également de l'épandage d'acide chlorhydrique pendant la période d'utilisation de ce bassin.

On ne pourra donc pas utiliser la valeur de résistivité pour déterminer la présence de POC, mais uniquement pour localiser les fortes concentrations en chlorure.

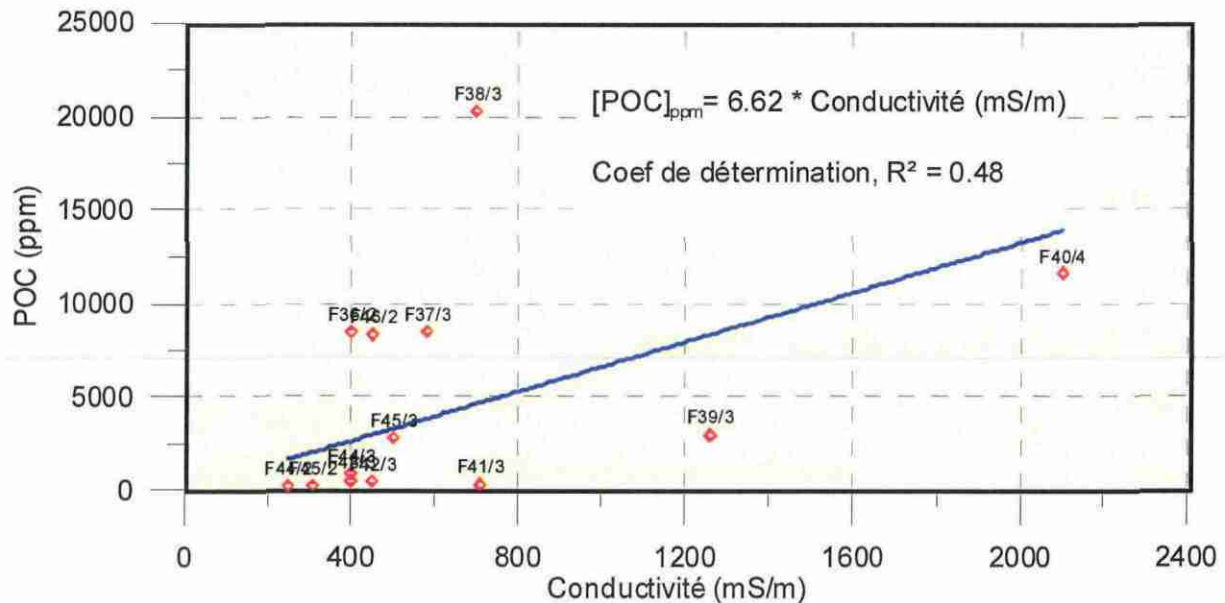


Figure 27 : Courbe de corrélation entre teneur en POC et conductivité de matrice mesurée par EM39

5.2.2. Etude de la pollution par la polarisation provoquée

Comme nous l'avons décrit au chapitre 2.3.3, la méthode géophysique de la polarisation provoquée permet de mesurer l'impédance totale du milieu géologique ; en d'autres termes, elle permet de calculer simultanément la résistivité et l'effet capacitif du milieu. Suivant la technique de mesure employée, on mesure soit l'effet de décharge du courant électrique après coupure du courant (polarisation provoquée transitoire), soit le déphasage entre le courant et le potentiel dans le cas de l'émission d'un courant alternatif (polarisation provoquée spectrale ou résistivité complexe car l'impédance peut être écrite sous forme complexe).

Comme on vient d'en faire la démonstration dans le chapitre précédent, la résistivité est principalement sensible à la présence des chlorures. Les POCs généralement résistants ne sont pas présents en quantité suffisante pour contrebalancer la forte conductivité des chlorures.

La polarisation provoquée a été testée dans plusieurs configurations de mesure :

- en mode gradient (ou rectangle) en PP transitoire
- en mode mise-à-la-masse (ou électrode enterrée) en PP transitoire
- en mode tomographie (ou panneau) en PP transitoire et spectrale.

D'une manière générale, la méthode PP transitoire est beaucoup plus sensible au bruit que la méthode PP spectrale si le milieu est conducteur : le signal mesuré en PP transitoire est de quelques dizaines μV , alors qu'il est de quelques mV en PP spectrale. En PPT, on mesure un signal évanescent alors qu'en PPS on mesure un signal périodique entretenu pendant une durée qui peut être suffisamment longue pour améliorer le rapport signal/bruit.

Les configurations gradient et mise-à-la-masse (MALM) sont très intégratrices : il faut donc des contrastes forts de chargeabilité pour être détectés. Les résultats obtenus suivant ces configurations sont peu contrastés et les mesures sont proches du bruit de fond. De plus on ne maîtrise pas la profondeur d'investigation dans ces 2 configurations d'acquisition. En revanche, elles sont rapides dans leur mise en œuvre, mesure et traitement. La méthode de

la tomographie (ou panneau électrique) permet de pallier le manque de résolution des méthodes gradient et MALM.

Sur les zones communes entre les différentes missions, on retrouve les mêmes anomalies de PP aussi bien en PP transitoire, qu'en PP spectrale. Ceci démontre que la méthode est répétitive, qu'elle répond de la même manière aussi bien en configuration gradient, MALM que tomographie (Figure 28 et Figure 29). Enfin contrairement aux analyses de gaz, les méthodes électriques et PP ne sont pas sensibles aux conditions climatiques.

La résistivité a permis de détecter la digue de séparation entre les 2 bassins 25 m plus à l'est que d'après les plans fournis par le propriétaire du site. Cette digue est résistante et des forages réalisés en septembre 2006 l'ont bien recoupé à la position fixée par la géophysique.

Les effets de chargeabilité et de phase les plus importants se situent dans le bassin 3 entre 0 et 4 m de profondeur, alors que ce bassin est moins pollué que le bassin 4. Au sein du bassin 4, les anomalies de PP sont ponctuelles. Les anomalies de chargeabilité et de phase du bassin 4 se situent bien aux mêmes positions quelque soit la méthode de mesure. Les plus importantes sont : points 110 à 140 sur PPS1 (est de F40), points 160 à 180 sur PPS2 (F1), points 210 à 230 sur PPS2, points 110 à 140 sur PPS3, points 170 à 200 sur PPS3 (10 m nord de F46).

Les 2 forages F1 et F2 (Figure 13) ont été proposés a posteriori après une première interprétation des données de la campagne d'avril 2006. Les analyses confirment bien de fortes concentrations de POC sur F1 (bassin 4) et de faibles concentrations sur F2. Notons que les POC ne sont pas concentrés en fond de bassin mais à des profondeurs entre 3 et 7 m ainsi que l'avaient montré les forages de 2003. Contrairement aux attentes, bien que plus denses que l'eau, les POC ne migrent pas vers le fond du bassin.

Constituants (mg/kg MS)	F1						
	1m20	2m40	3m60	4m80	6m	7m20	8m40
POC légers	16	2583	17375	299	76	5	197
POC lourds	295	497	18547	380	129	0	0
POC totaux	311	3080	35922	679	205	5	197

Constituants (mg/kg MS)	F2									
	1m20	2m40	3m60	4m80	6m	7m20	8m40	9m60	12m	13m20
POC légers	15	9	1	18	20	9	0	13	52	48
POC lourds	0	0	0	0	0	0	0	48	247	18
POC totaux	15	9	1	18	20	9	0	60	299	66

Tableau 8 : tableau des analyses des POC sur les 2 forages de contrôle F1 et F2

Il est à peu près certain que l'effet PP dans la zone non saturée (ZNS) du bassin 3 n'est pas lié aux POC car les forages F2 et F45 n'en ont pas détecté. Cet effet PP dans le bassin 3 (Figure 28b) s'aligne suivant une bande accolée à la digue de séparation. On peut envisager que la chaux est mélangée sur ce secteur à un produit qui crée cet effet PP.

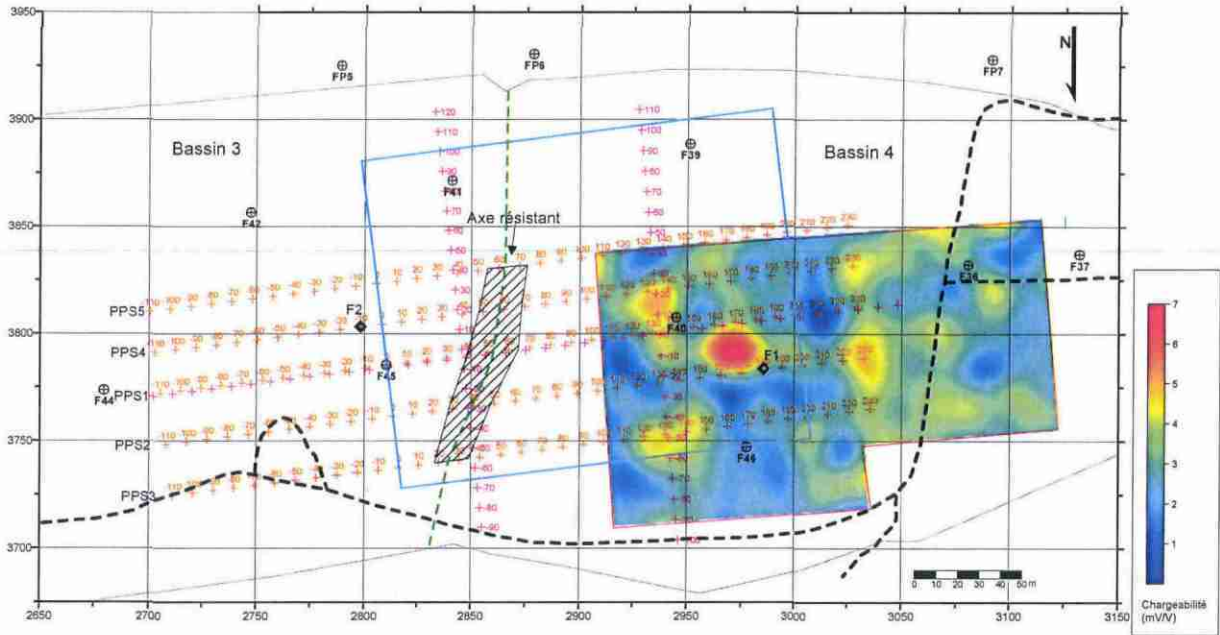
Suite à ces résultats, et face à l'impossibilité d'expliquer l'anomalie de PP du bassin 3, de nouvelles analyses ont été réalisées sur 3 échantillons du nouveau forage F2. Comme l'étude bibliographique a montré que l'effet PP peut également être dû à des particules métalliques (voir chapitre 2.3.3), certains éléments métalliques ont été analysés (Tableau 9).

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Profondeur (m)	3.5	6	9.5
Matière sèche (%)	79.0	50.1	54.5
Matière organique suivant perte au feu (%)	16	16	0.7
Métaux			
As (mg/kg ms)	14		
Ba (mg/kg ms)	160	8	6
Be (mg/kg ms)	2	1	
Cr (mg/kg ms)	20	5	13
Co (mg/kg ms)	11		
Cu (mg/kg ms)	29	10	6
Hg (mg/kg ms)	0.18	0.3	0.06
Pb (mg/kg ms)	19		
Ni (mg/kg ms)	24	7	5
V (mg/kg ms)	43	4	4
Zn (mg/kg ms)	47	43	43
Phénol (mg/kg ms)		6.9	
Tetrachloroéthylène (mg/kg ms)	8.3		

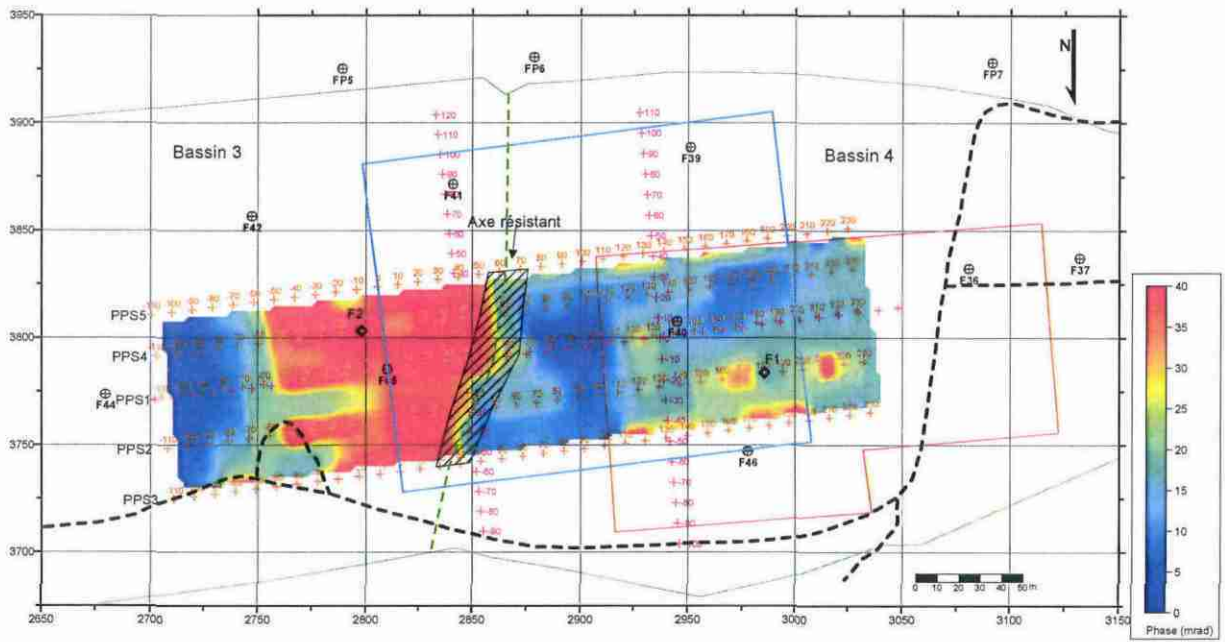
Tableau 9 : Analyses des métaux obtenues sur des échantillons du forage F2

L'échantillon 1 provient des remblais déposés à la surface des bassins qui sont constitués de terre végétale. D'après le propriétaire du site, une partie des remblais est composée de terre végétale mélangée à des mâchefers. Or on sait que les mâchefers présentent un fort effet PP. Comme les remblais ont été déposés par camions suivant un planning organisé, il est tout à fait vraisemblable que la bande de terrain parallèle à la digue présentant une anomalie de PP dans le bassin 3 corresponde à des dépôts dont la composition est plus importante en mâchefers.

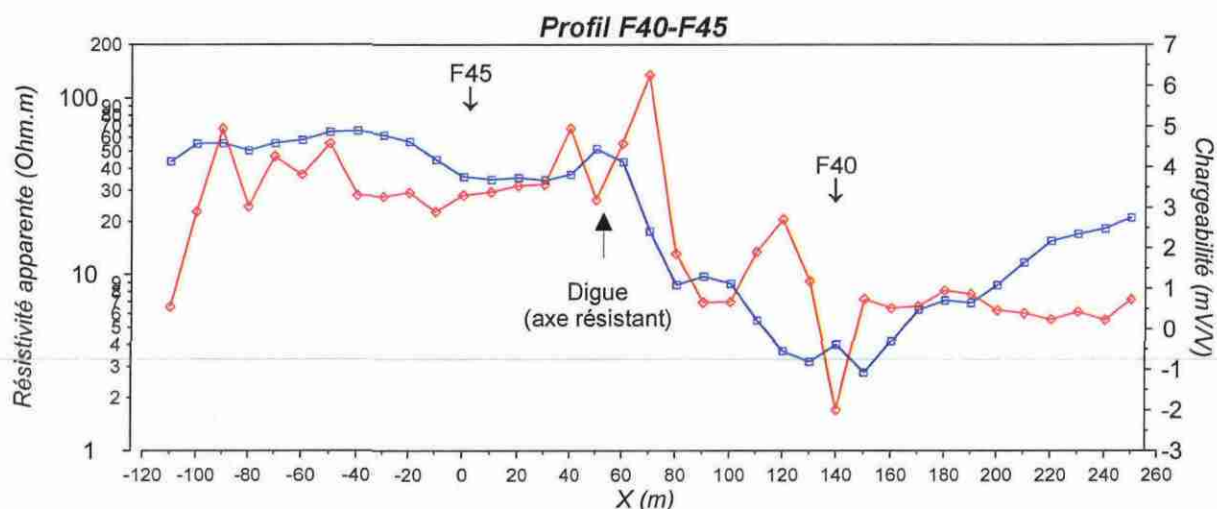
On sait aussi que les mâchefers et autres produits d'incinération contiennent des oxydes de fer magnétiques. Ceci explique vraisemblablement l'instabilité magnétique et les fortes anomalies au cours de la première campagne de terrain de 2003.



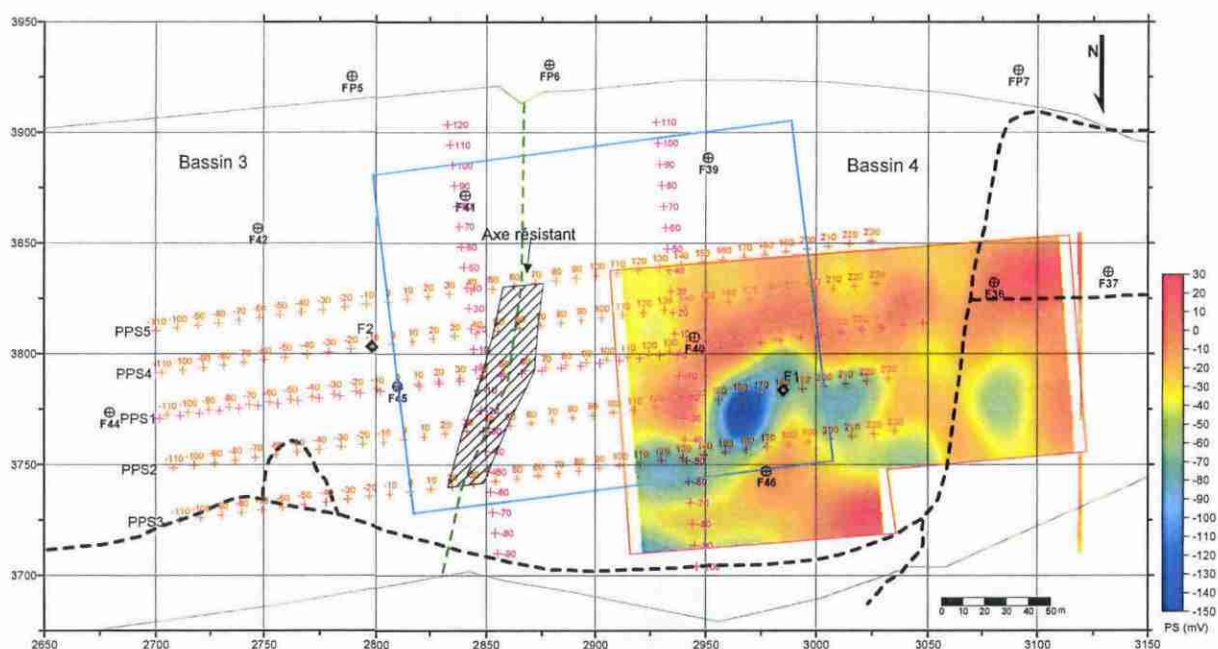
a)



b)



c)



d)

Figure 28 : a) Carte de chargeabilité obtenue en mode gradient, b) Carte de phase obtenue en combinant les tomographies PPS (profondeur 3.5 m), c) graphique de MALM (PPT) obtenu le long du profil PPS1, d) carte de potentiel spontané.

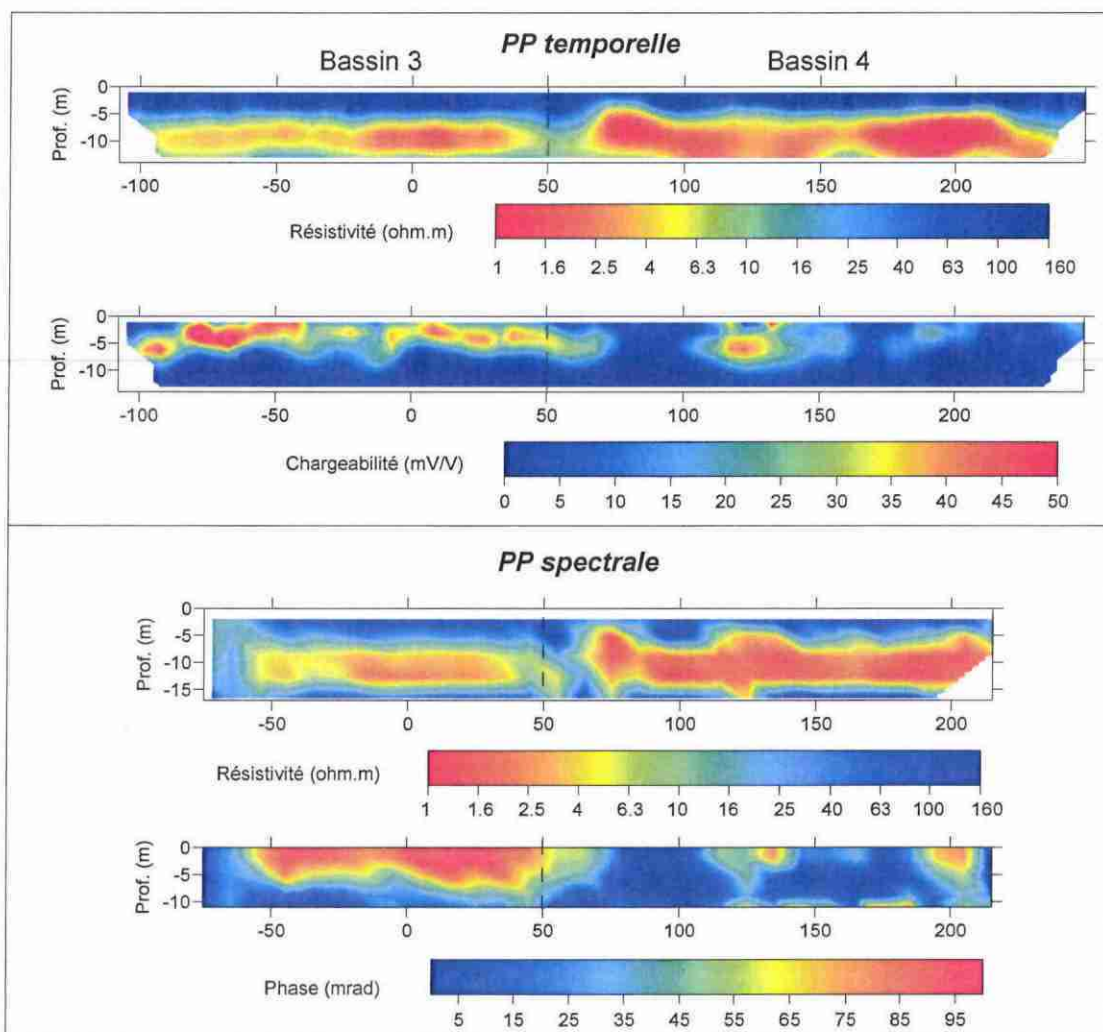


Figure 29 : Comparaison entre la PP transitoire (en haut) et la PP spectrale (en bas) sur le profil PPS1, réalisées en mode dipôle-dipôle.

5.2.3. Etude de la pollution par potentiel spontané

La carte de potentiel spontané (Figure 28d) montre des anomalies de PS fortement négatives (< -100 mV) à proximité des forages F1 et F46. Ce sont probablement des indicateurs d'une activité de dégradation. Comme ces anomalies de PS sont assez étalées, on peut supposer qu'elles sont dues à des effets profonds (non superficiels). Comme le contenu des bassins est homogène, la seule origine de telles variations de PS ne peut être que la présence des POCs. Comme les anomalies de PP, les principales anomalies de PS sont situées dans le triangle formé par les forages F1, F40 et F46 où l'on trouve les plus fortes concentrations de POC.

6. Guide méthodologique et recommandations

6.1. ANALYSES DE GAZ DE SOL

Les analyses de gaz Ecoprobe sont répétables et la teneur mesurée sur le capteur PID est très proche de l'analyse obtenue sur un CPG de terrain. La limite de détection est de l'ordre de 0.1 ppm. Mais il faut prendre quelques précautions de mesure sur le terrain :

- température de sol doit être assez élevée (seuil non connu). Il ne faut pas analyser quand le sol est gelé.
- teneur en eau du sol faible (seuil non connu). Il ne faut pas analyser après de fortes pluies.

La maille de mesure doit être supérieure à 1 m et inférieure à 5 m si l'on veut interpoler des points d'une grille de mesure. En effet, il n'y a aucune corrélation entre les mesures situées à 5 m d'un point central. Si la maille de mesure est supérieure à 5 m, on ne peut pas interpoler les données afin de zoner les secteurs à forte teneur. La profondeur du trou où est réalisé le prélèvement de gaz doit être supérieur à 30 cm. 50 cm semble un bon compromis.

Actuellement, on ne sait pas relier l'analyse de gaz en surface à des concentrations des divers POC dans le milieu. La modélisation doit tenir compte de la perméabilité, la tortuosité aux gaz du milieu, la teneur en eau, la température de sol, la température d'ébullition des POC, et probablement de quantités d'autres paramètres auxquels on n'a pas accès en l'état. On remarque que les secteurs où les teneurs PID sont les plus fortes semblent décalés par rapport aux zones à fortes concentrations en POC d'après les analyses des forages.

6.2. METHODES GEOPHYSIQUES

Les mesures géophysiques réalisées dans le cadre des 3 opérations de terrain ne permettent pas d'élaborer un guide méthodologique car on ne peut pas conclure sur la fiabilité des méthodes qui ont été testées pour la détection des POC.

L'étude bibliographique a conclu que seules le potentiel spontané et la polarisation provoquée (résistivité et effet de chargeabilité ou de phase) sont susceptibles de détecter une pollution par POC.

La polarisation provoquée testée à plusieurs reprises sur le site pilote avec différentes configurations de mesure a révélé des niveaux de signal comparables pour chaque opération. Des anomalies de PP sont enregistrées dans les mêmes zones. Mais compte tenu de la faible densité de forage, on ne sait pas vraiment s'il y a coïncidence entre PP et teneur en POC. De plus le bassin 3 qui est moins pollué révèle un effet PP très élevé dont l'explication a été trouvée en fin de projet : la terre végétale et les remblais de surface sont mélangés avec des mâchefers qui présentent un fort effet PP et magnétique. Il n'est pas possible actuellement de faire la différence entre des effets PP de 2 origines différentes.

Néanmoins, il semble bien que les anomalies PP détectées sur le bassin 4 fortement pollué soient dues uniquement à des fortes concentrations de POC. La configuration de mesure (gradient, mise à la masse ou tomographie) est assez indifférente car on retrouve les anomalies de PP aux mêmes endroits. Mais la tomographie apporte des informations sur la profondeur des anomalies, ce qui est impossible à obtenir en gradient et mise à la masse. En contrepartie, ces deux dernières configurations sont nettement moins coûteuses à mettre en œuvre que la tomographie. La technique de mesure PP, quelque soit le mode de mesure,

semble également donner les mêmes résultats. La PP spectrale fournit des mesures plus riches d'informations, mais on ne sait pas encore comment les traiter. Contrairement à nos attentes, la forme des spectres de phase est invariante sur l'ensemble des bassins.

Comme les mesures géophysiques sont relativement intégratrices, la grille de mesure peut être plus large qu'en analyse de gaz. Une grille de 10 x 10 m en configuration gradient et mise à la masse semble satisfaisante. Les profils de tomographie PP ne doivent pas être espacés de plus de 20 m car la pollution sur le site pilote est relativement hétérogène.

Mais la question soulevée par la présence des mâchefers dans la terre végétale couvrant le bassin 3 nous amène à une recommandation fondamentale en géophysique de l'environnement : l'historique du site doit être fourni aussi complet et précis que possible au géophysicien afin qu'il prenne en compte l'ensemble des données pour son choix de méthodes et pour son interprétation. Dans le doute, il est donc préconisé de réaliser une carte de gradient vertical magnétique ou susceptibilité magnétique de surface afin de détecter la présence éventuelle de particules métalliques contenant généralement une petite proportion de matériaux magnétiques. Comme il est difficile au propriétaire d'un site contaminé de penser à tous les problèmes que son site peut occasionner sur les mesures géophysiques, *le géophysicien doit préparer un questionnaire type le plus exhaustif possible que le propriétaire devra remplir en présence du géophysicien.*

7. Conclusion

Le projet PHYPOC a montré que les analyses de gaz de sol avec l'Ecoprobe et les techniques géophysiques (polarisation provoquée) ont permis de détecter des pollutions par produits organochlorés situées à proximité de forages où des analyses ont démontré l'existence de fortes concentrations en DCE, TCE et PCE.

Mais il est encore trop ambitieux de conclure sur la qualité des différents outils testés car le site pilote où les mesures ont été faites est mal connu en dépit des nombreux forages et analyses. D'autre part il reste des points qui n'ont pas pu être résolus pendant ce projet. Ces points sont détaillés plus bas.

Les analyses de gaz Ecoprobe sont répétables et la teneur mesurée sur le capteur PID est très proche de l'analyse obtenue sur un CPG de terrain. La limite de détection est de l'ordre de 0.1 ppm. Mais il faut prendre quelques précautions de mesure sur le terrain :

- température de sol doit être assez élevée (seuil non connu). Il ne faut pas analyser quand le sol est gelé.
- teneur en eau du sol faible (seuil non connu). Il ne faut pas analyser après de fortes pluies.

Même sur un site présentant une pollution massive et relativement homogène comme c'est le cas dans notre étude, les variations de perméabilité du milieu sont suffisamment grandes pour que la maille de mesure ne dépasse pas 5 m. La maille de mesure doit être supérieure à 1 m et inférieure à 5 m si l'on veut interpoler des points d'une grille de mesure. En effet, il n'y a aucune corrélation entre les mesures situées à 5 m d'un point central. Si la maille de mesure est supérieure à 5 m, on ne peut pas interpoler les données afin de zoner les secteurs à forte teneur. La profondeur du trou où est réalisé le prélèvement de gaz doit être supérieure à 30 cm. 50 cm semble un bon compromis.

Actuellement, on ne sait pas relier l'analyse de gaz en surface à des concentrations des divers POC dans le milieu. La modélisation doit tenir compte de la perméabilité aux gaz du milieu, la teneur en eau, la température de sol, la température d'ébullition des POCs, et probablement de quantités d'autres paramètres auxquels on n'a pas accès en l'état. On remarque que les secteurs où les teneurs PID sont les plus fortes semblent décalés par rapport aux zones à fortes concentrations en POC d'après les analyses des forages.

Bien que les mesures de PP soient effectivement répétables quelque soit la configuration de mesure, les méthodes géophysiques apportent plus de questions que de réponses au problème de la détection des POC. Dans le bassin 4 (le plus pollué), on détecte des effets PP qui sont situés à proximité de forages où on a analysé de fortes concentrations en POC. Mais les forages de contrôle sont encore trop dispersés pour affirmer que les zones anomaliques PP correspondent bien à des fortes concentrations de POC. Le seul moyen de lever le doute serait de réaliser des forages suivant une grille de 20 x 20 m sur un secteur où une anomalie PP a été enregistrée.

Par ailleurs on enregistre un effet PP très important dans la zone non saturée du bassin 3 qui est le moins pollué. Cet effet n'est pas dû à la présence de POC car aucun forage dans ce secteur ne montre leur existence. Des analyses complémentaires des métaux sur 3 échantillons du bassin 3 ont montré l'existence de métaux en assez grande quantité dans les terrains de surface composés de terre végétale et de mâchefers. Or on sait ces mâchefers sont responsables de fortes anomalies de PP. De même, les mâchefers sont souvent magnétiques car la combustion de déchets transforme certains oxydes de fer en minéraux

magnétiques. Ceci peut expliquer les anomalies magnétiques enregistrées au cours de la première campagne de mesure.

La présence de ces cendres d'incinération et de mâchefers mélangés à la terre végétale était connue du propriétaire du site. Ce problème nous amène au constat suivant : comme la géophysique n'est pas univoque car plusieurs causes peuvent amener le même effet, la connaissance de l'historique d'un site pollué est fondamentale pour le géophysicien de l'environnement. Si des pollutions d'origines différentes (par exemple organochlorés et métaux) sont présentes sur un site, ceci n'interdit pas pour autant d'utiliser les méthodes géophysiques, mais le géophysicien devra en tenir compte dans le choix des méthodes et garder cette connaissance de l'historique en tête pour son interprétation.

Aussi, devant le nombre d'erreurs possibles d'interprétation de géophysique environnementale dues à une méconnaissance du site d'étude, il est nécessaire de constituer un questionnaire sur l'historique d'un site spécifiquement adapté au problème géophysique. La définition d'un tel questionnaire peut faire l'objet d'un nouveau projet qui devra regrouper plusieurs prestataires et chercheurs en géophysique environnementale et des détenteurs de sites contaminés.

Le projet PHYPOC a apporté de nouvelles données à une question qui est encore loin d'être tranchée. Comme l'étude bibliographique l'a démontré, la détection des POC par géophysique et analyse de gaz est encore dans une phase de recherche fondamentale et peu d'études ont été publiées. Comme cela fut le cas pendant des années avec les hydrocarbures fortement dégradés (qui sont conducteurs et non résistants comme d'anciennes publications l'annonçaient), il est possible que nos concepts de base soient erronés. Notre interprétation sera peut être entièrement revue après de futurs travaux engagés au BRGM ou dans d'autres laboratoires. Ce sujet de recherche n'est donc pas clos.

8. Bibliographie

- Ajo-Franklin J. B., Geller J.T., Harris J. M., 2006, A survey of the geophysical properties of chlorinated DNAPLs, *J. Applied Geophys*, 59 (2006) 177– 189.
- Alexander, A.G.; Zettwoch, D.D.; Unthank, M.D., and Burns, R.B. , 1992, Contamination of Soil, Soil Gas, and Ground Water by Hydrocarbon Compounds Near Greear, Morgan County, Kentucky. USGS Water-Resources Investigations Report 92-4138, 1992. 37p.
- Brewster,M.L., Annan,A.P., Greenhouse,J.P., Kueper,B.H., Olhoeft,G.R., Redman,J.D., Sander,K.A. (1995) Observed migration of a controlled DNAPL release by geophysical methods: *Ground Water*, 33, 6, 977-987,
- Chamberlain S. et M.C. Neighbors (2000) – Characterization of DNAPLS at the Cape Canaveral interagency project. Proceedings du Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems (SAGEEP). Artinghton.
- Cohen R. M., Mercer J. W., et Matthews J. (1993) DNAPL Site Evaluation, Eds. C. K SMOLEY, 369 pp.
- Crockett, E.L.; Taddeo, A.R. , 1988, A Technical Evaluation of Soil Gas Analysis For Use At A Hazardous Waste Site in: Proceedings of the Second National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods. Volume II. National Water Well Association, Dublin, Ohio, p 1061-1070
- Daily, A.L. Ramirez , R. Johnson (1998) – Electrical impedance tomography of a perchloroethylene release. *J. Eng. Env. Geophysics*. Vol.2, 189-201
- Diem, D.A.; Ross, B.E.; Kerfoot, H.B. , 1988, Field Evaluation of a Soil-Gas Analysis Method for Detection of Subsurface Diesel Fuel Contamination. in Proceedings of the Second National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods. Volume II. National Water Well Association, Dublin, Ohio, 1015-1031
- Evans, O.D.; Thompson, G.M. , 1986, Field and Interpretation Techniques for Delineating Subsurface Petroleum Hydrocarbon Spills Using Soil Gas Analysis. In : Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration. Houston Texas. November 12-14,. National Water Well Association, Dublin, OH. 444-455.

- Fiore R.M. (1999) 3D numerical forward modeling of complex resistivity field data, PhD thesis Colorado School of Mines , Golden, United States (USA)
- Gourry J.C. et Mathieu F. (2004) Reconnaissance géophysique des produits organochlorés dans des bassins de décantation, Bibliographie et étude préliminaire, BRGM/RC- 53937 FR, 66 p, 16 ill, 1 ann.
- Hirata, R.C. and Cleary, R.W. ,1991, The Use of Soil-Gas Sampling in The Study of Groundwater Pollution by Volatile Solvents (VOC): The Example of the Porto Feliz (San Paulo, Brazil) Case. Water Science and Technology WSTED4, 24(11), 127-138
- ITRC - Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (2000) – Dense non-aqueous Phase Liquids (DNAPLs) : review of emerging characterization and remediation technologies . <http://www.epa.gov/tio/download/misc/dnapl.pdf>
- Jones D.P. (1998) Investigation of clay-organic reactions using complex resistivity, PhD thesis Colorado School of Mines , Golden, United States (USA)
- Kerfoot, HB , 1987, Soil-gas measurement for detection of groundwater contamination by volatile organic compounds. Environ. Sci. Technol. 21(10), 1022-1024
- Lee, R.W. , 1991, Delineation of Ground water Contamination Using Soil-Gas Analysis Near Jackson, Tennessee. USGS Water-Resources Investigations Report 90-4137, 9p.
- Marrin, D.L. , 1987, Soil Gas Analysis of Methane and Carbon Dioxide: Delineating and Monitoring Petroleum Hydrocarbons. In: Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water-Prevention, Detection and Restoration. National Water Well Association, Dublin OH. 357-367.
- Marrin, D.L.; Thompson, G.M. , 1987, Gaseous Behavior of TCE Overlying a Contaminated Aquifer. Ground Water GRWAAP Vol. 25, No. 1, 21-27.
- Muraoka, K.; Hirata, T. , 1990, Basic Study on TCEs Behavior in Subsurface Environment. Water Science and Technology WSTED4 22(6), 79-86.
- Naudet V., Revil A., Bottero J.-Y., Begassat P., 2003, Relationship between self-Potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. Geophys. Res. Lett., 30(21), 2091, doi:10.1029/2003GL018096
- Newmark R., W.D. Daily, K.R. Kyle et A.L. Ramirez (1998) – Monitoring DNAPL pumping using integrated geophysical techniques. J. Eng. Env. Geophysics. Vol.3, 7-13

- Nyquist J.E., B.J. Carr et R.K. Davis (1999) – DC resistivity monitoring of Potassium Permanganate injected to oxidize TCE in situ. *J. Eng. Env. Geophysics*. Vol.4, 135-147
- Nyquist, J.E., Corry, C.E., 2002, Self-potential : The ugly duckling of environmental geophysics : The Leading Edge, may issue, 446-451.
- Olhoeft G.R. (1985) - Low frequency electrical properties, *Geophysics*, 50. 2492-2503
- Olhoeft G.R. (1992) Geophysical detection of Hydrocarbon and organic chemical contamination, in Bell R.S. ed, *Proceedings on Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems Society of Engineering and Mining Exploration Geophysics*.
- Ostendorf, D.W. ; DeGroot, D.J.; Pollock, S.J.; Long, L.J. , 1997, Aerobic degradation potential assessment from oxygen and carbon dioxide soil gas concentrations in roadside soil. *J. Environ. Qual.*, 26(2), 445-453.
- Roberts J.J. et D. Wildenschild (2002) – Electrical properties of sand-clay mixtures containing trichloroethylene and ethanol. *Proceedings du Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems (SAGEEP)*.
- Sadowski R. M. (1988) - Clay-organic interactions. Ph thesis Colorado School of Mines T 3551. 209 p
- Santamarina J.C. et Fam M. (1997) – Dielectric properties of soils mixed with organic and inorganic fluids (002 GHz to 1.3 GHz)., *J. Eng. Env. Geophysics*. Vol.2, 37-51.
- Sauk William A., Estella A. Atekwana, Mike S. Nash, 1998, High electrical conductivities associated with an LNAPL plume imaged by integrated geophysical techniques. *J. Environmental and Engineering Geophysics*, 2, 203-212.
- Sayles, G.D.; Leeson, A.; Trizinsky, M.A. and Rotstein, P. , 1997, Field test of nonfuel hydrocarbon bioventing in clayey-sand soil. *Bioremediation J.* 1(2), 123-133.
- Seigel H., Vanhala H. et Sheard N., 1997, Some case histories of source discrimination using time-domain spectral IP, *Geophysics*, vol. 62, N°5, 1394-1408.
- US-EPA (1991) Seminar publication ; site characterisation for subsurface remediation. Center for Environmental research information , Cincinnati OH.259 pp
- US-EPA (1997) Field Analytical and Site Characterization Technologies, Summary of Applications, EPA-542-R-97-011, November 1997
- US-EPA (1998) “ Site characterization Library, Volume 1, Release 2.0”, EPA 600-C-98-001

- US-EPA (1998) "Geophysical Techniques to Locate DNAPLs: Profiles of Federally Funded Projects", EPA 542-R-98-020, 26 pp
- US-EPA (2000) "Innovations In Site Characterization: Geophysical Investigation at Hazardous Waste Sites", EPA 542-R-00-003, 197 pp.
- Thompson M.D., S.F. Miller, W.A. Mandell, P.L. Wilkey et J.M. Cooper (2002) Monitoring in-situ cleanup using resistivity imaging. Proceedings du Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems (SAGEEP).
- Vanhala H , 1997, Mapping oil-contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method, Geophysical Prospecting, vol.45, no.2, pp.303-326
- Vichabian Y., Reppert P. et Morgan F.D. (1999) - Self potential mapping of contaminants. Proceedings of SAGEEP'1999. 657-662.
- Vichabian Y., F.D. Morgan (1999) Self potential monitoring of jet fuel air sparging, Proceedings of the symposium on the Application of geophysics to engineering and environmental problems, Eds Powers, Michael H; Cramer, Lynn; Bell, Ronald S, vol.1999, pp.549-553.
- Vinegar H.J. and M.H. Waxman , 1984, Induced polarization of shaly sands, Geophysics, vol.49, no.8, pp.1267-1287

Annexe 1

Analyses des eaux et des sols prélevés en forage

Détection des pollutions organochlorés par géophysique et analyse de gaz

	Forage	Constituants	Profondeur (m)	pH	Cl- (mg/kg)	Somme POC (mg/kg)	Somme POC légers (mg/kg)	Somme POC lourds (mg/kg)	
Bassin 4	F36	F36/1	1.5	9.3	271	550	365	185	
		F36/2	6	12.3	271	4353	2578	1775	
		F36/3	9	11.7	220	56	35	21	
	F37	F37/1	2	9.6		403	403	0	
		F37/2	3	12.3	402	1218	135	1083	
		F37/3	11	12.5	1354	8343	7359	984	
	F38	F37/4	12.5	11.9	211	237	116	121	
		F38/1	1	9.6		158	158	0	
		F38/2	2.5	12.8	153	623	510	113	
		F38/3	10.5	12.5	1967	18588	17392	1196	
	F39	F38/4	12.5	12.2	212	245	215	30	
		F39/1	2	9	23	116	116	0	
		F39/2	3	12.7	2705	85960	51866	34094	
		F39/3	10.5	12.5	6901	2457	887	1570	
	F40	F39/4	12	12.6	4132	4395	1523	2872	
		F40/1	2.5	9.7	43	115	115	0	
		F40/2	4.5	9.5	1047	23820	8367	15453	
		F40/3	5	12.6	3807	23304	8840	14464	
		F40/4	9.5	12.7	6983	7642	3985	3657	
	F46	F40/5	13.5	10.5	1779	509	195	314	
		F46/1	2	8.2	136	403	349	54	
		F46/2	4.5	12.6	1725	5975	3841	2134	
		F46/3	7.5	12.5	3166	183647	119415	64232	
	F1	F46/4	9.5	12.5	4307	249477	162974	86503	
		F1/1	1.2			311	16	295	
		F1/2	2.4			3080	2583	497	
		F1/3	3.6			35922	17375	18547	
		F1/4	4.8			679	299	380	
		F1/5	6			205	76	129	
		F1/6	7.2			5	5	0	
		F1/7	8.4			197	197	0	
	Bassin 3	F41	F41/1	2.5	8.2	26	178	178	0
			F41/2	4	12.7	1632	45	45	0
			F41/3	8	12.5	3643	262	59	203
			F41/4	9.5	12.7	3935	384	32	352
		F42	F42/1	2.5	9.2		343	343	0
F42/2			3.5	12.6	231	41	41	0	
F42/3			10	12.7	967	116	34	82	
F42/4			12	12.7	1079	1059	656	403	
F43		F43/1	2	7.6	175	176	176	0	
		F43/2	3	12.8	58	0	0	0	
		F43/3	8.5	12.7	192	0	0	0	
		F43/4	9.75	12.6	212	106	106	0	
F44		F44/1	2.5	7.5	133	73	73	0	
		F44/2	5.5	12.6	222	0	0	0	
		F44/3	7.5	12.7	717	522	198	324	
		F44/4	10.5	11.7	243	210	210	0	
		F44/5	13.5	11.4	120	0	0	0	
F45		F45/1	2	7.6	107	100	100	0	
		F45/2	5	12.7	669	0	0	0	
		F45/3	10.5	12.7	1124	2445	2202	243	
		F45/4	12.5	12.7	336	42	42	0	
F2		F2/1	1.2			15	15	0	
		F2/2	2.4			9	9	0	
		F2/3	3.6			1	1	0	
		F2/4	4.8			18	18	0	
		F2/5	6			20	20	0	
		F2/6	7.2			9	9	0	
		F2/7	8.4			0	0	0	
		F2/8	9.6			60	13	48	
		F2/9	12			299	52	247	
		F2/10	13.2			66	48	18	
Hors bassin		FP5	FP5/1	3	7.3	312	729	729	0
			FP5/2	4.0	7.6	193	0	0	0
			FP5/3	4.75	7.9	264	244	225	19
			FP5/4	9.5	7.9	888	118	118	0
			FP5/5	19.5	6.9	2772	132	132	0
	FP6	FP6/1	3.25	6.9	370	583	583	0	
		FP6/2	4.25	6.9	229	280	280	0	
		FP6/3	5	6.8	501	448	448	0	
		FP6/4	11	7.1	1637	174	174	0	
		FP6/5	23	7.6	2510	194	194	0	
	FP7	FP7/1	3.2	6.7	365	1415	510	905	
		FP7/2	6	6.7	89	1121	1121	0	
		FP7/3	9.75	6.9	715	199	199	0	
		FP7/4	21	7.5	446	159	159	0	

Dé

Annexe 2

analyses de gaz

Campagne PHYPOC, février 2006

RESULTATS CO2

100	3154	2569	4318	2462	6625	1020	1545	4175	1729	11230	2127
80	962	7686	2376	445	616	574	659	664	699	734	715
60	6874	814	631	554	16739	6228	1732	4387	4540	699	686
40	9406	4106	1318	7898	2809	583	14428	2535	4096	11376	1552
20	7341	5382	756	21079	1751	4837	4319	4824	6783	4433	5155
0	13255	7176	7180	1017	1914	573	6765	9236	711	696	1922
-20	7187	3681	2352	793	749	558	1056	666	727	741	886
-40	5339	1601	7396	654	14296	1387	2593	787	679	742	2514
-60	4749	625	720	4012	1609	6704	6107	7252	707	689	5805
0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	

RESULTATS PID

100	2.0	0.1	0.2	0.8	0.6	0.1	0.0	0.4	3.5	30.3	7.4
80	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2
60	0.2	0.0	0.0	0.4	0.6	0.1	0.4	0.0	0.2	0.0	0.0
40	0.1	0.0	0.3	136.0	0.0	0.0	0.3	1.4	0.1	0.3	0.0
20	0.4	0.6	0.3	0.0	0.8	7.3	0.2	0.3	0.3	1.1	0.6
0	0.7	0.6	0.3	0.4	0.1	0.0	0.6	11.7	0.0	0.0	0.1
-20	0.1	0.5	0.6	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1
-40	0.2	0.1	0.4	0.3	4.1	0.5	1.4	0.2	0.0	0.1	0.5
-60	0.6	0.0	0.0	0.3	3.4	4.0	0.4	0.3	0.0	0.0	1.0
0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	

RESULTATS TOTAL PETROLEUM

100	0	0	0	0	485	0	0	0	0	406	41
80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	158	309	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0	79	68	0	0
20	0	432	0	0	0	0	0	0	0	8	44
0	884	1235	0	0	0	0	0	423	0	0	0
-20	0	624	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	301
-60	345	0	0	0	0	61	0	141	0	0	24
0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	

RESULTATS CH4

100	0	0	0	0	706	0	0	0	0	647	0
80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	89	634	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0	664	0	0	0
20	0	639	0	0	0	0	0	0	0	0	253
0	729	1347	0	0	0	0	0	466	0	0	0
-20	0	999	684	0	0	0	0	0	0	0	0
-40	0	0	653	0	0	0	0	0	0	0	338
-60	195	0	0	0	0	591	0	777	0	0	0
0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	

Résultats des analyses de gaz avec l'Ecoprobe. Les lignes et colonnes grisées correspondent respectivement aux abscisses et ordonnées de la grille locale de mesure (voir figure 1).

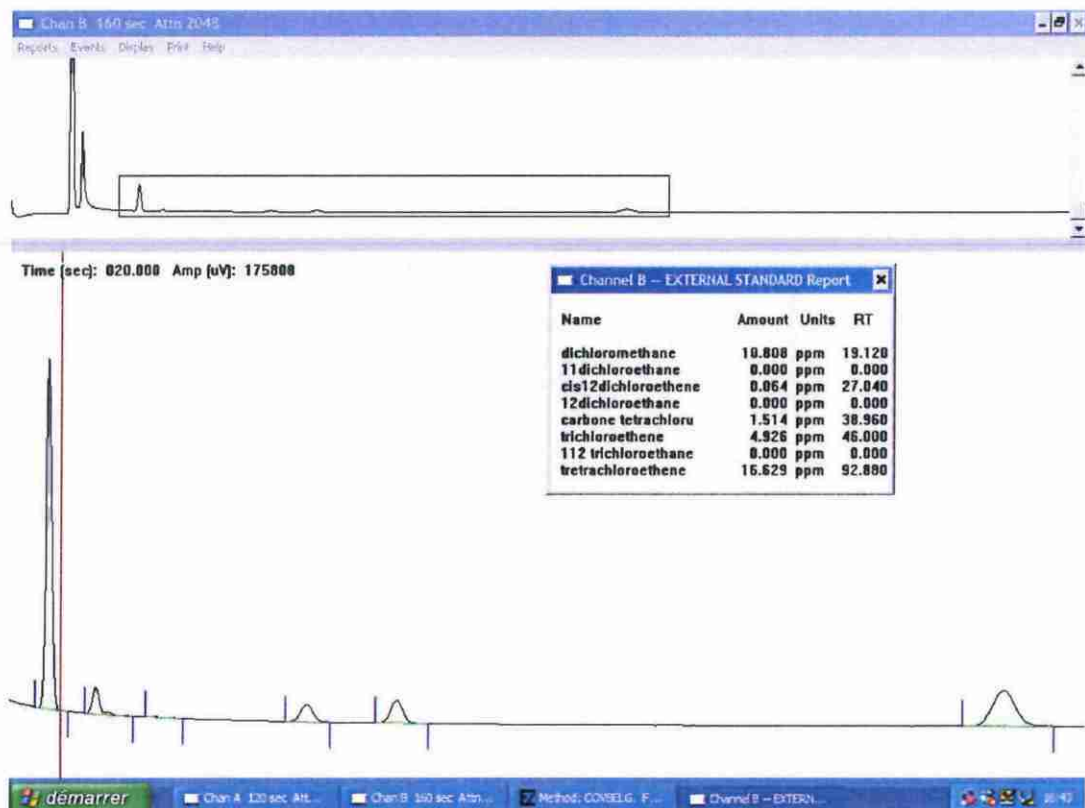
RESULTATS ECOPROBE SUR LES PIEZOS en ppm

Piezo	PID	CH4	TP	CO2
F40	80	0	0	520
F46	20	0	0	505
F39	10	0	0	700
F41	250	0	0	510
F45	2	0	0	1050
M8	0	0	200	580

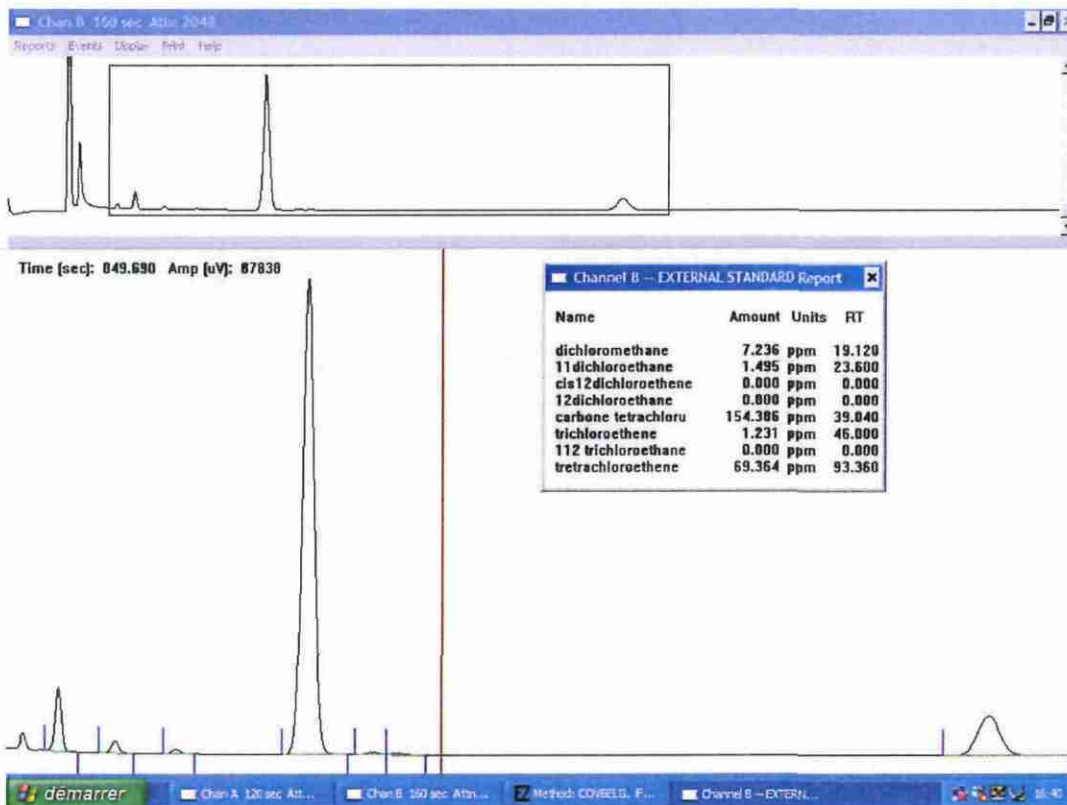
Résultats des analyses de gaz avec l'Ecoprobe obtenus en tête de forage.

Numero ech	X local	Y local	X Solvay	Y Solvay	1,2 dichloroéthane	carbone tetrachlorure	trichloroethene	tetrachloroethene	Dichlorométhane	1,1 Dichloroethane	cis 1,2 Dichloroethene
RT					33	39	46	93	19.4	23.7	27.2
1	200	-60	3008	3752	0	2.52	0	0.31	0.59	0	0
2	180	20	2979	3826	0	1.5	0.25	1.43	0.75	0.03	0
3	140	40	2939	3840	0	0.57	1.22	2.58	0.96	0.02	0.08
4	120	-40	2929	3762	0	0.22	0	0	0	0	0
5	100	-60	2912	3740	0	29.8	0.96	8.47	0.11	0.32	0
6	80	-40	2891	3757	0	0.27	0.21	0.82	0.05	0	0
7	80	-60	2893	3738	0	154	1.24	69.5	7.23	1.49	0
8	0	100	2798	3881	0	2.6	0.12	3.82	0	0	0
9	160	100	2951	3900	0	1.51	4.93	16.6	10.8	0	0.06
10	200	100	2989	3905	0	1.04	0.29	3.3	0.11	0	0
11	80	20	2884	3814	0	1.31	0.29	4	0	0	0
12	100	20	2903	3816	0	1.56	0.38	6.17	0	0	0.05
13	140	0	2943	3802	0	0.49	0.1	1.92	0	0	0
14	180	100	2970	3902	0.1	0.38	15.4	24.8	1.1	0	0.02
15	60	40	2862	3831	0	61.7	0.64	135.7	0.27	0.22	0

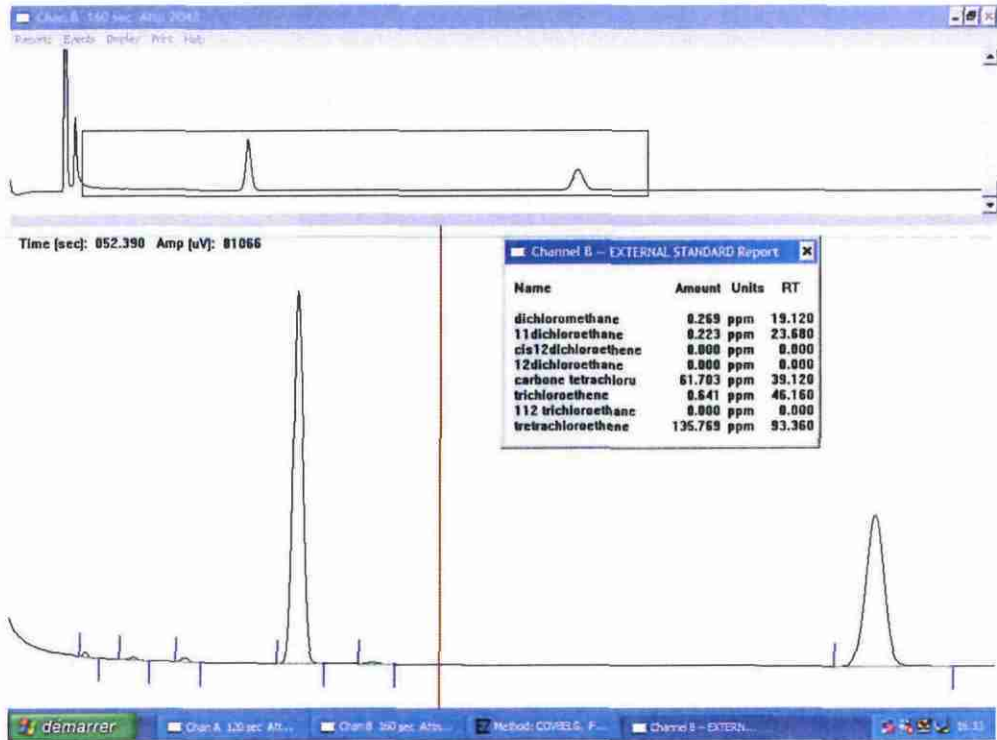
Analyses CPG obtenus sur les 15 points de contrôle.



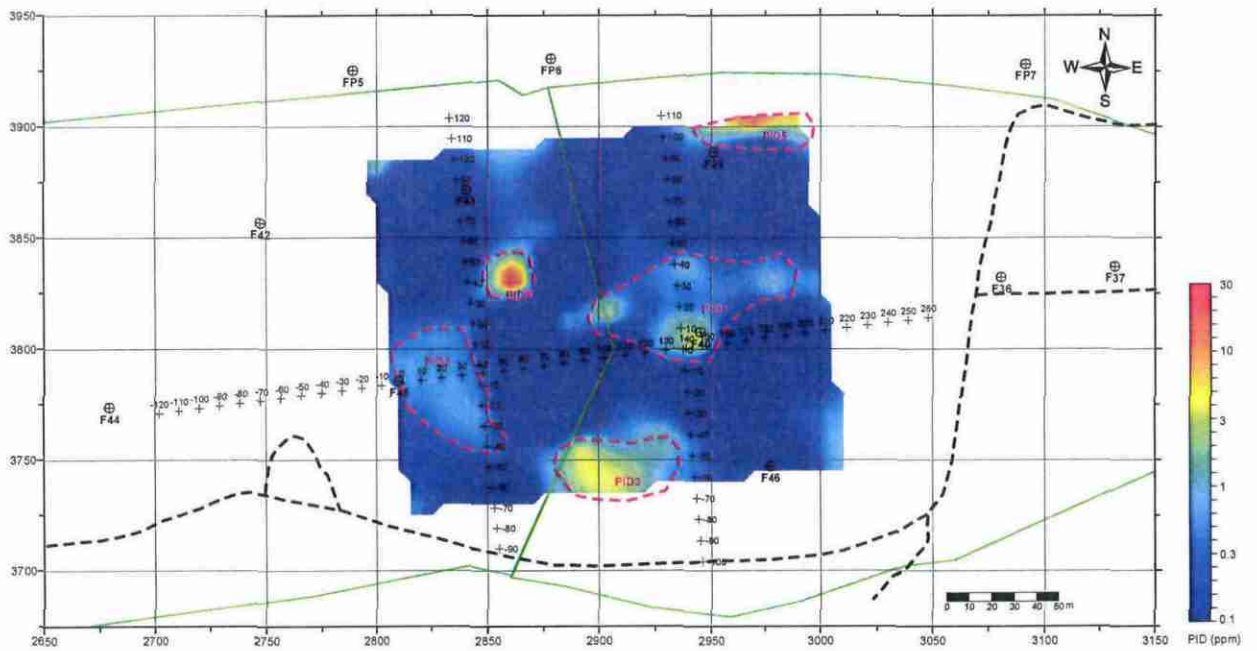
Chromatogramme CPG sur le point 9



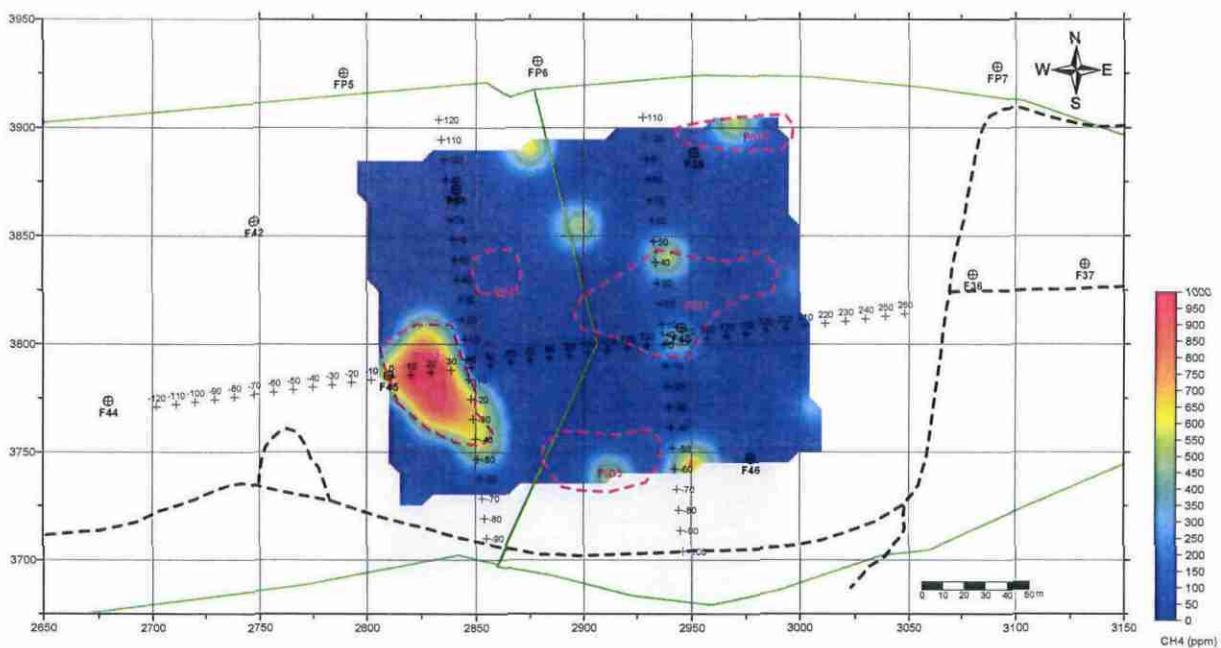
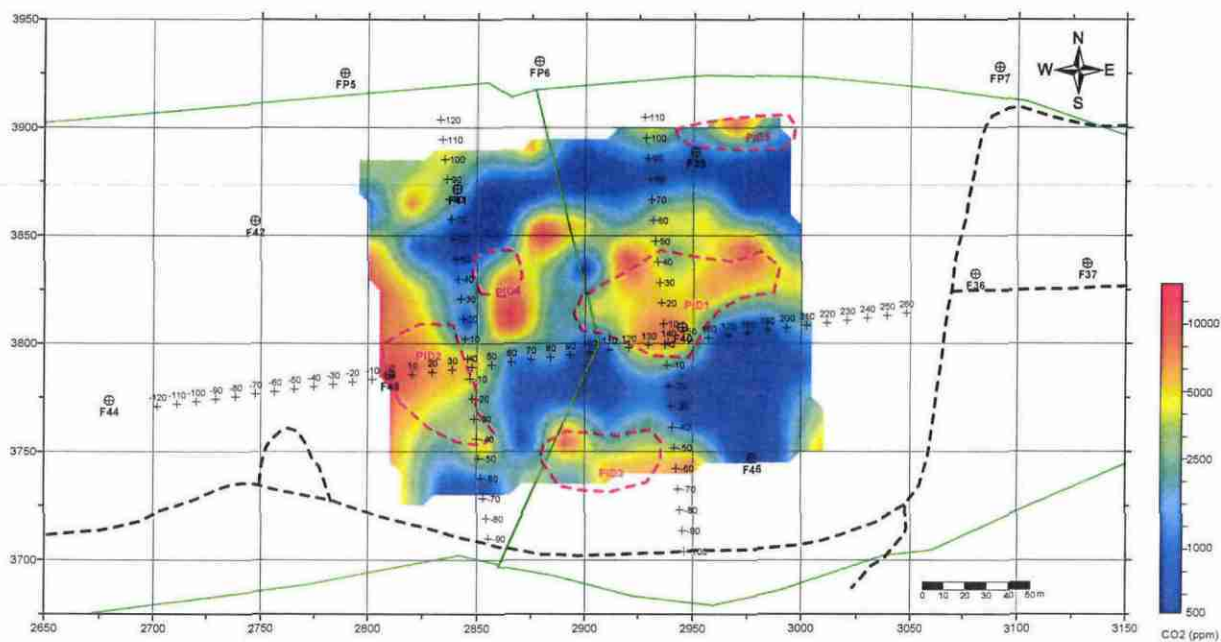
Chromatogramme CPG sur le point 7

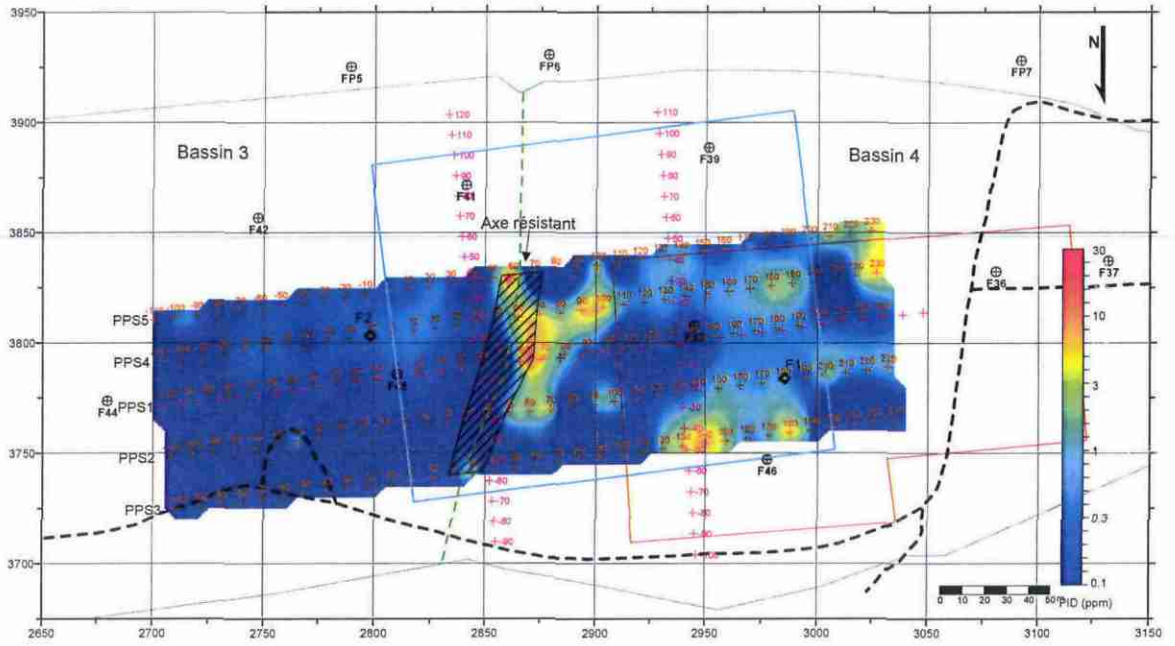


Chromatogramme CPG sur le point 15

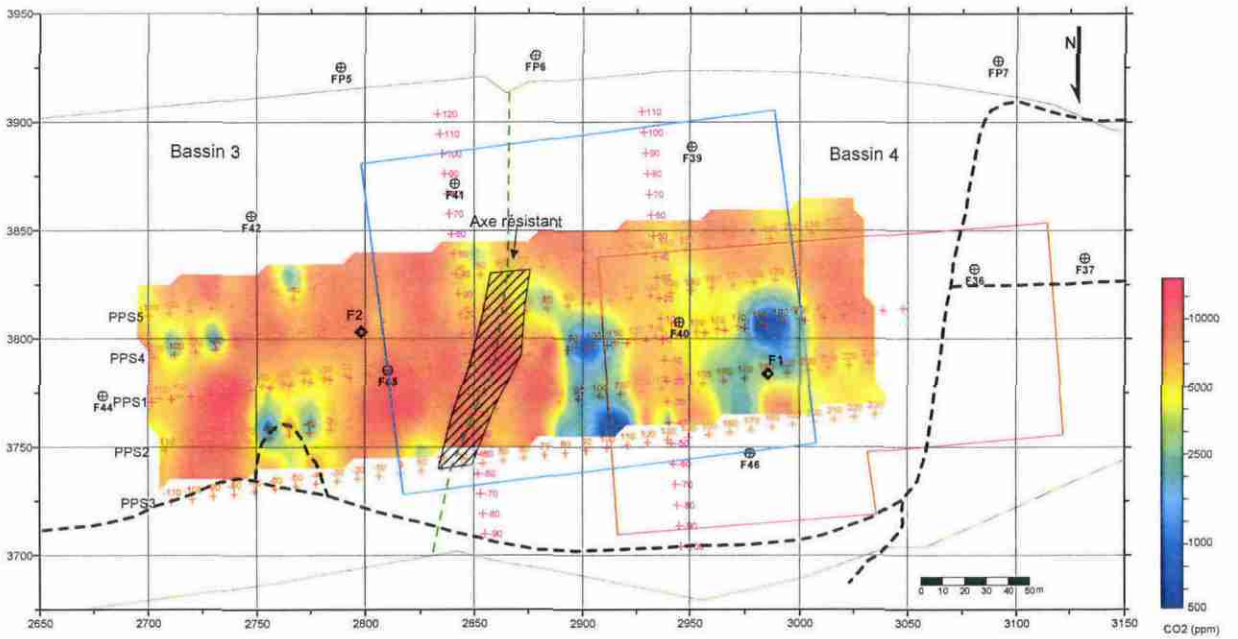


Carte de concentration en gaz – capteur PID (détecteur photo-ioniseur), campagne de février 2006





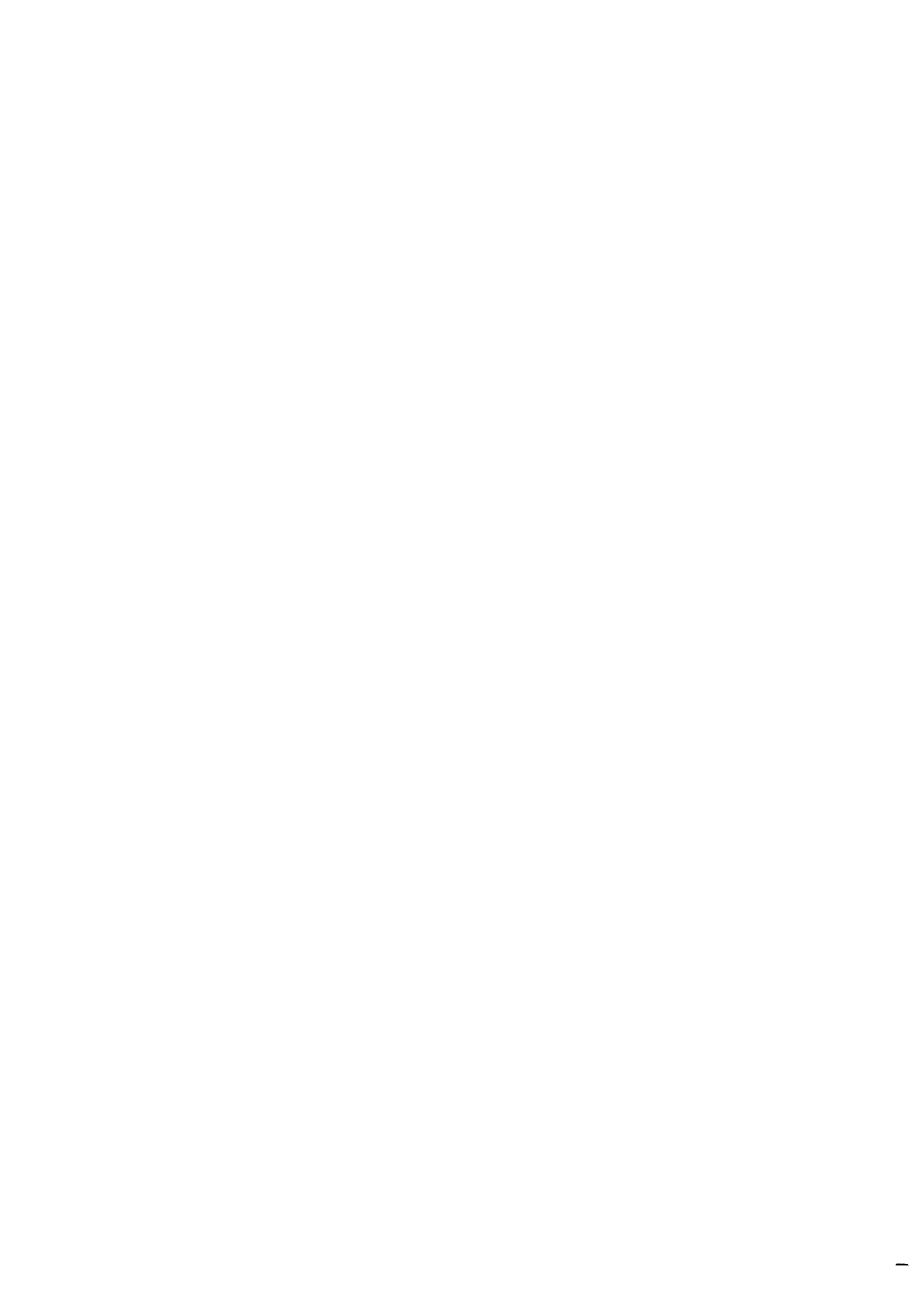
Carte de PID



Carte de CO2

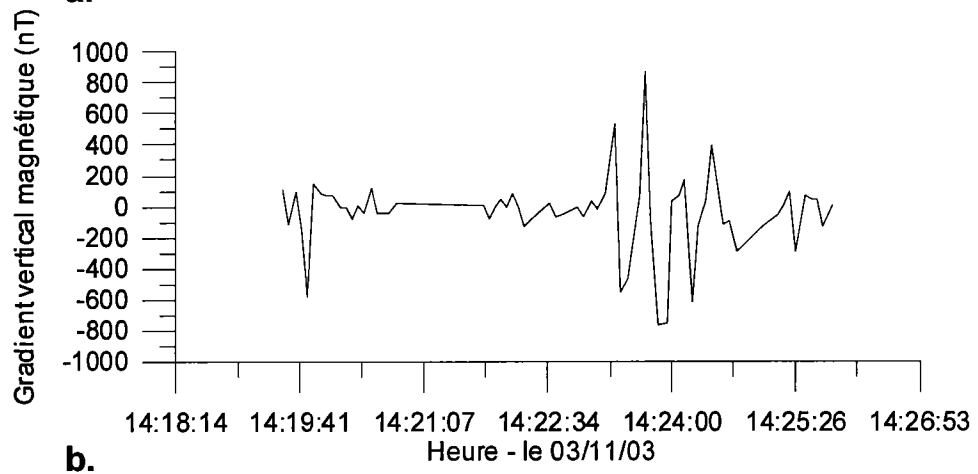
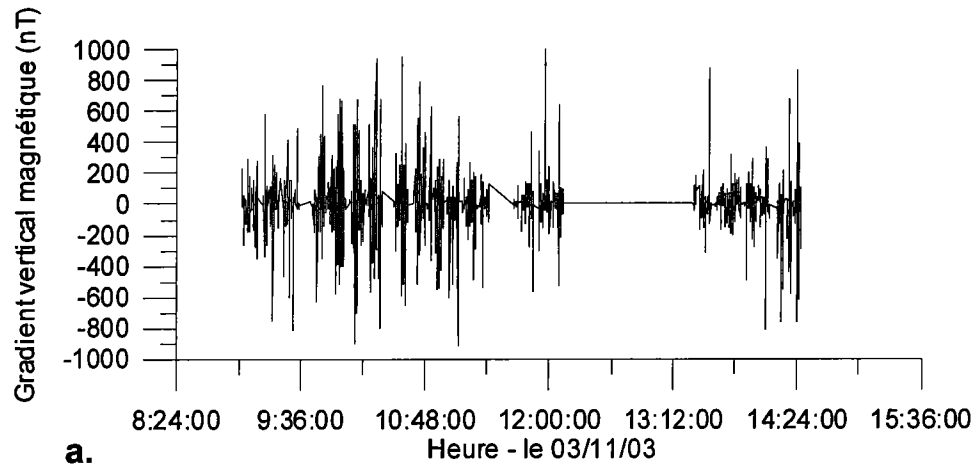
Annexe 3

Données géophysiques

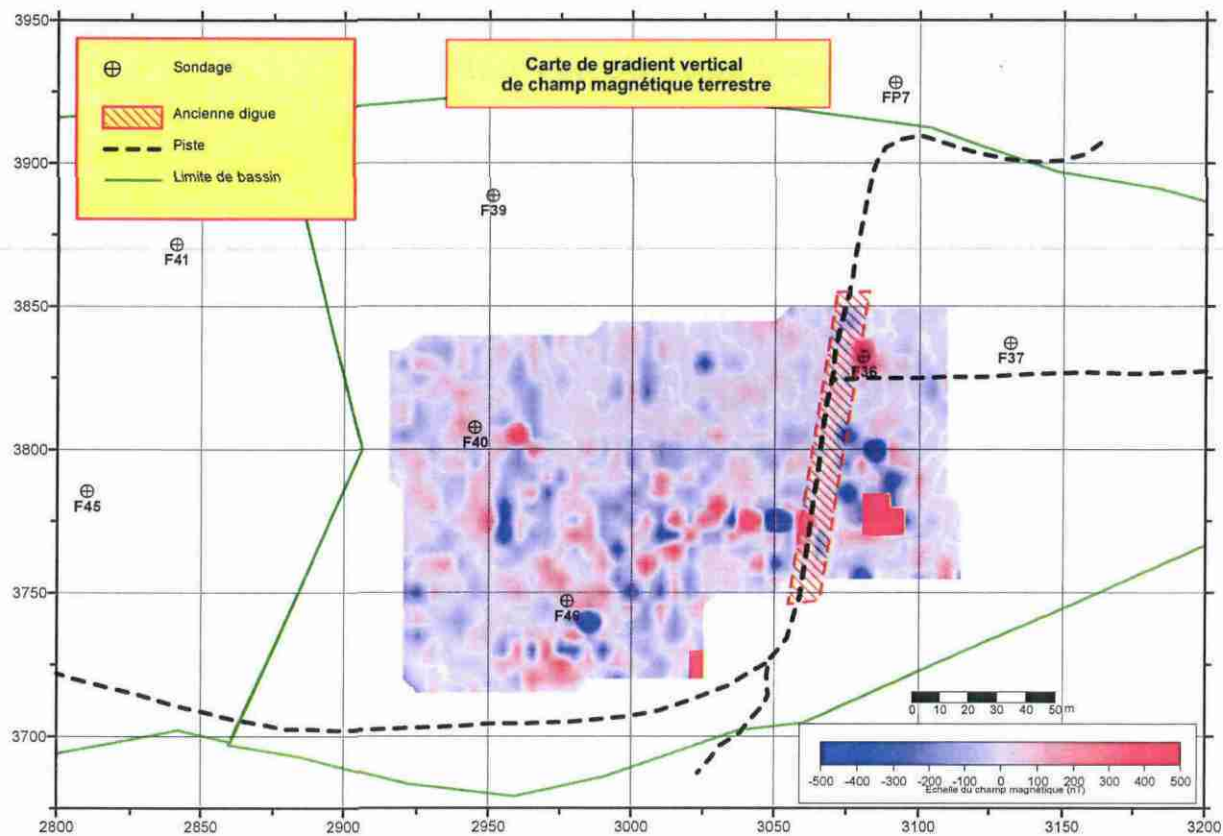


Campagne de novembre 2003

Mesures magnétiques

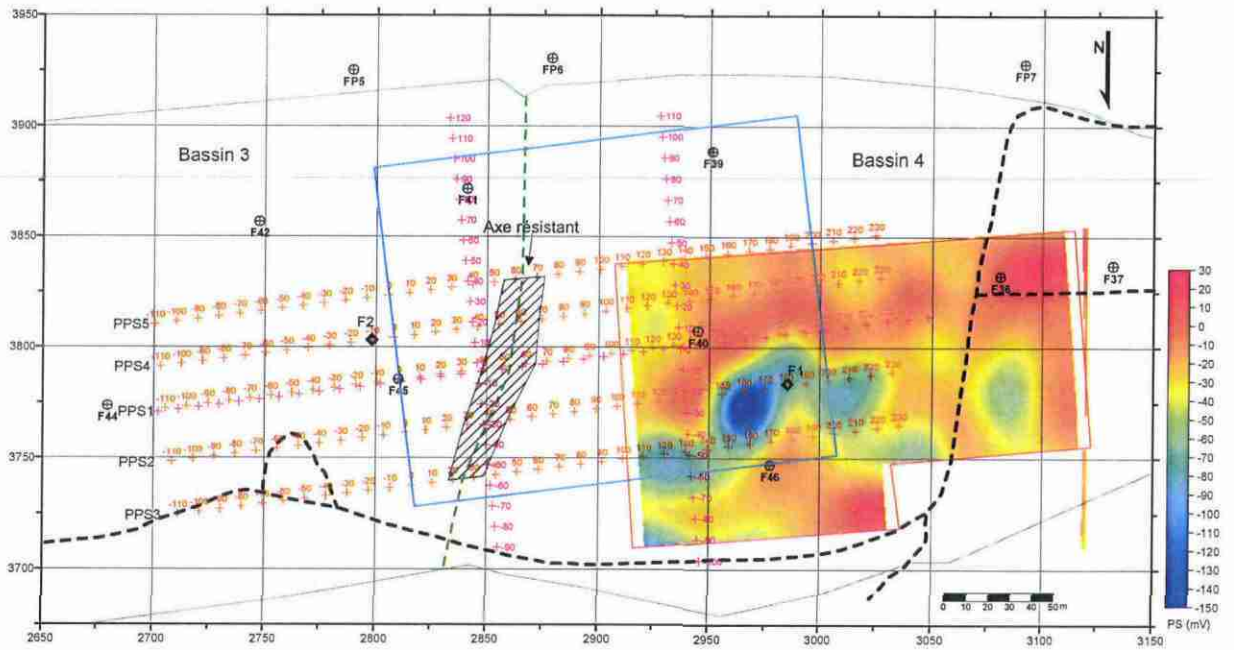


Gradient vertical du champ magnétique terrestre enregistré sur le secteur d'étude a) pendant toute la journée du 3 novembre 2003, b) pendant quelques minutes



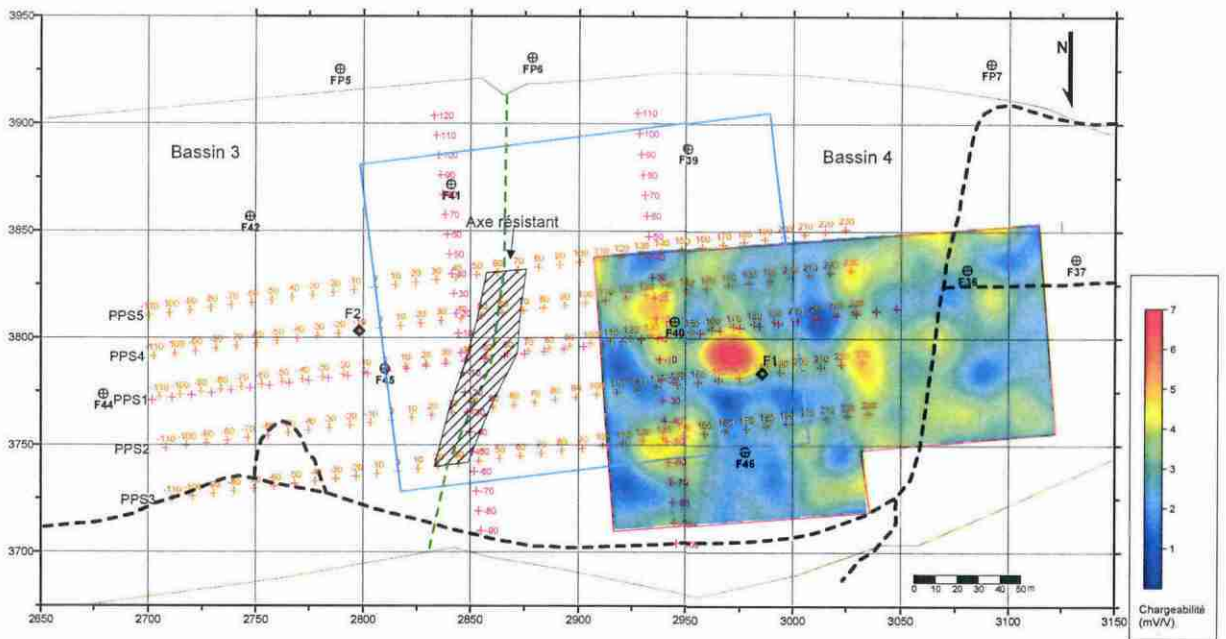
Carte du gradient du champ magnétique terrestre sur le secteur d'étude après interpolation des mesures par triangulation.

Potentiel spontané

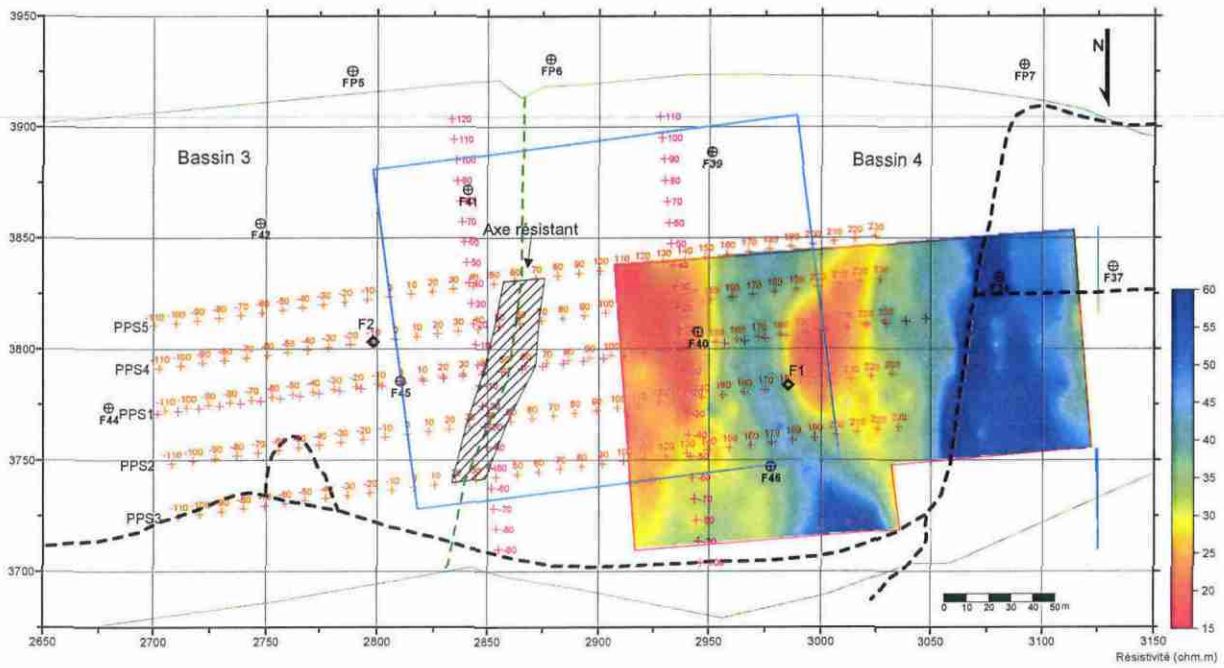


Carte de PS obtenue en novembre 2003

Méthodes électriques

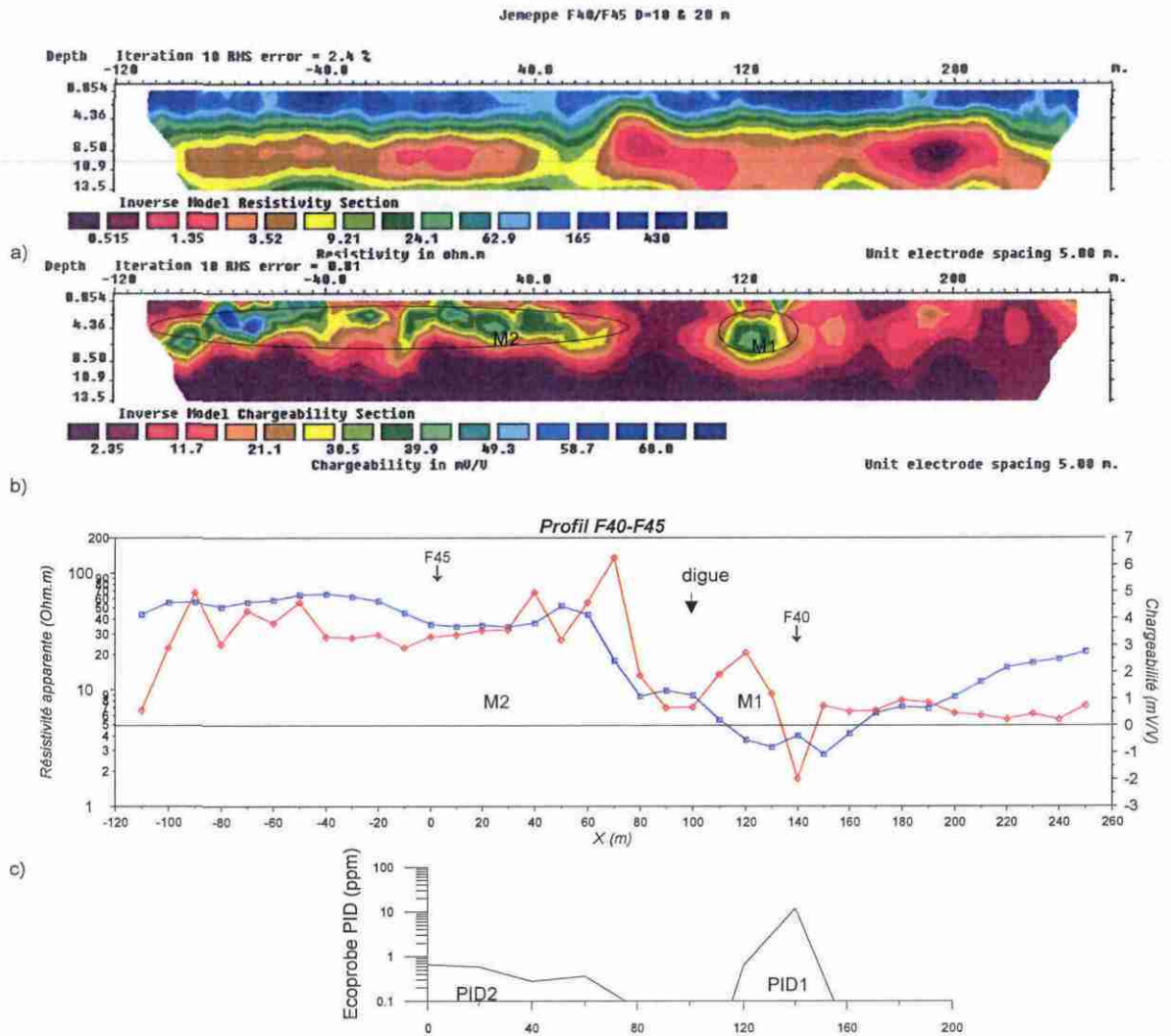


Carte de chargeabilité PP obtenue en novembre 2003

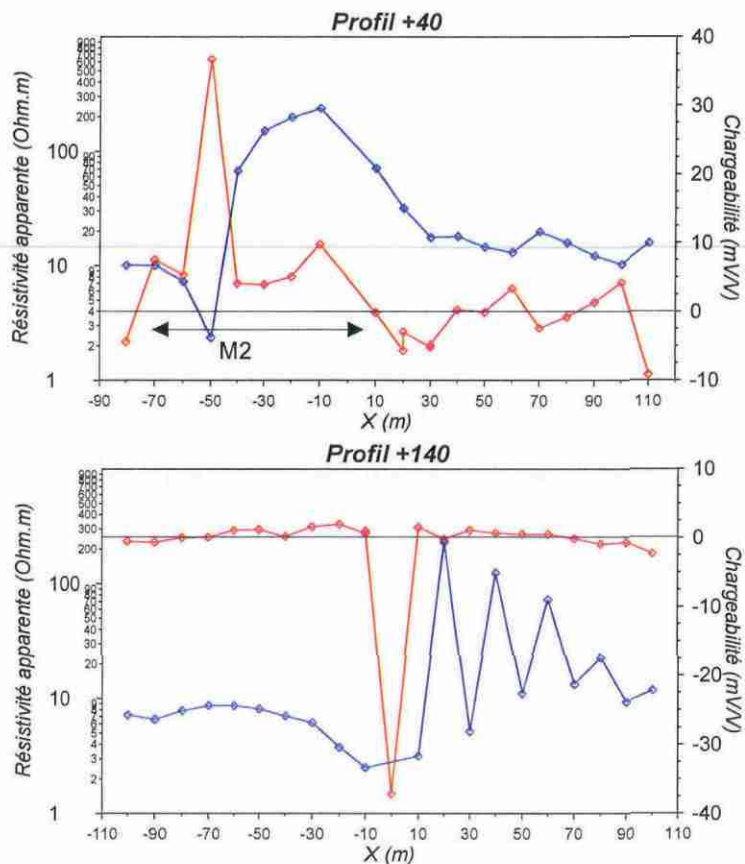


Carte de résistivité obtenue en novembre 2003

Campagne PHYPOC, février 2006

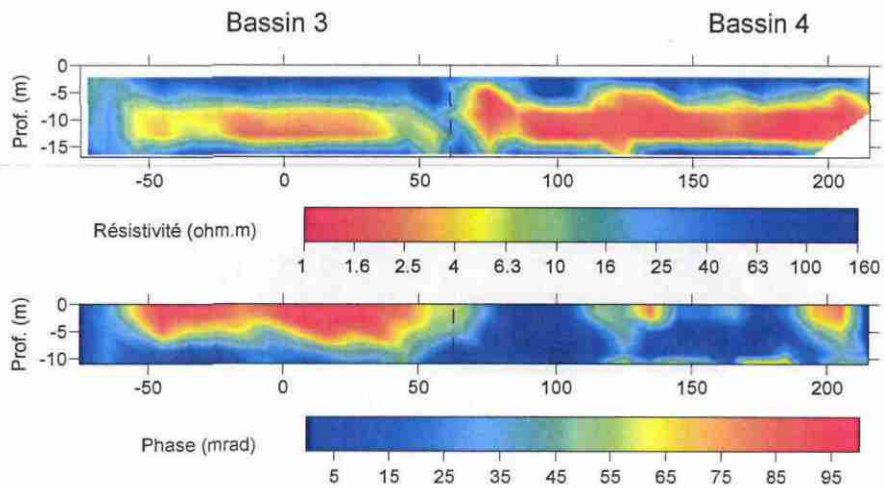


d) Profil F40-F45 : a) coupe de résistivité électrique, b) coupe de chargeabilité électrique, c) profil de résistivité (bleu) et de chargeabilité (rouge) en mode mise-à-la-masse, d) profil de PID.

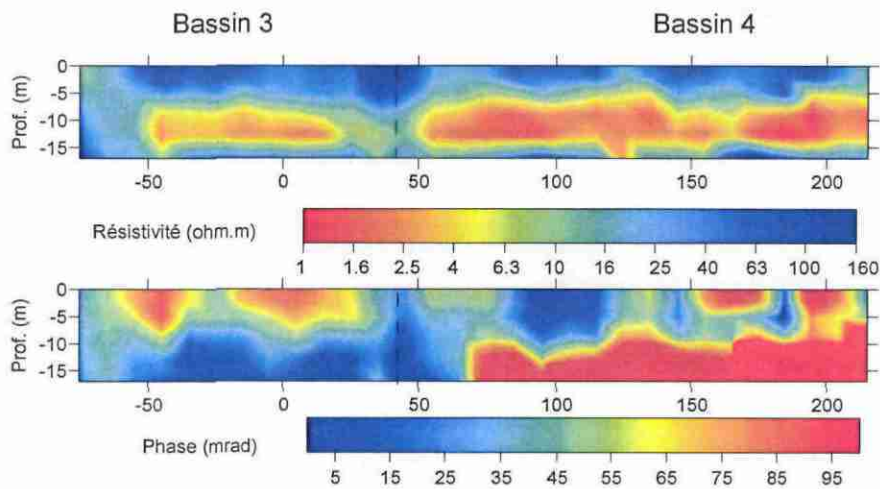


Profils de résistivité (bleu) et de chargeabilité électrique (rouge) en mode mise-à-la-masse sur les 2 profils transverses.

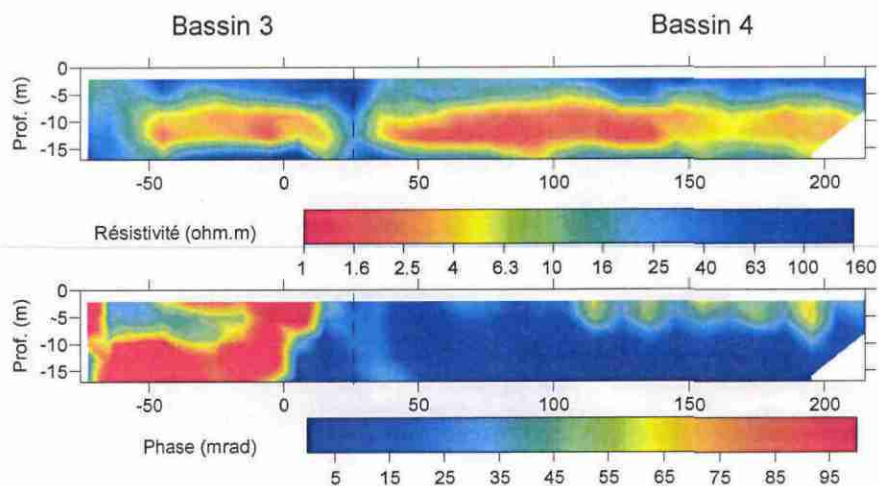
Campagne PHYPOC, avril 2006



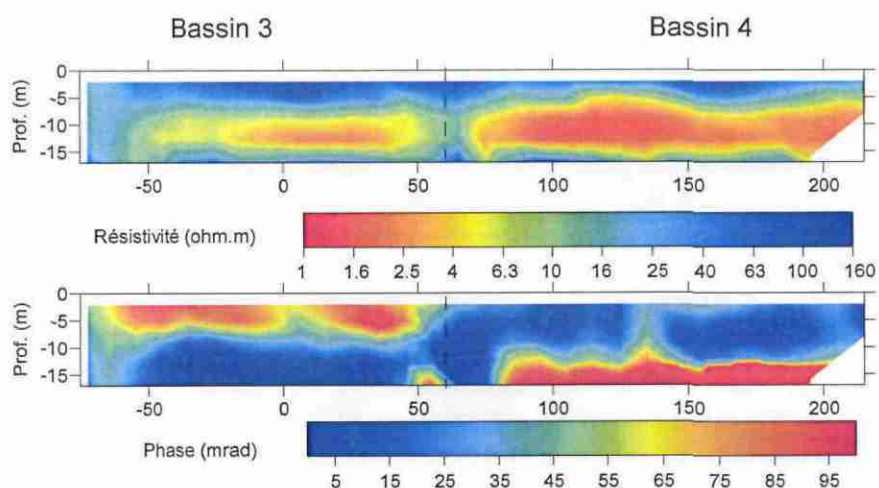
Tomographies de résistivité (en haut) et de phase (en bas) à 1 Hz sur PPS1 obtenues en avril 2006



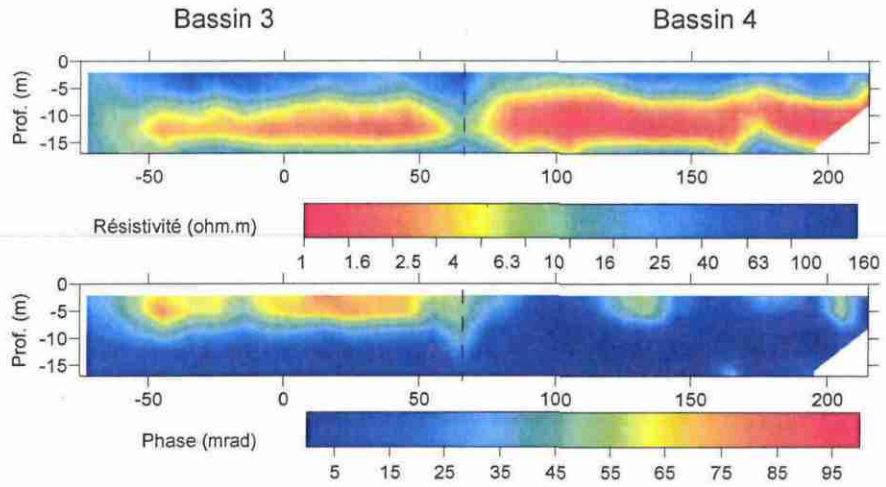
Tomographies de résistivité (en haut) et de phase (en bas) à 1 Hz sur PPS2 obtenues en avril 2006



Tomographies de résistivité (en haut) et de phase (en bas) à 1 Hz sur PPS3 obtenues en avril 2006



Tomographies de résistivité (en haut) et de phase (en bas) à 1 Hz sur PPS4 obtenues en avril 2006



Tomographies de résistivité (en haut) et de phase (en bas) à 1 Hz sur PPS5 obtenues en avril 2006



Centre scientifique et technique
Service Aménagement et Risques Naturels
3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34