

# **ISOBIOGAZ – Méthodes isotopiques de mesure des émissions diffuses de biogaz à travers les couvertures d'installations de stockage de déchets**

Rapport intermédiaire

**BRGM/RP-56672-FR**

Octobre 2008



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# ISOBIOGAZ – Méthodes isotopiques de mesure des émissions diffuses de biogaz à travers les couvertures d'installation de stockage de déchets

Rapport intermédiaire

BRGM/RP-56672-FR

Octobre 2008

Étude réalisée dans le cadre du projet  
de recherche, convention ADEME n° 0606C0063

G. Bellenfant, D. Widory

<p><b>Vérificateur :</b></p> <p>Nom : D. Guyonnet</p> <p>Date : 4/11/08</p> <p>Signature :</p> 
---

<p><b>Approbateur :</b></p> <p>Nom : H. Gaboriau</p> <p>Date : 4/11/08</p> <p>Signature :</p> 
---

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

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

**Mots clés** : Isotope, biogaz, méthane, installation de stockage de déchets, émissions diffuses, couverture

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

Bellenfant G., Widory D.- 2008 - ISOBIOGAZ – Méthodes isotopiques de mesure des émissions diffuses de biogaz à travers les couvertures d'installations de stockage de déchets, Rapport intermédiaire, BRGM/DR-56672 FR

## Synthèse

L'objectif du présent projet est de développer une méthode de mesure, basée sur la mesure isotopique, permettant de quantifier le biogaz diffusant à travers la couverture des Installations de Stockage de Déchets dangereux et non dangereux (ISDD et ISDND). En effet, les ISD sont responsables de 7 % des émissions rejetées dans l'atmosphère. Les composants principaux du biogaz sont le méthane (50-60 %) et le dioxyde de carbone (40-50 %). En plus de ces deux composants, le biogaz contient plus de 250 composés organiques et si ces composés traces représentent moins de 1 % du biogaz total, leur impact environnemental et sanitaire peut être significatif.

L'étude de l'état de l'art montre que les méthodes classiquement utilisées souffrent de la variabilité spatiale des émissions. La méthode isotopique peut servir à mesurer les flux de biogaz en s'affranchissant de certaines limitations relatives notamment au bruit de fond de la teneur en méthane.

Dans un premier temps, ce rapport introduit une bibliographie des isotopes en se focalisant sur les caractéristiques isotopiques du méthane et du dioxyde de carbone qu'ils soient atmosphériques ou issus de la fermentation des déchets. Ensuite, les émissions de biogaz issus des ISD sont décrites en détail, avec leur origine, les ordres de grandeur d'émissions, les micropolluants associés, l'oxydation, les méthodes de mesures des émissions et la modélisation du transport et de l'oxydation. Pour finir, un bilan à mi-parcours de la partie expérimentale du projet est présenté avec une description du matériel et de la méthodologie utilisés pour les analyses isotopiques, le mode de prélèvement des échantillons de gaz et le planning 2008 et 2009 des campagnes.

Ce projet accueille plusieurs acteurs :

- Le BRGM, porteur du projet, qui assure les campagnes de prélèvements de gaz, le développement de la méthode d'analyse isotopiques et la modélisation
- L'INERIS qui, en parallèle avec les campagnes du BRGM, mène des campagnes de mesure d'émissions diffuses par chambre à flux,
- L'ADEME qui cofinance le projet à 50 %,
- SITA, qui met à disposition ses sites et qui participe financièrement aux opérations de l'INERIS.



## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Bibliographie sur les isotopes</b> .....	<b>11</b>
2.1. GENERALITE SUR LES ISOTOPES EN ENVIRONNEMENT .....	11
2.1.1. Notation en $\delta$ .....	11
2.1.2. $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ dans l'eau.....	11
2.1.3. $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta\text{D}$ du $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ et CID (Carbone Inorganique Dissous) .....	12
2.1.4. Carbone 14.....	13
2.2. CARACTERISTIQUES ISOTOPIQUES DES GAZ D'ISD .....	14
2.3. CARACTERISTIQUES ISOTOPIQUES DU $\text{CO}_2$ ET $\text{CH}_4$ ATMOSPHERIQUE .....	21
2.3.1. Le dioxyde de carbone .....	21
2.3.2. Le méthane.....	26
<b>3. Emissions de biogaz sur les ISD</b> .....	<b>29</b>
3.1. ORIGINE DU BIOGAZ DES ISD.....	29
3.2. QUANTIFICATION DE LA PRODUCTION DE BIOGAZ .....	30
3.3. DESCRIPTION ET QUANTIFICATION DES MICROPOLLUANTS ASSOCIES AU BIOGAZ .....	31
3.4. EMISSIONS CANALISEES – EMISSIONS DIFFUSES.....	32
3.5. ATTENUATION DES FLUX DE METHANE PAR OXYDATION DANS LES COUVERTURES .....	39
3.5.1. Introduction.....	39
3.5.2. Paramètres qui contrôlent les émissions du biogaz et l'oxydation du méthane biogaz .....	42
a) Influence des précipitations et de la teneur en eau du sol .....	42
b) Influence de la température du sol .....	43
c) La porosité et la pénétration de l'oxygène.....	44
d) La matière organique la végétation et le pH.....	44
e) La pression atmosphérique .....	44
f) La vitesse du vent.....	45
g) La Diffusion à travers une membrane PEHD .....	45
h) Les facteurs inhibant l'oxydation du méthane .....	45
3.5.3. Exemple des barrières passives d'oxydation .....	46

3.6. METHODES DE MESURE DES EMISSIONS DIFFUSES.....	47
3.6.1. Chambres à flux.....	47
3.6.2. Télédétection optique.....	48
3.6.3. Méthode des traceurs.....	49
3.6.4. Méthode micrométéorologiques.....	50
3.6.5. Thermographie infrarouge.....	51
3.7. MODELISATION DU TRANSPORT ET DE L'OXYDATION DU CH <sub>4</sub> DANS LA COUVERTURE DES ISD.....	53
3.7.1. Le modèle micrométéorologique.....	53
3.7.2. Modèle de production de biogaz.....	54
<b>4. Avancement de la partie expérimentale.....</b>	<b>55</b>
4.1. RAPPEL DE LA METHODOLOGIE.....	55
4.1.1. Organigramme.....	55
4.1.2. Prélèvement des échantillons.....	56
4.2. CHOIX DU SITE.....	59
4.3. METHODE ANALYTIQUE.....	62
4.3.1. Prélèvements des échantillons.....	62
4.3.2. Analyse $\delta^{13}\text{C}$ du CO <sub>2</sub> .....	63
4.3.3. Analyse $\delta^{13}\text{C}$ & $\delta\text{D}$ du CH <sub>4</sub> .....	64
4.4. PLANNING 2008 ET 2009.....	65
4.4.1. Campagnes de terrain.....	65
4.4.2. Modélisation.....	66
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>69</b>
<b>6. Bibliographie.....</b>	<b>71</b>

## Liste des figures

Figure 1. Droite météorique mondiale des précipitations (MWL), montrant les effets isotopiques de certains processus physico-chimiques.....	12
Figure 2. Activité du <sup>14</sup> C au cours du temps.....	14
Figure 3. Variations du $\delta^{13}\text{C}$ CID en fonction de l'alcalinité d'une ISD dans l'Illinois.....	17
Figure 4. Discrimination de l'origine du CH <sub>4</sub> par l'utilisation couplée des isotopes du carbone et de l'hydrogène (Whiticar et al., 1986).....	18

Figure 5. Discrimination isotopique des différentes sources de CH <sub>4</sub> atmosphériques à Nagoya (Nakagawa et al., 2005) R : rizières, L : ISD, N : gaz naturel et A : trafic automobile.....	18
Figure 6. Évolution de la concentration atmosphérique de CO <sub>2</sub> à Mauna Loa (a) et au Pôle Sud (b) (Keeling et al., 1995).....	22
Figure 7. Covariations de la concentration et du δ <sup>13</sup> C du CO <sub>2</sub> atmosphérique (Keeling, 1958 ; Keeling, 1961 ; Mook et al., 1983 ; Keeling et al., 1984 ; Inoue et Sugimura, 1985 ; Friedli et al., 1986 ; Siegenthaler et al., 1988 ; Leuenberger et al., 1992).....	24
Figure 8. Evolution du δ <sup>13</sup> C du CO <sub>2</sub> atmosphérique en fonction de sa concentration en France en 1998. ....	26
Figure 9. δ <sup>13</sup> C du CH <sub>4</sub> atmosphérique mesuré à Niwot ridge, Colorado, entre janvier 1989 et décembre 1992. ....	27
Figure 10. δ <sup>13</sup> C du CH <sub>4</sub> atmosphérique mesuré entre les 9 et 10 mars 2005 au Royal Holloway (Angleterre).....	27
Figure 11 : Modèle de production et de composition globale de gaz en ISDND sous l'évolution de la matière organique fermentescible des ordures ménagères (Farquhar and Rovers 1997).....	29
Figure 12 : Les étapes de la dégradation anaérobie des déchets (Williams, 1998).....	30
Figure 13 : Télédétection optique (Modrack et al. 2005a, 2005b, 2005c) .....	49
Figure 14 : Organigramme de la méthodologie .....	56
Figure 15 : Schéma d'une campagne de mesure .....	57
Figure 16 : Chambre à recirculation externe utilisée (INERIS).....	58
Figure 17 : prélèvement par canister d'air dans la chambre.....	59
Figure 18 : Site de Sonzay.....	60
Figure 19 : Site de Sonzay localisation prévue des points de transect .....	61
Figure 20 : Station météorologique .....	61
Figure 21 : Spectromètre de masse en flux continu (Thermo Delta Plus XP) .....	62
Figure 22 : Sac nylon-aluminium-polyéthylène pour les prélèvements de gaz .....	63
Figure 23 : Principe de fonctionnement du Gas Bench. ....	64
Figure 24 : Principe de fonctionnement du Trace GC .....	64

## Liste des tableaux

Tableau 1. δ <sup>13</sup> C du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> de différentes ISD aux USA.....	15
Tableau 2. δ <sup>13</sup> C du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> de différentes ISD en Suède (Borjesson et al., 2007).....	16
Tableau 3. Utilisation des isotopes pour recalculer les contributions des différentes sources de CH <sub>4</sub> atmosphérique à Nagoya (Japon). ....	19
Tableau 4. Caractérisation isotopique des différentes sources de méthane atmosphérique (NOAA, 1997).....	20

Tableau 5. Concentrations et compositions isotopiques en carbone du CO <sub>2</sub> atmosphérique en France en 1998 (Widory and Javoy, 2003)) .....	25
Tableau 6 : Synthèse de valeurs d'émissions surfaciques de méthane dans les décharges et les ISD .....	34
Tableau 7 : Synthèse de valeur d'oxydation et de taux d'oxydation de méthane .....	40
Tableau 8 : Méthodes de mesure des émissions de méthane dans les ISD (Scharff et al., 2000 ; Galle, Samuelsson et al., 2001 ; Tregoures, Beneito et al., 1999; Czepiel, Mosher et al., 1996).....	52

# 1. Introduction

Les Installations Stockage de Déchets dangereux et non dangereux (ISDD et ISDND) constituent une importante source de méthane dans la mesure où elles sont responsables de 7 % des émissions rejetées dans l'atmosphère (IPCC, 2007). La contribution du CH<sub>4</sub> au changement climatique est estimée à 22 % de la totalité des gaz à effet de serre (Lelieveld et al. 1998). Les composants principaux du biogaz sont le méthane (50-60 %) et le dioxyde de carbone (40-50 %).

En plus de ces deux composants, le biogaz contient plus de 250 composés organiques (Alcools, Aldéhydes, Cétones, Alcènes, Esters, Composés soufrés, Ethers et furanes, Composés halogénés, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Hydrocarbures Aromatique Monocycliques, Métaux, Hydrocarbures Aliphatiques, Hydrocarbures cycliques). Si ces composés traces représentent moins de 1 % du biogaz total, leur impact environnemental et sanitaire peut être significatif.

L'objectif du présent projet est de développer une méthode de mesure, basée sur la mesure isotopique, permettant de quantifier le biogaz diffusant à travers la couverture des décharges. Il est donc axé sur les thématiques prioritaires suivantes :

- La connaissance des dangers : avec l'identification et l'amélioration des connaissances sur les agents chimiques, biologiques ou physiques de l'environnement. Avec en thème privilégié le développement et la validation d'une méthode quantitative innovante de mesure des flux et d'analyse du biogaz généré par les déchets et s'infiltrant au travers de la couverture vers l'atmosphère.
- La connaissance des expositions : avec la quantification de la production de biogaz (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et polluants associés) non incinérés ou non valorisé :
  - ISD non équipées de réseau de biogaz ;
  - alvéoles de déchets en exploitation ;
  - alvéole de déchets avec couverture provisoire ;
  - fuites à travers la couverture d'alvéoles équipées d'une couverture finale et d'un réseau de collecte de biogaz.

L'étude de l'état de l'art montre que les méthodes classiquement utilisées (chambre à flux, cannes Dräger, etc.), souffrent de la variabilité spatiale des émissions. Il est donc nécessaire de mettre au point des méthodes plus « intégrées » fournissant une estimation globale des flux de GES vers l'atmosphère. La méthode isotopique actuellement utilisée essentiellement pour étudier les phénomènes d'oxydation peut servir également à mesurer les flux de biogaz en s'affranchissant de certaines

limitations relatives notamment au bruit de fond de la teneur en méthane. Par ailleurs, les limites de détection très basses devraient permettre la détection de flux faibles, comme c'est le cas notamment sur les anciennes décharges, pour lesquelles les informations sur les émissions sont extrêmement partielles.

## 2. Bibliographie sur les isotopes

Ce sous chapitre présente quelques notions de base relatives aux isotopes utilisés dans les applications environnementales, puis aborde la fractionation isotopique dans les gaz d'ISD.

### 2.1. GENERALITE SUR LES ISOTOPES EN ENVIRONNEMENT

Les isotopes environnementaux concernent généralement les isotopes de l'hydrogène (H,  $^2\text{H}$  et  $^3\text{H}$ ), du carbone ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ ), de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ), du soufre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$ ) et de l'azote ( $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ ).

#### 2.1.1. Notation en $\delta$

Les compositions isotopiques sont exprimées de manière conventionnelle dans la notation  $\delta$ , qui représente la différence, en pour mille (‰), du rapport entre l'isotope le moins abondant et l'isotope le plus abondant d'un élément dans un échantillon par rapport à un standard international. Cette notation s'exprime de la manière suivante :

$$\delta X_{\text{échantillon}} = [(R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] * 10^3$$

Où  $\delta X$  représente la composition isotopique de l'élément ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta\text{D}$ , ...) et R le rapport isotopique correspondant ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , D/H, ...). Les standards internationaux utilisés sont les suivants : PDB (Peedee Belemnite) pour le carbone, l'azote atmosphérique pour l'azote et le SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour l'hydrogène et l'oxygène).

Les données de tritium ( $^3\text{H}$ ,  $T^{1/2}=12.4$  ans) et de  $^{14}\text{C}$  ( $T^{1/2}=5730$  ans) sont reportées en unités tritium (UT) et pourcentage de carbone moderne (pCM), respectivement. L'UT est définie comme un atome de  $^3\text{H}$  dans  $10^{18}$  atomes d'hydrogène. Pour le  $^{14}\text{C}$ , le matériel de référence standard est défini, par convention, comme 100 % moderne et correspond à la concentration « normale » de  $^{14}\text{C}$  dans l'atmosphère, avant perturbation anthropogénique.

#### 2.1.2. $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{D}$ dans l'eau

Les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène dans les précipitations mondiales suivent généralement une droite linéaire, dépendante des caractéristiques de latitude et de conditions climatiques (Craig, 1961). Cette relation est appelée « Droite météorique mondiale » et suit l'équation suivante :

$$\delta\text{D} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ (‰)}$$

Les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène sont généralement stables (i.e. non réactifs) dans les systèmes aquifères peu profonds, et le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta\text{D}$  sont généralement préservés lorsque les précipitations pénètrent dans les eaux souterraines. La nature conservatrice du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta\text{D}$  permet de les utiliser comme traceurs dans les études de fuites ou de mélange entre deux réservoirs d'eaux isotopiquement distinctes (e.g. Hendry, 1988).

Néanmoins certains processus physico-chimiques affectent les compositions isotopiques en hydrogène et oxygène des eaux (après les précipitations), et ainsi causent des déviations par rapport à la droite météorique mondiale. La Figure 1 montre la droite météorique mondiale, ainsi que l'influence isotopique de certains processus physico-chimiques, tels que : évapotranspiration, interaction eau-roche à haute et basse températures, hydratation des silicates, réaction d'échange avec le  $\text{CO}_2$ , ... Le processus le plus important d'altération isotopique de l'eau dans les environnements de stockage est la méthanogénèse.

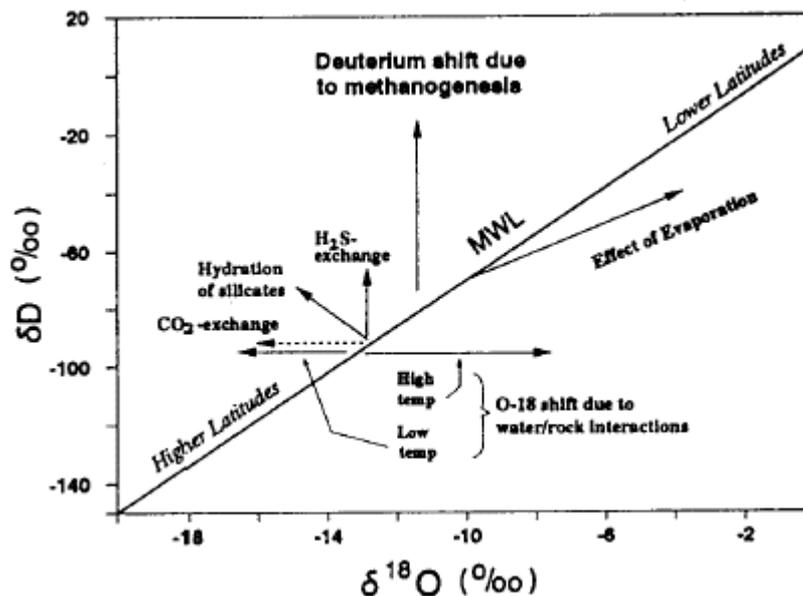


Figure 1. Droite météorique mondiale des précipitations (MWL), montrant les effets isotopiques de certains processus physico-chimiques.

### 2.1.3. $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta\text{D}$ du $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ et CID (Carbone Inorganique Dissous)

La composition isotopique du méthane ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$ ) est utile pour discriminer les différentes sources de  $\text{CH}_4$  produits dans l'environnement (Fuex 1977 ; Stahl 1977 ; Coleman et al. 1977 ; Schoell 1980 ; Barker and Fritz 1981 ; Rice and Claypool 1981 ; Coleman et al. 1981 ; Whiticar et al. 1986 ; Coleman et al. 1988 ; Grossman et al. 1989 ; Simpkins and Parkin 1993). La majorité du  $\text{CH}_4$  dans la nature est formé par deux processus : A) Décomposition thermique de matière organique et B) Décomposition microbienne de matière organique. Ces deux processus fractionnent à la fois les isotopes du carbone et de l'hydrogène à divers degrés, induisant des compositions

isotopiques significativement distinctes entre les différentes sources de CH<sub>4</sub>. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> thermogénique est généralement compris entre -25 et -60 ‰, alors que celui du CH<sub>4</sub> microbien varie entre -50 et -90 ‰ (Fuex, 1977 ; Schoell, 1980 ; Whiticar et al., 1986).

Durant la génération microbienne du CH<sub>4</sub>, ou méthanogenèse, le méthane est appauvri en <sup>13</sup>C, et donc, le CO<sub>2</sub> produit enrichi en <sup>13</sup>C. Les deux chaînes métaboliques primaires de production par voie microbienne sont la réduction de CO<sub>2</sub> et la fermentation d'acétate et d'autres substrats organiques simples (Whiticar et al., 1986). Le méthane produit par chacune de ces voies métaboliques a des caractéristiques isotopiques propres. La gamme typique de  $\delta^{13}\text{C}$  et de  $\delta\text{D}$  sont approximativement de -60 à -95 ‰ et de -160 à -250 ‰, respectivement pour la voie réduction de CO<sub>2</sub>, et de -47 à -63 et de -235 à -375 ‰, respectivement, pour la voie fermentation d'acétate (Whiticar et al., 1986).

#### 2.1.4. Carbone 14

La concentration atmosphérique en <sup>14</sup>C a augmenté suite aux tests des engins thermonucléaires (Figure 2). Cet accroissement de la concentration en <sup>14</sup>C est important pour les enfouissements récents, car une part significative du matériel organique mis en décharge provient probablement de plantes qui ont poussé dans les 40 dernières années, et aura donc une activité en <sup>14</sup>C élevée. Ainsi, les gaz émis par un matériel récemment enfoui reflétera cet enrichissement et présentera une activité en <sup>14</sup>C supérieure aux principales autres sources de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (Colman et al., 1988).

La principale source de dépôts commerciaux de méthane est d'origine thermogénique, associé avec la génération de pétrole. La matière organique à partir de laquelle le gaz thermogénique est produit représente le reste de plantes et d'animaux datant de millions d'années. Le CH<sub>4</sub> thermogénique ne contient donc plus de <sup>14</sup>C (activité = 0). Ce type de méthane prédomine dans les réservoirs de stockage et dans la plupart des pipelines de gaz naturel. Une autre source significative de méthane de sub-surface est la décomposition microbienne de matière organique enfouie. Le substrat organique à l'origine du gaz est généralement vieux de plusieurs milliers d'années, et contient des concentrations en <sup>14</sup>C généralement inférieures à 30 pCM (Coleman et al., 1988).

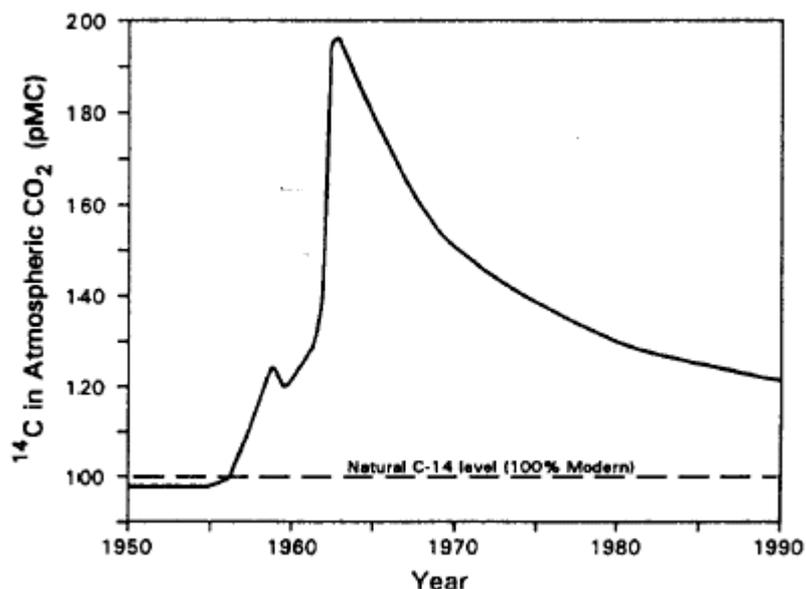


Figure 2. Activité du  $^{14}\text{C}$  au cours du temps.

## 2.2. CARACTERISTIQUES ISOTOPIQUES DES GAZ D'ISD

Les composés majeurs des gaz d'ISD ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) ont des compositions isotopiques relativement distinctes par rapport à celles du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  du sol et des sédiments de sub-surface. Coleman *et al.* (1993) rapportent des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$  variant de -42 à -61 ‰ et de  $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$  variant de -255 à -340 ‰. Des compositions isotopiques similaires ont été reportées par Games et Hayes (1976 et 1977) et Liu *et al.* (1992) pour le méthane de décharges. Ces compositions isotopiques sont caractéristiques d'un méthane produit dans un environnement d'eau douce peu profonde (Whiticar *et al.*, 1986), mais sont isotopiquement distinctes d'autres sources telles que le  $\text{CH}_4$  thermogénique (Coleman *et al.*, 1993).

Le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  associé à la production de  $\text{CH}_4$  dans les ISD a lui aussi des valeurs généralement différentes de celles du  $\text{CO}_2$  du sol et des eaux avoisinantes. Une fois que la méthanogénèse est établie, les  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  produit décroissent de plus en plus. Le Tableau 1 et le Tableau 2 rapportent les valeurs de compositions isotopiques en carbone d'échantillons de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  collectés directement à partir de puits d'extraction de différentes ISD aux USA et en Suède. Les données montrent des valeurs relativement positives pour le  $\text{CO}_2$ , avec des valeurs comprises entre 1 et 20 ‰. Néanmoins, certains échantillons peuvent présenter des valeurs négatives, allant jusqu'à -7 ‰. Coleman *et al.* (1993) ont reporté des valeurs négatives jusqu'à -25 ‰. La plupart de ces valeurs basses du  $\text{CO}_2$  ont été expliquées par l'oxydation microbienne de  $\text{CH}_4$  qui avait au départ un  $\delta^{13}\text{C}$  déjà bas. Durant l'oxydation microbienne du  $\text{CH}_4$  la bactérie méthanotrophique oxyde préférentiellement le  $^{12}\text{CH}_4$ , produisant un  $\text{CO}_2$  appauvri en  $^{13}\text{C}$  et un  $\text{CH}_4$  résiduel enrichi en  $^{13}\text{C}$  (Barker and Fritz, 1981 ; Coleman *et al.*, 1981 ; Whiticar and Faber, 1985).

En plus de l'oxydation microbienne, une certaine part des variations en  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  à l'intérieur de l'ISD est aussi liée à la maturité du site lui-même. Les parties « jeunes » des sites, où la biodégradation a tout juste débuté, montrent une tendance à un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  plus faible que les parties « vieilles » des sites. Cet effet a été observé par Baedecker et Back (1979) sur une ISD au Delaware, et un autre dans l'Illinois (en opération depuis moins d'un an). La partie la plus récente du site de l'Illinois donne le  $\delta^{13}\text{C}$  le plus bas pour le CID (-5.1 ‰). Les portions intermédiaires (2-7 ans) ont des valeurs proches de 15 ‰, et les parties les plus anciennes, présentant les concentrations en CID les plus élevées, ont des  $\delta^{13}\text{C}$  compris entre 16 et 22 ‰ (Figure 3).

Localisation	$\delta^{13}\text{C}$ $\text{CO}_2$	$\delta^{13}\text{C}$ $\text{CH}_4$
Indiana	20	<b>-50</b>
Indiana	16.6	<b>-52.1</b>
Indiana	16.1	<b>-48.5</b>
Delaware	10.3 – 18.4	-
Illinois	8.2	<b>-54.1</b>
Illinois	9.4	<b>-53.5</b>
Illinois	14	<b>-57</b>
Illinois	9.3	<b>-54.6</b>
USA Ouest	9.5	<b>-60</b>
USA Ouest	9.6	<b>-58.8</b>
USA Est	10	<b>-55.5</b>
USA Est	-6.9	<b>-49.5</b>
USA Est	2	<b>-53.6</b>
USA Est	6.9	<b>-54.6</b>
USA Est	12.4	<b>-55.2</b>
USA Est	-4.7	<b>-50.6</b>
USA Est	-7.4	<b>-50.6</b>
USA Est	-1.4	<b>-51</b>
USA Est	1.2	<b>-51.7</b>
USA Est	7.3	<b>-51</b>
USA Est	6.9	<b>-51.5</b>
USA Est	7.7	<b>-51.5</b>
USA Est	<b>8.3</b>	<b>-52.7</b>

Tableau 1.  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  de différentes ISD aux USA.

Site	Date	Nb échantillons	$\delta^{13}\text{C CO}_2$	$\delta^{13}\text{C CH}_4$
Filborna	15/11/2001	3	non mesuré	-56.49 (SD 0.27)
Filborna	02/07/2002	3	11.47 (SD 0.75)	-57.58 (SD 0.27)
Heljestorp	23/05/2002	3	18.72 (SD 0.62)	-59.77 (SD 0.54)
Hogbytorp	07/06/2001	2	non mesuré	-57.34 (SD 0.11)
Hogbytorp	11/04/2002	3	7.97 (SD 0.36)	-57.35 (SD 0.10)
Hogbytorp	10/11/2003	5	9.77 (SD 0.21)	-59.79 (SD 0.07)
Sundsvall	28/06/2001	4	non mesuré	-56.02 (SD 0.56)
Sundsvall	06/03/2002	3	10.73 (SD 0.30)	-60.17 (SD 0.10)
Hagby	19/04/2001	2	non mesuré	-59.73 (SD 0.01)
Hagby	24/04/2002	3	8.73 (SD 0.77)	-60.37 (SD 0.36)
Hagby	13/11/2003	5	7.35 (SD 0.13)	-61.11 (SD 0.02)
Visby	13/06/2001	3	non mesuré	-58.30 (SD 0.14)
Visby	07/06/2002	3	5.80 (SD 0.55)	-58.51 (SD 0.08)
Visby	26/11/2003	5	4.63 (SD 0.19)	-58.72 (SD 0.10)

Tableau 2.  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  de différentes ISD en Suède (Borjesson et al., 2007)

Ces observations peuvent être expliquées par les différentes phases du processus de biodégradation que subit l'ISD.

Durant la phase initiale de dégradation organique, l'oxygène libre est consommé par oxydation aérobie des composés organiques. Cette phase est suivie d'une oxydation anaérobie, d'une hydrolyse, et de réactions d'acidification qui résultent en la formation de  $\text{CO}_2$  et d'acides organiques (acétique, ...) et une chute du pH (Lechner et al., 1993).

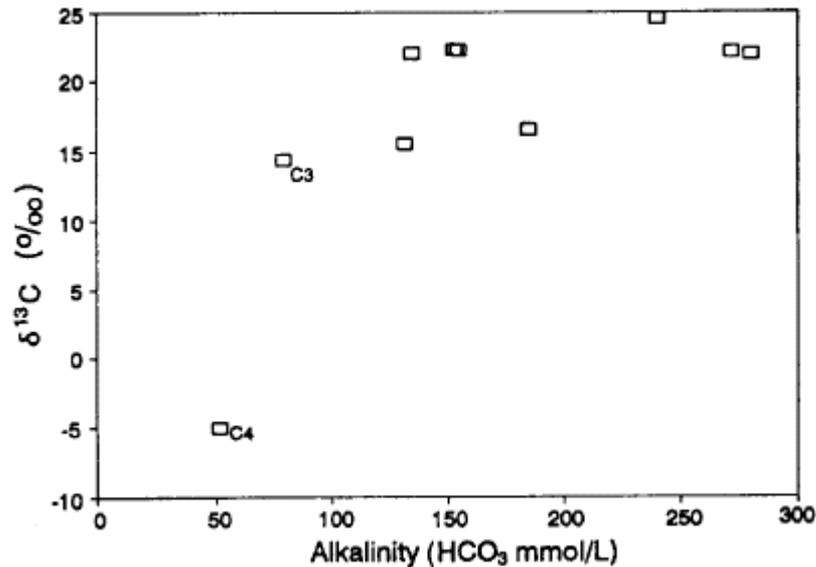


Figure 3. Variations du  $\delta^{13}\text{C}$  CID en fonction de l'alcalinité d'une ISD dans l'Illinois.

L'apport de  $\text{CO}_2$  durant ces phases initiales d'oxydation aérobie puis anaérobie serait isotopiquement léger (avec des valeurs comprises entre -10 et -35 ‰) et couvrirait la gamme de la plupart des plantes terrestres (Deines, 1980). Tandis que la dégradation anaérobie progresse, la méthanogénèse prévaut dans les ISD et une phase de production constante de  $\text{CH}_4$  s'installe. Plus la phase de méthanogénèse se développe, plus on observe une chute de la présence d'acide acétique et des autres acides organiques, associée à une augmentation du pH et de la production de  $\text{CH}_4$  (Lechner et al., 1993 ; Rees, 1980). Différentes études microbiennes indiquent que le  $\text{CH}_4$  dans les ISD est produit par à la fois la fermentation acétique et par la méthanogénèse utilisant le couple  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (Barlaz, 1989). L'apport initial de  $\text{CO}_2$  isotopiquement léger, associé aux phases de biodégradation précoces, est supplanté durant la méthanogénèse par un apport constant de  $\text{CO}_2$  isotopiquement lourd associé à la fermentation acétique et à la réduction microbienne du  $\text{CO}_2$ . Durant la réduction du  $\text{CO}_2$ , les microbes utilisent préférentiellement les isotopes légers pour produire un  $\text{CH}_4$  enrichi en  $^{12}\text{C}$ , induisant ainsi un  $\text{CO}_2$  résiduel enrichi en  $^{13}\text{C}$ . Ainsi, dans un système environnemental semi-clos tel que l'ISD, le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  est fortement affecté par les réactions de méthanogénèse.

L'utilisation de diagrammes  $\delta\text{D}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$ , et des  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  permet une discrimination des différentes sources. Whiticar *et al.*, (1986) ont ainsi été capables à la fois de discriminer les différentes sources de  $\text{CH}_4$ , et de déterminer la réaction de méthanogénèse dominante dans la formation de  $\text{CH}_4$  microbien.

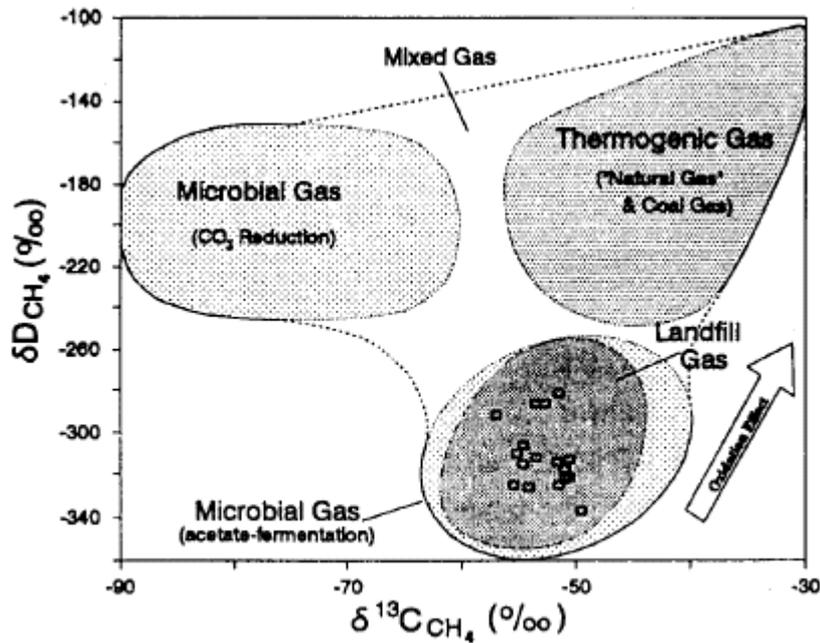


Figure 4. Discrimination de l'origine du CH<sub>4</sub> par l'utilisation couplée des isotopes du carbone et de l'hydrogène (Whiticar et al., 1986)

Une étude japonaise récente (Nakagawa et al., 2005) s'est attachée à la caractérisation isotopiques (carbone et hydrogène) du CH<sub>4</sub> de différentes sources en milieu urbain (Nagoya ; trafic automobile, ISD, gaz naturel et rizières ; Figure 5).

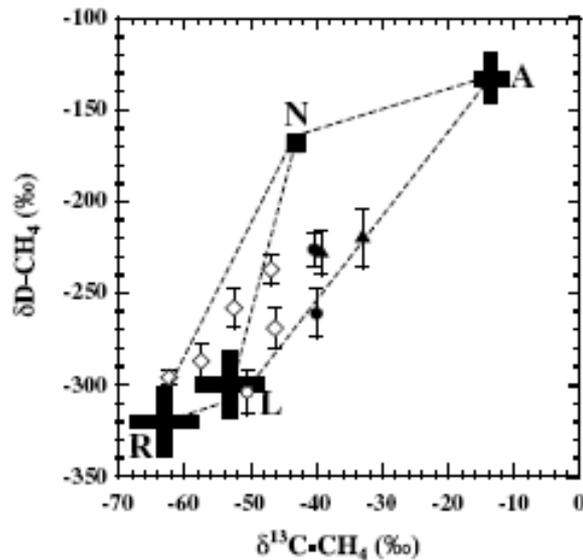


Figure 5. Discrimination isotopique des différentes sources de CH<sub>4</sub> atmosphériques à Nagoya (Nakagawa et al., 2005) R : rizières, L : ISD, N : gaz naturel et A : trafic automobile.

Les auteurs mettent en évidence que le couplage des deux systématiques isotopiques permet de clairement discriminer les différentes sources.

Les données recueillies permettent de plus, par bilan de masse isotopique, de recalculer les contributions de différents pôles pour une série d'échantillons prélevés en air ambiant à Nagoya (Tableau 3).

Site	$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta\text{D}$ of $\text{CH}_4$		Estimated contributions (%)		
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	Automobile exhaust	Natural gas pipeline	Microbial (landfill and rice paddy)
<i>Sim-H (winter)</i>					
93/11/17 (11:44)	$-32.9 \pm 0.8$	$-220 \pm 16$	51 (42–53)	0 (0–24)	49 (33–53)
93/11/25 (5:30)	$-39.2 \pm 0.6$	$-228 \pm 12$	31 (22–38)	15 (0–42)	54 (37–64)
<i>Sim-T (summer)</i>					
94/07/15 (4:07)	$-62.2 \pm 0.2$	$-296 \pm 4$	0 (0–11)	4 (0–24)	96 (77–100)
94/07/18 (4:33)	$-57.4 \pm 0.5$	$-287 \pm 9$	5 (0–20)	15 (0–27)	80 (68–88)
94/07/20 (4:11)	$-46.8 \pm 0.4$	$-237 \pm 8$	21 (11–39)	29 (0–41)	50 (41–64)
94/07/28 (4:34)	$-46.2 \pm 0.5$	$-269 \pm 11$	26 (13–26)	0 (0–15)	73 (64–83)
94/08/08 (4:05)	$-52.4 \pm 0.6$	$-258 \pm 11$	10 (0–29)	29 (0–43)	61 (49–78)
<i>Sim-N (winter)</i>					
93/11/06 (5:26)	$-40.3 \pm 0.5$	$-226 \pm 9$	26 (18–32)	23 (10–46)	51 (36–58)
93/11/06 (5:50)	$-39.9 \pm 0.6$	$-261 \pm 13$	28 (24–36)	0 (0–17)	72 (58–72)
<i>Sim-N (summer)</i>					
93/07/06 (4:00)	$-50.4 \pm 0.6$	$-304 \pm 12$	11 (0–11)	0 (0–7)	89 (84–100)

Tableau 3. Utilisation des isotopes pour recalculer les contributions des différentes sources de  $\text{CH}_4$  atmosphérique à Nagoya (Japon).

Plus près de nous, Bergamaschi *et al.* (1998) ont étudié les signatures isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$ ) du méthane émis par 4 ISD en Allemagne et aux Pays-Bas. Les échantillons provenant directement des systèmes de prélèvement de gaz montrent des signatures isotopiques de type biogéniques relativement homogènes :

$\delta^{13}\text{C} = -59.0 \pm 2.2$  ‰ (n=104) et  $\delta\text{D} = -304 \pm 10$  ‰ (n=46). Au contraire, les échantillons prélevés par chambres statiques sur les ISD recouvertes d'un sol montrent des variations isotopiques considérables, principalement dues à l'influence de l'oxydation bactérienne aérobie du  $\text{CH}_4$ , qui intervient lorsque le bio-méthane rencontre de l'oxygène atmosphérique, présent dans la partie supérieure du sol recouvrant l'ISD. Les échantillons de gaz du sol montrent clairement un enrichissement isotopique dans les parties aérobies du sol. Les auteurs montrent qu'en moyenne 80 % du  $\text{CH}_4$  est oxydé lors de son transfert à travers le sol, tandis qu'aucune oxydation significative n'est observée dans les zones non couvertes, consistant en des déchets fraîchement déposés.

Les auteurs se sont aussi intéressés aux variabilités temporelles potentielles de  $\delta^{13}\text{C}$ , ainsi qu'aux variabilités spatiales au sein des sites, et ne mettent en évidence aucune variation significative ( $\delta^{13}\text{C} = -55.4 \pm 1.4$  ‰ ; n=13 ; 4 sites différents)

Le NOAA, quant à lui donne les caractéristiques suivantes pour les différents types d'émetteurs de méthane dans l'atmosphère (Tableau 4) :

Source	Emissions (Tg/an)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Lacs	64	-59*
Marécages	85	-56*
Toundra	5	-55*
Rizières	90	-59
Animaux	85	-62
ISD	42	-50
Gaz naturel	53	-38
Océans	5	-40
Mines de charbon	27	-37
Combustion biomasse	42	-26
Termites	32	-57

Le  $\delta^{13}\text{C}$  moyen de ces sources est -52.16 ‰.

\* Entre le 70°N et le 90°N, le  $\delta^{13}\text{C}$  décroît jusqu'à -65‰.

Tableau 4. Caractérisation isotopique des différentes sources de méthane atmosphérique (NOAA, 1997)

La détermination du taux d'oxydation du méthane à travers une couverture d'ISD via les techniques isotopique nécessite la connaissance du facteur de fractionnement  $\alpha$ , qui décrit le degré de préférence des bactéries pour le  $^{12}\text{CH}_4$  contre le  $^{13}\text{CH}_4$ . Le terme  $\alpha$  est défini comme étant le ratio des constantes de dégradation du méthane en supposant une cinétique du premier ordre :

$$\alpha = k_{12} / k_{13}$$

Avec  $k_{12}$  : constante d'oxydation du  $^{12}\text{CH}_4$

$k_{13}$  : constante d'oxydation du  $^{13}\text{CH}_4$

Les auteurs ont mesurés des valeurs de  $\alpha$  :

- Coleman et al. (1981) : 1.025 à 26 °C, 1.013 à 11.5 °C (incubation de bactéries en laboratoire)
- King et al. (1989) : 1.027 à 14°C, 1.016 à 4°C

- Bergamaschi *et al.* (1998) :  $1.008 \pm 0.004$  (comparaison profils de radon et de méthane)
- Liptay *et al.* (1998) :  $1.022 \pm 0.008$  à 25 °C (incubation de sol d'ISD)
- Chanton *et al.* (1999) : 1.024-1.0316 (mesures sur le site de Nashua, New Hampshire, USA)
- Chanton and Liptay (2000) :  $-0.000433 T + 1.0421$  (T : température en °C) (mesures sur site durant 1 an, fortes teneur en méthane).
- Barlaz *et al.* (2004) : 1.009-1.103 (bactéries limitées en CH<sub>4</sub>)
- Mahieu *et al.* (2006) : 1.01731 (Site de Hooge Maey, Antwerp, Belgique) - 1.0189 (Site de Lochem, Hollande) (incubation de sol d'ISD)
- Borjesson *et al.* (2007) : 1.0204-1.0358 (incubation de sol d'ISD)

## 2.3. CARACTERISTIQUES ISOTOPIQUES DU CO<sub>2</sub> ET CH<sub>4</sub> ATMOSPHERIQUE

### 2.3.1. Le dioxyde de carbone

Le carbone est présent dans l'atmosphère principalement sous forme de CO<sub>2</sub>, puis en plus faible quantité sous forme de CH<sub>4</sub>, CO et autres hydrocarbures gazeux. La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est peut-être la quantité la mieux connue du cycle du carbone.

Les mesures précises et systématiques des concentrations et des compositions isotopiques du carbone ont débuté dès la fin des années 60 sous l'impulsion du Pr. Keeling, et ont continué depuis (Keeling, 1958 ; Keeling, 1961 ; Keeling *et al.*, 1979 ; Mook *et al.*, 1983 ; Keeling *et al.*, 1995). Il convient de préciser que l'ensemble des sites retenus lors des campagnes de prélèvements de ces études se situe soit en zones rurales soit en zones marines. Ceci dans le but de s'affranchir de toute pollution anthropogénique locale. Les auteurs cherchent à caractériser principalement les processus d'échange de CO<sub>2</sub> entre l'air, l'océan et la biosphère, et dans une moindre mesure l'activité anthropogénique à l'échelle globale de la planète.

Les données de Keeling, enregistrement classique dans le domaine de la géochimie du CO<sub>2</sub> atmosphérique, montrent des variations saisonnières notables aussi bien dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud (Figure 6), mais avec un décalage de 6 mois entre les deux. Les plus grandes amplitudes de variation (15-20 ppmV) sont observées aux hautes latitudes (nord du 50 °N). Cette forte amplitude dans l'hémisphère nord est cohérente avec l'activité végétale saisonnière des forêts présentes dans cet hémisphère (Keeling *et al.*, 1996). Au contraire aux basses latitudes l'amplitude de variation n'est plus que de 1 ppmV, et faible au niveau de l'équateur (3 ppmV) (Keeling *et al.*, 1996). Ces variations à court terme semblent donc bien être contrôlées par un échange de CO<sub>2</sub> entre la végétation et l'atmosphère, c'est

à dire la respiration des plantes terrestres et le relargage par le biotope du sol tout au long de l'année.

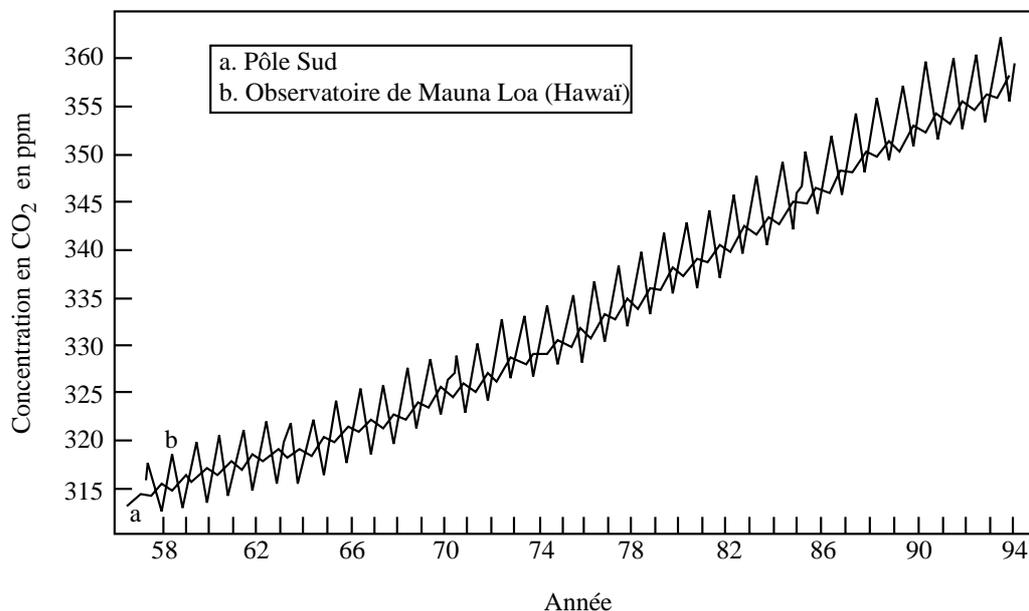


Figure 6. Évolution de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> à Mauna Loa (a) et au Pôle Sud (b) (Keeling et al., 1995).

De plus ces études mettent en évidence des variations à plus long terme (séculaires), conséquences de l'équilibre entre la fixation et le relargage du CO<sub>2</sub> fossile (anthropogénique) ou non-fossile (biosphérique) par la biosphère et/ou l'hydrosphère.

Entre 1956 et 1978 il a été émis  $79.10^{15}$  g de CO<sub>2</sub> industriel à -27 ‰ dans l'atmosphère, cette injection aurait dû s'accompagner d'une augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique de 37 ppmV et d'une baisse du  $\delta^{13}\text{C}$  de 2,2 ‰. Or, durant ce laps de temps, il n'a été observé qu'une hausse de 20 ppmV de la concentration et une baisse de 0,55 ‰ de la composition isotopique du carbone atmosphérique (Keeling et al., 1979). Keeling (Keeling et al., 1980 ; Keeling et al., 1989) montre que ceci s'explique par le fait qu'un peu plus de la moitié ( $\approx 55\%$ ) du CO<sub>2</sub> anthropogénique est restée présente dans l'atmosphère. La moitié restante porte à controverse, certains auteurs la voyant accumulée dans l'écosystème terrestre (Tans et al., 1990 ; Ciais et al., 1995), et d'autres absorbée par l'océan (Quay et al., 1992 ; Fischer et al., 1997), ce dernier phénomène portant le nom d'effet <sup>13</sup>C Suess (Revelle et Suess, 1957).

Si l'océan et la biosphère terrestre peuvent agir de manières similaires sur les concentrations de CO<sub>2</sub> atmosphérique, il n'en est pas de même sur la composition

isotopique du carbone. Un simple calcul de mélange<sup>1</sup> (Keeling *et al.*, 1989) permet de montrer que si la biosphère produit une augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, on observe alors une variation du δ<sup>13</sup>C atmosphérique de -0,047 ‰.ppmV<sup>-1</sup>. Si cette augmentation provient de l'océan, la variation du δ<sup>13</sup>C n'est que de -0,0049 ‰.ppmV<sup>-1</sup>, c'est à dire environ 10 fois plus faible en intensité. Ces valeurs sont calculées en regardant l'influence sur le δ<sup>13</sup>C atmosphérique actuel (pris à 360 ppmV et δ<sup>13</sup>C=-8 ‰) de l'ajout d'un ppmV de CO<sub>2</sub> provenant soit de la biosphère, soit de l'océan, avec les conditions suivantes :

- Biosphère : δ<sup>13</sup>C=-25,0 ‰.

Si 1 ppmV de CO<sub>2</sub> issu de la biosphère est ajouté à l'atmosphère, la composition isotopique du mélange est donnée par :

$$361 \times \delta_{mélange} = (360 \times -8) + (1 \times -25)$$

Le gradient de δ<sup>13</sup>C par rapport à la concentration en CO<sub>2</sub> est quant à lui donné par :

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta C} = \frac{(360 \times -8) + (1 \times -25)}{361} - (-8) = -0,047 \text{‰.ppmV}^{-1}$$

- Océan : fractionnement cinétique Δ<sup>13</sup>C<sub>Océan-atm</sub>=-1,8 ‰ ( )

Le raisonnement tenu est le même que précédemment :

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta C} = \frac{(360 \times -8) + (1 \times -9,8)}{361} - (-8) = -0,0049 \text{‰.ppmV}^{-1}$$

L'ensemble de ces variations se caractérise par une augmentation continue (de forme exponentielle) de la concentration, ainsi que d'un changement anti-corrélé de la composition isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique. La Figure 7 rapporte l'évolution de la concentration et du δ<sup>13</sup>C du CO<sub>2</sub> des principales études sur ce sujet (Keeling, 1958 ; Keeling, 1961 ; Mook *et al.*, 1983 ; Keeling *et al.*, 1984 ; Inoue et Sugimura, 1985 ; Friedli *et al.*, 1986 ; Siegenthaler *et al.*, 1988 ; Leuenberger *et al.*, 1992).

---

<sup>1</sup> Réactualisé avec les valeurs de concentration et de composition isotopique en carbone mesurées en 1998 par le NOAA.

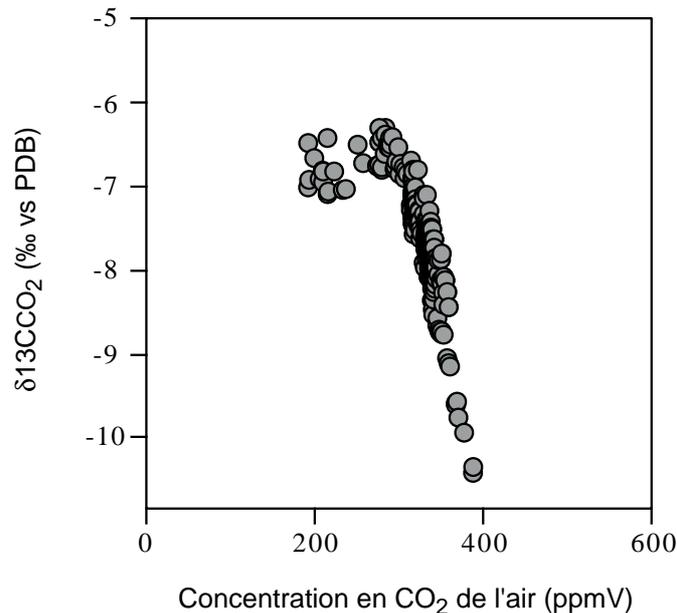


Figure 7. Covariations de la concentration et du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (Keeling, 1958 ; Keeling, 1961 ; Mook et al., 1983 ; Keeling et al., 1984 ; Inoue et Sugimura, 1985 ; Friedli et al., 1986 ; Siegenthaler et al., 1988 ; Leuenberger et al., 1992).

Jusqu'aux environs de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, le  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone atmosphérique variait de façon peu sensible, seule la concentration augmentait. Cela indique une source (ou mélange de sources) de  $\text{CO}_2$  dans l'air, avec une composition isotopique constante voisine de -6,5 ‰. Puis l'intensification de l'activité humaine et de l'industrialisation au cours de notre siècle accroissent ces variations de manière significative. La concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère passe d'environ 290 ppm à la fin du siècle dernier à plus de 360 ppm de nos jours (source NOAA, 1997). Quant au  $\delta^{13}\text{C}$  il varie de façon antiparallèle, il décroît de -6,5 ‰ à environ -8 ‰, indiquant que l'apport de carbone anthropogénique issu des combustibles fossiles dans l'atmosphère a une composition isotopique en carbone beaucoup plus basse (i.e. appauvrie en  $^{13}\text{C}$  ; Tans, 1981).

De plus récentes études (e.g. Widory and Javoy, 2003) se sont attachées à mesurer les compositions isotopiques du carbone en milieux urbain et semi-urbain (Tableau 5). Comme attendu, les concentrations atmosphériques en  $\text{CO}_2$  sont supérieures à celles mesurées en milieux océanique et rural, et les  $\delta^{13}\text{C}$  ont des valeurs plus négatives étant attendu que le  $\text{CO}_2$  anthropogénique est appauvri en  $^{13}\text{C}$ . Les compositions isotopiques en carbone varient entre -8.6 et -24.4 ‰.

## a) Paris (rues et jardins)

Localisation	CO <sub>2</sub>	δ <sup>13</sup> C
Opéra	453	-11.1
Place d'Italie	438	-10.3
Place du Châtelet	485	-11.9
Place de la République	487	-11.8
Place de la Concorde	508	-12.7
Place de l'Etoile	517	-13.5
Place de la Nation	542	-14.1
Place de la Bastille	430	-9.7
Champ de Mars	421	-9.9
Jardin du Luxembourg	425	-9.7
Jardin des Plantes	413	-9.5
Buttes Chaumont	429	-10.9
Buttes Chaumont	433	-10.0

## b) Milieu rural

Yonne	404	-9.1
Calvados	417	-9.4
Calvados	461	-10.4
Calvados	420	-9.7
Corrèze	387	-8.6

## c) Banlieue

Essonne	406	-9.2
Essonne	415	-9.8
Essonne	408	-9.4
Essonne	410	-9.3
Essonne	404	-9.1
Essonne	406	-8.9
Essonne	393	-8.6
Essonne	398	-8.8

## d) Campus Jussieu

Campus plaza	405	-9.3
Laboratoire	410	-9.3
Laboratoire	391	-9.4
Laboratoire	398	-9.5
Laboratoire	415	-9.2
Salle de cours	4630	-24.4
Parking	568	-14.5
Parking	951	-19.8
Parking	862	-19.1
Bords de Seine	398	-9.5

Tableau 5. Concentrations et compositions isotopiques en carbone du CO<sub>2</sub> atmosphérique en France en 1998 (Widory and Javoy, 2003))

La Figure 8 montre qu'il existe une relation linéaire entre la composition isotopique du carbone atmosphérique et l'inverse de sa concentration (cette relation est représentative d'un mélange binaire entre un pôle « non-pollué » et l'ajout de carbone anthropogénique).

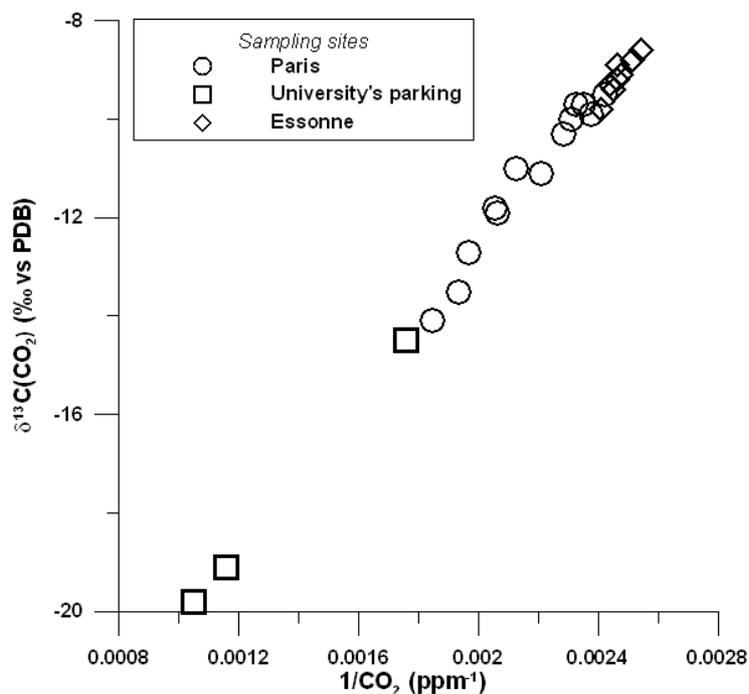


Figure 8. Evolution du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  atmosphérique en fonction de sa concentration en France en 1998.

### 2.3.2. Le méthane

Les différentes études (e.g. Tyler et al., 1993 ; Fisher et al., 2005) semblent montrer que les variations des compositions isotopiques en carbone du  $\text{CH}_4$  atmosphérique sont relativement restreintes (Figure 9, Figure 10), avec des valeurs centrées autour de  $-47 \text{ ‰}$ .

Cette relative constance du  $\delta^{13}\text{C}$  peut être bon signe quant à la possible utilisation de cet outil pour discriminer l'origine du méthane atmosphérique.

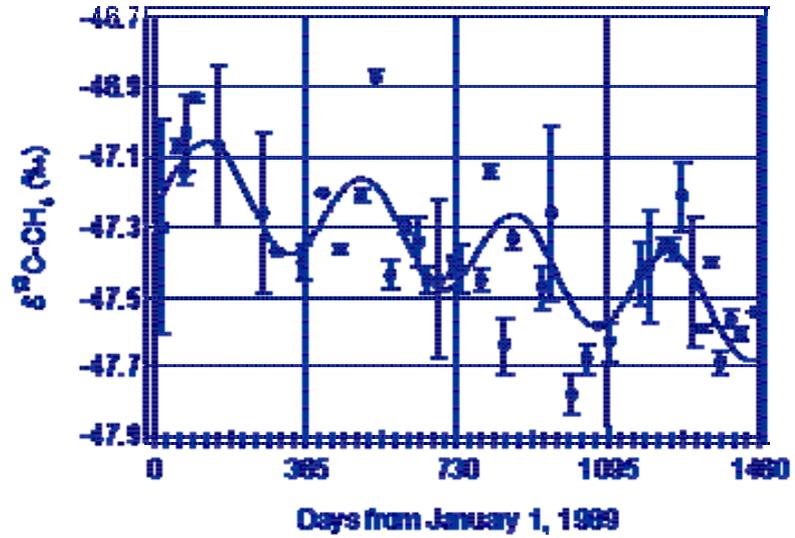


Figure 9.  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  atmosphérique mesuré à Niwot ridge, Colorado, entre janvier 1989 et décembre 1992.

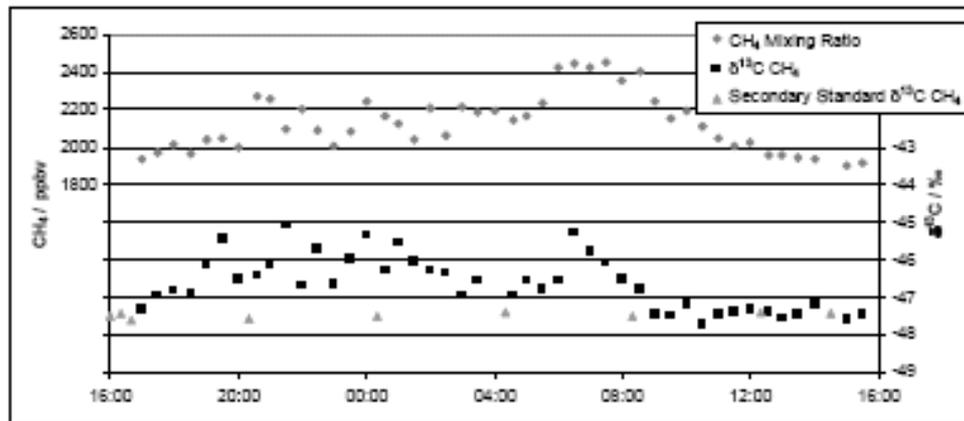


Figure 10.  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  atmosphérique mesuré entre les 9 et 10 mars 2005 au Royal Holloway (Angleterre).



### 3. Emissions de biogaz sur les ISD

#### 3.1. ORIGINE DU BIOGAZ DES ISD

Le biogaz est un sous-produit de dégradation de la matière organique fermentescible. Par conséquent, il est caractéristique des ISDND et des décharges. Une ISD présente, dans le temps, différentes phases d'évolution au cours desquelles la composition de biogaz émis par les déchets varie (Ress, 1980).

Au départ, lors de la courte phase aérobie, l'oxygène et l'azote de l'air ainsi que le principal produit de dégradation de la matière organique fermentescible, le CO<sub>2</sub>, sont les composants essentiels. Lors de la deuxième phase au cours de laquelle ont lieu l'hydrolyse, l'acidogénèse et l'acétogénèse, il y a production d'acides gras volatils, d'alcools, d'ammoniac, de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>. Au cours de la troisième phase, la méthanogénèse démarre, parallèlement le taux de CO<sub>2</sub> diminue et les autres gaz ou produits volatils majeurs disparaissent. La quatrième phase est appelée phase méthanogène stable et dure plusieurs années au cours desquelles la production de méthane atteint son maximum. Dans une dernière phase, la production de biogaz chute pour finalement cesser au profit d'un retour des conditions aérobies.

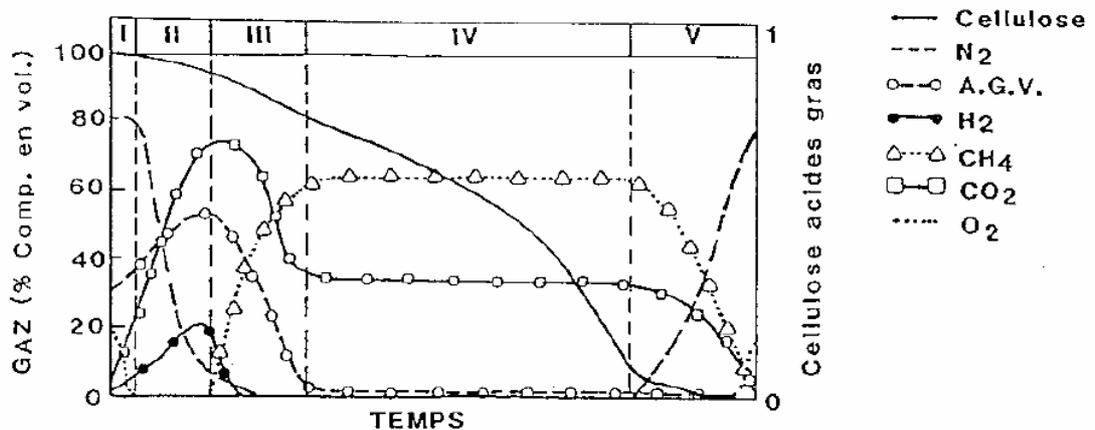


Figure 11 : Modèle de production et de composition globale de gaz en ISDND sous l'évolution de la matière organique fermentescible des ordures ménagères (Farquhar and Rovers 1997)

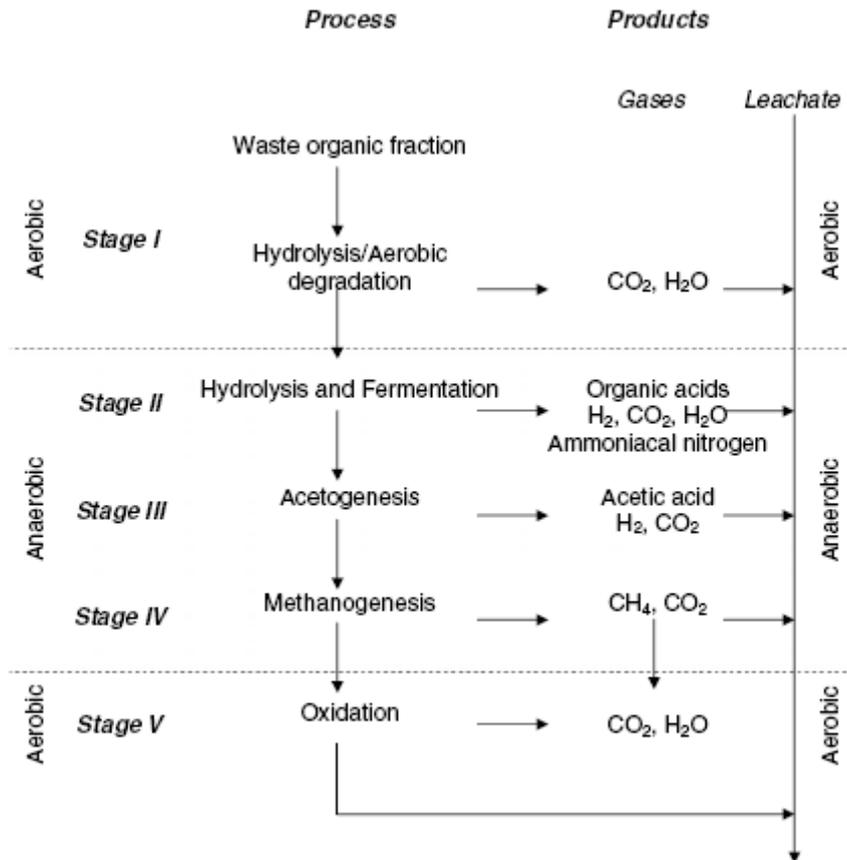


Figure 12 : Les étapes de la dégradation anaérobie des déchets (Williams, 1998)

### 3.2. QUANTIFICATION DE LA PRODUCTION DE BIOGAZ

Une tonne de déchets peut produire de 135 à 375 m<sup>3</sup> de biogaz La quantité de CH<sub>4</sub> par tonne de déchet est estimée selon les modèles à :

- 100 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/tonne selon le modèle IPCC et l'EPA
- Entre 60 et 84 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/tonne selon le modèle Landgem de l'US-EPA (US-EPA, 2001)
- 75 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/tonne pour des déchets fortement biodégradables et 38 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/tonne pour des déchets moyennement biodégradable selon le modèle de l'ADEME.

Avec en général une teneur de CH<sub>4</sub> évaluée à 50 % du volume de biogaz total.

### 3.3. DESCRIPTION ET QUANTIFICATION DES MICROPOLLUANTS ASSOCIES AU BIOGAZ

Les micropolluants organiques à l'état de trace représentent environ 1% du biogaz en volume (soit environ 1,7 m<sup>3</sup> par tonne de déchet stocké). Les auteurs identifient plus de cent vingt à cent cinquante composés organiques différents qui proviennent de la dégradation aérobie des déchets. Parmi ces composés générés par la biodégradation, on distingue :

- Les composés générés par la biodégradation des déchets organiques fermentescibles :
  - Les composés contenant de l'oxygène (alcools, cétones, aldéhydes, esters, acides gras volatils et composés furaniques) ;
  - Les composés contenant du soufre ;
  - Certains hydrocarbures (aliphatiques et cycliques).
- Les composés anthropogéniques :
  - Les hydrocarbures aromatiques ;
  - Les hydrocarbures halogénés (chlorés, chlorofluorés, etc.)

Les micropolluants métalliques (manganèse, arsenic, antimoine, étain, chrome, etc.)

Pour chaque polluant considéré, on constate que la littérature scientifique rapporte des valeurs de concentration qui peuvent varier considérablement selon les auteurs. La comparaison des différents teneurs provenant des différentes sources bibliographiques est possible en connaissance d'un certain nombre de considérations :

- La différence de technique de prélèvement ;
- Les différences liées aux techniques analytiques (extraction notamment) ;
- La source de prélèvement (biogaz avant torchère, biogaz en sortie d'évent, biogaz issu d'une fissure, etc.) ;
- La différence de gestion des ISD
- Les différences liées à la nature des déchets ;
- Les résultats présentés ne sont jamais ou rarement reliés à une phase de production du biogaz telle que les modèles les ont établies.

Il convient cependant de souligner que l'on retrouve la plupart des micropolluants du biogaz d'un auteur à un autre.

L'agence pour l'environnement britannique (UK EPA) a édité de nombreuses publications compilant les données de mesure de composition de biogaz de sites de stockage anglais. La pratique du co-disposal (mélange de déchets ménagers aux autres déchets) ne permet néanmoins pas toujours d'utiliser directement les valeurs fournies pour ce qui concerne les solvants. Les synthèses les plus complètes sont constituées par les documents émis par l'InVS, l'INERIS et l'ASTEE. Il faut noter que l'on ne dispose que de très peu de données françaises et que la variabilité des teneurs est peu renseignée.

Dans le cadre de l'approche d'évaluation des risques sanitaires, le choix des substances traceurs du risque est délicat en raison du manque de données de mesure. Les études réalisées proposent en général le benzène, le 1,2 dichloroéthane, H<sub>2</sub>S, le chlorure de vinyle et les aldéhydes. Le méthane est utilisé comme indicateur du facteur de dilution car sa teneur dans le biogaz est relativement stable en phase de méthanogénèse avancée (60%-50%). Selon les résultats de l'étude pilotée par l'InVS, l'hydrogène sulfuré semble être le polluant le plus préoccupant pour ce qui concerne l'exposition aux polluants atmosphériques au voisinage des ISD.

Dans le cas des ISDND c'est principalement la toxicité à long terme due aux expositions à faibles doses de divers polluants, qui est porteuse d'enjeux de santé publique importants. En effet, les dispositions réglementaires limitant les rejets à l'atmosphère sont susceptibles d'éviter les expositions à de fortes doses, même pendant une courte durée. Sauf dysfonctionnement de l'installation, les rejets d'une ISDND respectant les règles d'exploitation fixées par les textes réglementaires actuels sont donc faiblement concentrés en toxiques majeurs. Ils sont donc plus porteurs d'interrogations sur le long terme (effets chroniques) que sur le court terme (effets aigus).

### **3.4. EMISSIONS CANALISEES – EMISSIONS DIFFUSES**

Les émissions gazeuses des décharges et des ISDND comprennent les émissions canalisées généralement éliminées par combustion ou valorisation ainsi que les émissions diffuses non contrôlées.

#### Les émissions canalisées

Les émissions de biogaz canalisées mais non traitées proviennent des fuites du réseau de captage, des arrêts de fonctionnement de la torchère ainsi que de la qualité de la combustion opérée au sein de celle-ci.

Les nouvelles torchères permettent une destruction efficace de la quasi-totalité des COV (efficacité de l'ordre de 99%). Les principales émissions canalisées proviennent donc des fuites sur le réseau de captage ainsi que des arrêts de fonctionnement de l'installation.

Le taux des émissions canalisées non traitées est estimé à environ 5% dans le cas d'une bonne marche de l'installation. Du fait de ce faible taux au regard de l'importance des émissions diffuses (en particulier pour les sites ne disposant pas d'une couverture

peu perméable au gaz), la contribution des émissions canalisées non traitées est en général négligée.

### Les émissions diffuses

Elles constituent la grande majorité des émissions non traitées émises par les centres de stockage. En fonction du type de couverture et de l'avancement de la mise en place du dégazage, ces émissions sont plus ou moins réduites selon les configurations de site.

Les flux mesurés en surface sont essentiellement modulés par les caractéristiques de la couverture. La perméabilité de cette dernière au biogaz dépend, entre autres paramètres, de sa saturation en eau (et donc de son état de fissuration éventuel) et de sa perméabilité intrinsèque. En général, des flux de l'ordre de 50 à 340 g CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup> sont observés (Bogner et al., 1997 ; De Visscher and Van Cleemput, 2003 ; Gebert and Groengroeft, 2006 ; Abichou et al., 2006a et b). Une synthèse en tableau 6 reprend la plupart des valeurs d'émissions rencontrées dans la littérature.

Tableau 6 : Synthèse de valeurs d'émissions surfaciques de méthane dans les décharges et les ISD

Référence	Méthode	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	type de couverture	date	Lieu	Remarque
Scheutz et al. (2007)	FTIR+traceur	8.3 g/s	50 % couverture finale : 20 cm gravier + 80 cm sol + 15 cm tv 50 % couverture provisoire Pas de collecte de biogaz	Févr. 07	Fakse, Danemark	600 000 tonnes de 1981 à 1997 (déchets mixtes dont 25% OM et 12% boues)
		2 à 3 g/s	provisoire, pas de collecte biogaz	Oct. 07		140 000 tonnes de déchets non combustibles
Corti et al. (2007)	Chambre à flux CO <sub>2</sub> +géostat+ratio VCH <sub>4</sub> /VCO <sub>2</sub> =1.2	7.7	PEHD+argile	août-06	Casa Rota (Italie)	ISD,OM
		22.1	Argile			
		60	PEHD			
		266.4	Couverture journalière			
Chanton et al. (2007)	ORS+Tunable Diode Laser	17.7-35	60 cm sol argileux + PEHD	mai-06	Nord Floride, USA	Système de recirculation de lixiviat, fuites au niveau des puits
Akerman et al. (2007)	Chambre à flux+FID	moyenne <b>2.31</b> (98% fuites en 6 points), max 10,2	membrane provisoire + sol (âge déchets 6 mois)	2005	SITA UK, Angleterre	Exploité depuis 65, 13 Mt, OM+ND, 110 ha, biogaz collecté (puits horizontaux+verticaux) et valorisé en électricité (7 MWh)
			60 cm argile (déchets 6 m-1 an)			
			1 m argile + sol (déchets 1-20 ans)			
			membrane + tv (déchets > 20 ans)			
		<b>0.032</b> (max 0.43)	1 sol compacté + végétation	2005		1981-2001,4.9 Mt OM et déchets ND, 13 ha, ancienne carrière de granite, biogaz collecté et valorisé en électricité (2 * 1MW)
		<b>10.7</b> (75 % points à 0)	argile	2004-2005	SITA, France	depuis 97, 185 000 T/an, OM + déchets ND, carrière argile, 8 ha, collecte biogaz (2 torchère 2000 et 500 m <sup>3</sup> /h)
		<b>15.4</b>	zone exploitation-couv journalière		SITA, France	depuis 96, 130 000 T/an, OM + ND, torchère 2000 m <sup>3</sup> /h)
		<b>16.8</b> (75% des points à 0)	50-70 cm argile		SITA, France	depuis 75, 80 000 T/an, OM+ND, forte pente 530 m long et 12 m haut. Torchère 2000m <sup>3</sup> /h
37	zone exploitation-déchets nus					
<b>6.5</b> (90 % des points à 0)	50 % 50 cm argile					
<b>1.02</b>	zone exploitation-collecte gaz					
Abichou et al. (2006a)	chambre à flux + krigeage (76 points pour 4100 m <sup>2</sup> )	<b>54</b> (max 596, médiane 3.3, min -4.2)	15 cm sablo-argileux		Leon County, Floride, USA	Déchets jeunes (1 an)
	chambre à flux+ krigeage (80 points pour 3700 m <sup>2</sup> )	<b>22</b> (max 330, médiane 1.6, min 6.07)	45 cm sablo-argileux			Déchets de 7 ans

Référence	Méthode	Emission surfacique de CH4 (g/m <sup>2</sup> /jour)	type de couverture	date	Lieu	Remarque
Modrak et al. (2005a)	Optical Remote Sensing	1300-1400	couverture journalière pas de collecte de biogaz	sept 02 et 03	Louisville, Kentucky, USA	Bioreacteur, puits verticaux et horizontaux
		250-640	terre végétale+argile	sept 02 et 03		Système de collecte du biogaz, pas de déchets depuis mars 2001
Modrak et al. (2005b)	Optical Remote Sensing	200	couverture journalière	janv-04	Three River Landfill, USA	ancien bioreacteur, exploité ensuite de manière aérobie
Modrak et al. (2005c)	Optical Remote Sensing	4.9 g/s (rayon de 180 m)	pas d'information	sept-03	Colorado Spring, USA	Ancienne décharge, (1957-1980, 16 ha)
McBain et al. (2005)	Micro-météorologique (IHF+TDL+traceur:N2O)	6,9 à 38.9	0.5 à 1.25 argile compactée	juin-juillet 2002	Parc Road, Ontario, USA	1950-1995, OM+DIB, pas de collecte biogaz, 9 ha
Raco et al. (2005)	Chambre à flux	61.3-1346		mai-04	Legoli, Italie	
Ishigaki et al. (2005)	Chambre à flux + thermographie + krigeage	26.4	10 cm sol	juin-01	Japon	1980-2000, DI ND, 1.5Mm <sup>3</sup> , 3.7ha, 45 m prof, collecte biogaz
		10.56		nov-01		
		0.6		févr-02		
Laurila et al. (2005)	Micro-météorologique (IHF+TDL/FID)	28-30	pas d'information	août-03	Helsinki, Finlande	380000t/an, collecte biogaz
		126	provisoire, déchets vieux de 6 semaines			
Kallistova et al. (2005)	Chambre à flux (16 points)	0.03 à 288 (moy. 16)	30-60 cm Sable+argile+cailloux (hétérogène)	printemps été 2002	65 km nord de Moscou	Fermé en 1997, 13 m déchets
Schuetz et al. (2003)	Chambre à flux	Moy. 1.97±0.88	végétation+80 cm argilo-sableux/silteux sur 40 cm de sable grossier	mai-01	Lapuyade, France	
	Chambre à flux	Moy. 37.8±14.4 (max 50)	40 cm sable/gravier grossier	mai-01		
Czepiel et al. (2003)	gaz traceur + IR mobile	24.6-89	1-2 m sol sablo-limono-argileux	1996-1997	Nashua, USA	71-96, 130000ton/an, (36%OM, 36%DIB, 13% inertes,13%boues), 25 ha (+5.5 ha co-disposal), collecte biogaz (drains verticaux et horizontaux)
Spokas et al. (2003)	Chambre à flux dynamique+krigeage	6 (90%des émissions au niveau des pentes)	Membrane PEHD 1,5 mm	2002	Lapuyade, France	221 points de mesure pour 47854 m <sup>2</sup>
Cioni et al. (2003)	Chambre à flux + krigeage	49 à 53	argile	2001	Legoli, Italie	202 points de mesure pour 49200 m <sup>2</sup>

Référence	Méthode	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	type de couverture	date	Lieu	Remarque
Taramini et al. (2003)	Chambre à flux	104.5	Pente avec couv. Argileuse	nov-01	SITA, France	189 points de mesure, site exploité depuis 1996, OM+ND, collecte biogaz et recirculation lixiviats
		48	Pente avec couv. Argileuse et membrane			
		146	Pente avec fine couche de sol			
		128	Plateau avec fine couche de sol			
		0.5	argile+Géomembrane	juil-02	SITA, France	
		10.3	couv. à faible perméabilité			
		236	pentec/couv provisoire			
Teneggi et al. (2003)	Chambre à flux	0.03-0.15	Couverture argile 1.5 à 2 m+30-50 cm sol		Rio Vigne Rio Riazzone, Espagne	OM, collecte biogaz, 52 points de mesure 70 000 m <sup>2</sup>
Einola et al. (2003)	Chambre à flux	Moy. 6.5-17 (min 0, max 92)	50 % sol sableux 50 % humus	mai 02-février 03	Ylojarvi, Finlande	7 ha, 7-10 m de haut, 1967-2001; Pas de collecte biogaz, 8 points de mesure pour 900 m <sup>2</sup>
Galle et al. (2001)	FTIR+traceur	26	0.4-1 m de couverture sablo-limono-argileuse	Avril 98-juin 99 (6 campagnes)	Falkoping, Suède	Depuis 1960, 3.5 ha, 12 m hauteur, 350 000 m <sup>3</sup> . 45% OM,Collecte biogaz
Borjesson et al. (2000)	Chambre à flux + krigeage	Moy. de 8.3 à 42		1997	Falkoping, Suède	idem, 100 points de mesure (tous les 20 m), trop faible densité de points dans les zones à forte émission

Référence	Méthode	Emission surfacique de CH4 (g/m <sup>2</sup> /jour)	type de couverture	date	Lieu	Remarque
Mosher et al. (1999)	Chambre à flux (grille 60 m-163 points)	9.1	Géomembrane + sol	juil-94	Rochester, USA	1979-1992, 19.8 ha, 2.8Mt déchets, collecte biogaz
	Chambre à flux+traceur (grille 60m, 187 pts)	Chambre : 65 traceur : 78±19 en 94 traceur : 61±1.2 en 95	journalière	août-95	Nasha, USA	1971, 25.3 ha, 2.23Mt déchets, pas de collecte biogaz
	Chambre à flux (grille 38m, 76 pts)	1.3	Géomembrane + sol (63%)	juin-95	Wayland, USA	1980, 4.5 ha, puits biogaz passifs
		11.7	Déchets			
	Chambre à flux (grille 38m, 75 pts)	17	Sol	août-94	Sudbury, USA	5.7 ha, pas de collecte biogaz
	Chambre à flux (grille 60m, 177 pts)	1.09	Géomembrane + sol (41%)	juil-95	site PLF-A, USA	1962-1996, 23 ha, 5.7Mm <sup>3</sup> déchets, collecte biogaz non opérationnelle durant mesure
		215.1	Déchets			
	traceur	130±21 en 94 130±28 en 95	ensemble site	94 et 95		
	traceur	91±12 en 94 90±30 en 95	Géomembrane + sol (18%)		site PLF-B, USA	1973, 34 ha, 8.7Mm <sup>3</sup> déchets, collecte biogaz (95%)
	traceur	51±38 en 94 23±2.8 en 95	Géomembrane + sol (100%)		site PLF-C, USA	1979, 17.8 ha, 3Mm <sup>3</sup> déchets, collecte biogaz
traceur	47±20	Géomembrane + sol (65%)	1994	site PLF-D, USA	1930, 46.5 ha, 5.7Mm <sup>3</sup> déchets, collecte biogaz (55%)	
Chambre à flux (grille 60m, 197 pts)	3.2	Géomembrane + sol (40%)	juin-95	site PLF-E, USA	1950, 19.8 ha, 3.7Mm <sup>3</sup> déchets, collecte biogaz	
	39	Déchets				
Trégourès et al. (1999)	Chambres flux 480 pts, 8 ha	96	60 cm limon, 50 cm tourbe	juil-96	Rochy-Condé, France	1988-90, 80% OM, pas de collecte biogaz
	Chambres flux 260 pts, 8 ha	89				
	Chambre statique, 240 pts, 8 ha	37±106				
	Traceur+FIR, aval site	69±24				
	FTIR+traceur, dans site	57±19				
Czepiel et al. (1996a)	Chambre à flux (grille 60m, 139 points)	58 (0-1495)	1-2 m limon sablo-argileux	94	Nashua, USA	1971-96, 130000ton/an, (36 % OM, 36%DIB, 13% inertes,13% boues), 25 ha (+5.5 ha co-disposal), pas de collecte biogaz
	Traceur	72.1±16		oct-nov 94		

Référence	Méthode	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	type de couverture	date	Lieu	Remarque
Bogner et al. (1995)	Chambre à flux (12 à 5 points)	0.0032 en 92 -0.001 en 94	limono-argileuse (centre)	92-93	Mallard Lake, USA	collecte biogaz
	Chambre à flux (29 à 6 points)	19.7 en 92 -0.001 en 94	limono-argileuse (flancs)	94		
	Chambre à flux (4 points)	1119 (max 1909 min 320)	sablo-limoneuse	88	Brea-Olinda, USA	Pas de collecte biogaz
	Chambre à flux (9 à 18 points)	4.03 (max 11.7, min 0.4)	sablo-limoneuse	94		Collecte biogaz

## 3.5. ATTENUATION DES FLUX DE METHANE PAR OXYDATION DANS LES COUVERTURES

### 3.5.1. Introduction

L'oxydation microbiologique du méthane est menée par des bactéries méthylophiles. Ces organismes sont capables d'utiliser l'énergie de l'oxydation des composés carbonés contenant un à plusieurs atomes de carbone (mais sans liaison carbone-carbone). Les méthanotrophes sont une classe des méthylophiles possédant une enzyme spécifique (méthane monooxygénase) qui leur permet d'oxyder le méthane. Ils sont abondants dans l'environnement et peuvent présenter jusqu'à 8% de la population hétérotrophe.

Dans la majeure partie des cas, lorsque du méthane diffuse dans un milieu aérobie, d'importantes populations de bactérie méthanotrophes aérobies sont trouvées. La plupart nécessite des concentrations suffisamment importantes en méthane et en oxygène et tendent à être confinées selon des bandes horizontales relativement minces et dont la position et l'épaisseur dépendent de la diffusion verticale vers le bas de l'oxygène et vers le haut du méthane.

De nombreux facteurs contrôlent l'oxydation du méthane à travers les couvertures d'ISD et les ratios mesurés et/ou modélisés varient entre 10 % et 50 %. (cf. tableau 7).

Les études de laboratoire montrent des potentiels d'oxydation de méthane au niveau des couvertures de décharges qui sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux observés sur site (Whalen et al., 1990 ; Kihlley et al., 1995). Les taux d'oxydation mesurés dans les couvertures de décharges varient de plusieurs ordres de grandeur, de  $3,37 \cdot 10^{-9}$  à  $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . (cf. tableau 7).

D'autres auteurs citent les ordres de grandeur suivants :  $0.3\text{-}16 \text{ g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (Whalen et al., 1990),

Tableau 7 : Synthèse de valeur d'oxydation et de taux d'oxydation de méthane

Référence	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	Oxydation L CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> /h	Taux d'oxydation max	type de substrat	Remarque
He et al. (2008)	265 g/m <sup>2</sup> /j	128 g/m <sup>2</sup> /j (48 %)	180-215 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Déchets de bioréacteur (3 ans) criblés à 4 mm	Colonne en laboratoire
	280 g/m <sup>2</sup> /j	25 g/m <sup>2</sup> /j (9 %)		Sol argileux-couverture de décharge	
Huber-Humer et al. (2007)	flux méthane (l/m <sup>2</sup> /h): 4-4.5 / 9.5-10.5	4-4.5 / 3.8-5.3		Déchets (15 ans âge), porosité 0.21	Colonne en laboratoire temp : 22-24°C
		4-4.5 / 5.2-6.8		Déchets +30% inertes, porosité 0.31	
		4-4.5 / 7.5-8.5		Déchets +50% inertes, porosité 0.38	
Wilshusen et al. (2004)		100-450 g/m <sup>2</sup> /j		Compost de feuille	
		100-250 g/m <sup>2</sup> /j		Compost OM	
Schuetz et al. (2004)			24-112 µg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Colonne avec sol de couverture décharge	
Schuetz et al. (2003)			0.75-1.5 µg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Mesures sur site	
Streese and Stegmann (2003)		360-480 g/m <sup>3</sup> /j (max 960)		Compost, bois broyé, tourbe	
		1400 g/m <sup>3</sup> /j		Compost	
Gebert et al. (2003)			5.3-10.7 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Biofiltre de 6 m <sup>3</sup> -Boulettes argiles expansées (67 cm), gravier (1.5 cm), sable (1.5 cm), sol (10 cm)	teneur en eau 2.5-20 % (v/v)
Stresse et al. (2001)		480-1200 g/m <sup>3</sup> /j		granule d'argile expansée, chips de bois, compost	
Hummer and Lechner (2001)	0.1-0.4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j		100%	90 cm boue de STEP + compost + 30 cm gravier	
	0.1-0.4 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j		100%	90 cm compost OM + 30 cm gravier	
Scharff et al. 2001)	0.2-0.3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j		40%	80 cm sol sur 50 cm compost	
Straka et al. (1999)	26.4-60 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j		90%	80 cm à 2 m compost + coke de houille	
Böerjesson et al. (1998)			152 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	couverture = boue de STEP	25°C
Böerjesson and Svensson (1997)	0.005-4.2 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j	100 % - 7 %		80 cm sol argilo sableux	
Bogner et al. (1997)			0.09 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Incubation en labo de sol de champs	CH <sub>4</sub> < 160 ppmv (v/v)
			11.8 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Incubation en labo de sol de champs	CH <sub>4</sub> > 160 ppmv (v/v) et < 8 % (v/v)

Référence	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	Oxydation L CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> /h	Taux d'oxydation max	type de substrat	Remarque
Référence	Emission surfacique de CH <sub>4</sub> (g/m <sup>2</sup> /jour)	Oxydation L CH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> /h	Taux d'oxydation max	type de substrat	Remarque
Czepiel et al. (1996b)			0.64-41 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Incubation de couverture de décharge en laboratoire (sol sablo-argileux)	
		1.1-70 g/m <sup>2</sup> /j		Incubation de couverture de décharge en laboratoire (sol sablo-argileux)	
Boeckx et al. (1996)			0.01 µg g ww <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>		15 °C
Kightley et al. (1995)	0.38 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /j	166 g/m <sup>2</sup> /j (40%)	27.2 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	100 cm argile	20°C
Bogner et al. (1995)		4.10 <sup>-4</sup> g/m <sup>2</sup> /j		Incubation de sol en laboratoire	1.6 ppmv CH <sub>4</sub>
		8.1 g/m <sup>2</sup> /j		Incubation de sol en laboratoire	3.5 % (v/v) CH <sub>4</sub>
Figuroa (1993)			40-128 µg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Différentes couvertures de décharges	
Whalen et al. (1990)			2.5 µg g ww <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Incubation en laboratoire de sol de surface de couverture de décharge	25°C
		45 g/m <sup>2</sup> /j	2.2 µg g dw <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>		

### **3.5.2. Paramètres qui contrôlent les émissions du biogaz et l'oxydation du méthane biogaz**

Les échanges de gaz entre les déchets et l'atmosphère se font par diffusion ou convection, ces deux modes de transport étant contrôlés par les propriétés physiques du sol, telles que la perméabilité à l'air, la porosité et la teneur en eau. De plus, les échanges de gaz sont influencés par les variations du gradient de pression entre le sol et l'atmosphère, gradient qui est lui-même contrôlé par les variations de pression atmosphérique (changement des conditions climatiques, modification de la température du sol et de l'air, production ou consommation de gaz résultant d'une activité biologique, chimique ou physique dans le sol). Le vent a également une forte influence sur les variations à court terme de la pression de l'air.

Poulsen et al. (2001) ont modélisé les migrations de biogaz près d'une ancienne décharge, ils concluent que les variations long terme de pression atmosphérique, la diffusion et l'importance des pressions dans le massif de déchets ne permettaient pas d'expliquer la totalité du biogaz émis vers l'atmosphère. Les écarts entre les valeurs mesurées et observées ont été attribués au transport induit par le vent.

#### **a) Influence des précipitations et de la teneur en eau du sol**

McBain et al. (1995) ont mis en évidence l'influence des précipitations avec une réduction systématique des émissions de CH<sub>4</sub> après chaque épisode pluvieux. Ce phénomène a également été observé par Christophersen et al (2001).

L'eau joue trois rôles importants :

- L'environnement optimal des bactéries méthanotrophes nécessite une certaine teneur en eau
- La teneur en eau joue sur la pénétration de l'oxygène dans les sols, quand la teneur en eau augmente la concentration en oxygène diminue.
- La teneur en eau influe fortement sur la diffusion des gaz dans le sol, la diffusion des gaz dans l'eau est plus lente d'un facteur 10<sup>4</sup> que dans l'air (Boeckx et al., 1996 ; Tuli et al., 2005 ; Whalen et al., 1990).

L'humidité optimale (pour les couches supérieures du sol où les bactéries sont présentes) est comprise idéalement entre 13 et 15.5 % (kg/kg de sol sec) (Boeckx et al., 1996). Toutefois, Giani et al. (2002) reportent une humidité optimale pour une couverture d'ISD de 25-30 % (kg/kg de sol sec). Czepiel et al. (1996b) relèvent des humidités massiques optimales de 15 à 22 %.

## b) Influence de la température du sol

La plupart des bactéries méthanotrophes sont mésophiles et se développent à des températures comprises entre 15 °C et 30 °C (Whalen et al., 1990 ; Christophersen et al., 2000). Leur activité est faible pour des températures inférieures à 5 °C, mais augmente significativement après 15 °C et très fortement au-delà de 20 °C pour atteindre un optimum à 30 °C (Boeckx et al., 1999).

Borjesson and Svensson (1997) ont également reporté que la température du sol peut expliquer 85 % des variations du taux d'oxydation. Czepiel et al. (1996) ont observé une augmentation de l'oxydation jusqu'à une température de 36 °C et un arrêt de l'activité bactérienne à partir de 45 °C.

Humer and Lechner (2001) ont mesuré un taux d'oxydation du CH<sub>4</sub> de 70-80% à 18°C. Les températures optimales suivantes ont été mesurées par les auteurs suivants :

- Borjesson and Svensson (1997) : 25 à 35°C ;
- Boeckx et al. (1996) : 20 à 30°C, elles diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau ;
- Whalen et al. (1990) : 31°C.

Pour une couverture de type biofiltre (6 m<sup>3</sup>, composée de boulettes argiles expansées sur 67 cm d'épaisseur, d'une couche de 1,5 cm de gravier et de 1,5 cm de sable et d'un horizon de 10 cm de sol) Gebert et al. (2003) observent une température optimale de 38 °C (minimum 3 °C et maximum 45 °C).

Si en été des taux d'oxydation du CH<sub>4</sub> via les couvertures de l'ordre de 50% ou plus sont observés, en hiver ces taux sont réduits à environ 3 à 10 % (Chanton et al., 1999 ; Chanton and Liptay, 2000 ; Giani et al., 2002 ; Spokas et al., 2006). Toutefois, à des températures ambiantes de 2°C, Christophersen et al. (2000) ont observé qu'il était possible de biodégrader tout le CH<sub>4</sub> produit dans les anciennes décharges, dans la mesure où le flux de CH<sub>4</sub> était inférieur à 70 g CH<sub>4</sub> m<sup>-2</sup> jour<sup>-1</sup>. En effet, l'activité microbologique, si le sol joue suffisamment son rôle d'isolant thermique, permet de maintenir des températures dans la couverture supérieures de 5 à 8 °C à celles de l'air ambiant (Berger et al., 2005).

Pour quantifier l'influence de la température, on utilise en général la valeur du Q<sub>10</sub>, qui représente l'augmentation du taux d'oxydation du CH<sub>4</sub> lorsque la température augmente de 10°C. Des valeurs fortes de Q<sub>10</sub> indiquent que l'activité bactérienne est fortement contrôlée par la température. Les valeurs suivantes ont été relevées dans la littérature :

- Boeckx et al. (1996) : 1.88 ± 0.14 entre 10 et 20°C.
- Christophersen et al. (2000) : entre 4.13 et 5.60.
- De Visscher et al. (2001) : 2.8

- Czepiel et al. (1996) : 2.4
- Whalen et al. (1990) : 1.9
- Christophersen et al. (2000) : 4.10 to 7.26.

Borjesson and Svensson (1997) : 3.4 to 7.3. Les auteurs expliquent ces fortes valeurs en raison des relations anti-corrélées entre la température et la teneur en eau.

### **c) La porosité et la pénétration de l'oxygène**

La porosité du sol influe directement sur la pénétration de l'oxygène dans le sol. L'oxygène est le moteur principal du processus d'oxydation. La porosité permet à l'oxygène de pénétrer dans le sol et d'être en contact avec les bactéries méthanotrophes. Borjesson et al. (2004) font état d'une relation significative entre l'oxydation du CH<sub>4</sub> et la granulométrie du sol. Les sols à forte porosité conservent le CH<sub>4</sub> et l'O<sub>2</sub> plus longtemps dans les pores conduisant à un taux plus élevé d'oxydation (Humer and Lechner, 1999).

La diffusion de l'O<sub>2</sub> dans la couverture est limitée et en général, une profondeur de pénétration de 60-80 cm est observée (Börjesson and Svenson, 1997 ; Christophersen and Kjeldsen, 2001 ; Kallistova et al. , 2005).

### **d) La matière organique la végétation et le pH**

En général, le taux d'oxydation augmente avec la teneur en matière organique dans les sols. L'utilisation d'un sol possédant une forte charge organique en couverture d'ISD est efficace pour réduire les émissions de méthane (Borjesson and Svensson, 1997 ; Christophersen et al., 2000). Il a également noté une relation entre la teneur en eau et la matière organique, ainsi la teneur en eau optimale augmente avec la teneur en matière organique (Christophersen et al., 2000). La matière organique apporte des nutriments nécessaires aux bactéries et augmente la porosité du sol, ce qui augmente la pénétration de l'oxygène.

Concernant le pH, les valeurs optimales sont comprises entre 5,5 et 8,5.

La végétation influe sur les propriétés du sol comme le pH, la teneur en eau et le transport de gaz. D'après de Visscher et al. (1999) les plantes peuvent inhiber l'oxydation du CH<sub>4</sub> lors de l'absorption d'azote. Toutefois, les racines des plantes permettent une meilleure pénétration de l'oxygène dans el sol. De plus, elles favorisent un environnement plus adapté aux bactéries.

### **e) La pression atmosphérique**

Kjeldsen et Fischer (1995), Czepiel et al. (1996), Borjesson et Svensson (1997), Christophersen et al (2001), Christophersen et Kjeldsen (2001) et Mcbain et al. (2005) ont mis en évidence la corrélation négative entre la pression atmosphérique et les

émissions de CH<sub>4</sub>. De plus, d'après McBain et al. (2005) et Christophersen et al (2001), la pression atmosphérique est le paramètre ayant le plus d'influence mais elle n'explique pas à elle seule la totalité de la variabilité temporelle des émissions de méthane.

Czepiel et al. (2003) ont calculé la relation linéaire suivante reliant la pression atmosphérique et les émissions de biogaz pour un site d'une surface de 30,5 ha :

$$\text{Emissions (m}^3 \text{ CH}_4 \text{ min}^{-1}\text{)} = -1.2 (\text{Pression en mbar}) + 1231.9$$

Avec un coefficient de régression :  $r^2 = 0.93$

Cette observation est valable lorsque le flux de gaz se fait essentiellement en mode convectif. En cas d'émissions contrôlées par la diffusion, le flux ne dépend pas de la pression atmosphérique (Borjesson and Svensson, 1997).

#### **f) La vitesse du vent**

McBain et al. (2005) ont mis en évidence une corrélation positive entre la vitesse du vent et les flux de CH<sub>4</sub>. Il est probable que cet effet soit causé par des régimes turbulent et le développement de champs de pression quasi-statiques (aspiration).

#### **g) La Diffusion à travers une membrane PEHD**

Le flux massique par diffusion du méthane à travers une membrane PEHD de 1,5 mm d'épaisseur est estimé à 0.58 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>/jour pour une pression de 101 kPa soit environ 400 µg CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>/jour.

#### **h) Les facteurs inhibant l'oxydation du méthane**

##### ***Inhibiteurs chimiques***

Des études sur des couvertures d' ISD montrent que plusieurs composés chimiques inhibent complètement l'oxydation du CH<sub>4</sub>. Ils incluent mais ne sont pas limités au C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0.01 mL L<sup>-1</sup>) ou le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1 mL L<sup>-1</sup>), tel que rapporté par Chan and Parkin (2000).

##### ***Inhibiteurs physiques***

On observe dans les couvertures d'ISD une zone optimale pour l'oxydation du CH<sub>4</sub>. La localisation de la cette zone dépend notamment du ratio O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, si un fort taux de CH<sub>4</sub> favorise le développement des bactéries méthanotrophes, il nuit à la pénétration de l'O<sub>2</sub>. En surface, la teneur en eau peut être un facteur limitant en raison de l'évapotranspiration.

Les auteurs ont mesurés les profondeurs d'oxydation optimales suivantes :

- Czepiel et al. (1996) : 5 cm à 10 cm (tests d'incubation) ;
- Visvanathan et al. (1999) : 15 à 40 cm ;
- Nozhevnikova et al. (1993) : 40 à 60 cm ;
- Borjesson and Svensson (1997) : 40 à 60 cm ;
- Barratt (1995) : 15 à 60 cm ;
- Whalen et al. (1990) : 3 à 12 cm ;
- Kightley et al. (1995) : 20 à 30 cm ;
- Humer and Lechner (2001) : 40 à 90 cm au maximum (essais sur site avec compost de boues de STEP et compost d'OM).

### **3.5.3. Exemple des barrières passives d'oxydation**

Un concept de couverture nommé barrière passive d'oxydation du méthane (BPOM, PMOB en anglais : Passive Methane Oxidation Barrier) a fait son apparition ces dernières années.

Une revue bibliographique a été réalisée par Nikiema et al. (2007) sur la biofiltration, elle présente notamment une synthèse des efficacités des types de couvertures testées.

Dans ces barrières, le choix du substrat utilisé comme support du développement des microorganismes est fondamentale. Le compost pur constitue un bon candidat en raison de sa forte teneur en matière organique (Hilger et Hummer, 2003) et en nutriments (azote, phosphore) qui sont essentiels à biosynthèse de biomasse. Toutefois, du compost mélangé avec une matrice de structure grossière peut être plus efficace en raison de l'augmentation de la porosité qui facilite la circulation de l'oxygène et réduit le risque de colmatage causé par le développement de substances exo polymères (Streese and Stegman, 2003).

Dans une BPOM, le taux d'oxydation et la croissance des bactéries méthanotrophes dépendent de la concentration en oxygène et en méthane. Un rapport  $O_2/CH_4$  de 2 :1 est requis et la concentration minimale en oxygène est d'environ 3 % (Czepiel et al., 1996 ; De Visscher et al., 1999). Le ratio  $O_2/CH_4$  est fortement influencé par l'humidité des matériaux. D'après Boeckx (1996) la teneur en eau optimale serait d'environ 50 %.

En fait, le paramètre qui exprime parfaitement l'importance relative de l'humidité dans une BPOM est le degré de saturation en eau,  $S_r$ , défini comme le ratio entre le volume d'eau et le volume de vide. Ce paramètre considère implicitement l'espace disponible pour la circulation des gaz. Ainsi, si un fort  $S_r$  favorise une meilleure oxydation du  $CH_4$

(l'humidité favorisant la croissance des microorganismes), lorsqu'il approche les 85 %, la phase air des pores devient si réduite (Aachib et al., 2004) qu'on observe une diminution des flux de gaz ce qui réduit l'efficacité de la BPOM.

Il n'y a pas dans la littérature d'éléments concernant l'influence de paramètres géotechniques comme le compactage ou la teneur en eau au champ. Pourtant ces paramètres influent sur les flux de gaz.

Les performances des BPOM sont également fortement affectées par des variables environnementales comme la pluviométrie, le pH du sol, la température et la pression atmosphérique.

### **3.6. METHODES DE MESURE DES EMISSIONS DIFFUSES**

Une des difficultés rencontrées lors de l'étude des risques sanitaires liés à l'impact d'une décharge ou une ISDND sur le milieu air est la quantification des émissions gazeuses et des contaminants associés.

Une meilleure connaissance de la production diffuse de biogaz doit permettre une meilleure estimation du risque généré par les micropolluants associés décrits plus haut. Pour cela il est nécessaire de mettre en œuvre des méthodes de mesure des fuites de biogaz à travers les couvertures d'ISD les plus pertinentes possibles et d'évaluer les flux de composés organiques volatils accompagnant le biogaz.

D'après le retour d'expérience sur les émissions diffuses de biogaz, les méthodes qui sont le plus couramment utilisées sont :

- Les chambres à flux statique ou dynamique (précision relative de 5% à 20% selon Taramini et al., 2003)
- Les méthodes micro-météorologiques
- Les mesures au niveau des processus

Le Tableau 8 présente les méthodes les plus couramment utilisées.

#### **3.6.1. Chambres à flux**

Cette méthode a un seuil de détection d'environ 0,01 ml/m<sup>2</sup>/min de gaz, en fonction du détecteur utilisé. Des chambres ont été utilisées à de nombreuses reprises pour la mesure de flux surfacique de méthane, de CO<sub>2</sub> et de COV non méthaniques sur des CSDU de classe I et de classe II (Ackerman et al., 2007 ; Taramini et al., 2003).

Les mesures ponctuelles sont interprétées en considérant une stratification des échantillons selon des groupes homogènes et en interpolant les mesures au sein des ces groupes. La somme des flux liée à l'interpolation des zones permet d'estimer le

flux total émis par le site et donc d'avoir une évaluation des émissions de méthane et de CO<sub>2</sub>, mais également de COV, à l'échelle de l'alvéole.

Czepiel et al. (1996) indiquent qu'au-delà de 7 m de distance, les mesures en chambres à flux sont indépendantes. En raison de la surface importante des ISD et de l'hétérogénéité des flux surfaciques de biogaz, il est nécessaire de réaliser un très grand nombre de points de mesure ainsi rapidement que possible si l'on veut exploiter les mesures afin d'obtenir des flux surfaciques fiables. Dans la plupart des études les espacements observés sont de l'ordre de 20 à 25 m (cf. tableau 6).

### 3.6.2. Télédétection optique

On distingue (Modrak et al., 2005a ; Modrak et al., 2005b ; Modrak et al., 2005c) plusieurs techniques :

- Optical Remote Sensing (ORS)
- cartographie radiale verticale de panache (Vertical Radial Plume Mapping : VRPM)

Cette technologie nécessite une source de lumière infrarouge, un scanner automatique, plusieurs retro réflecteurs, un interféromètre, un détecteur de luminosité, un anémomètre avec collecte automatique de données. Le scanner transmet le rayonnement infrarouge séquentiellement vers chacun des réflecteurs et collecte la lumière en retour. Une mesure très précise des longueurs d'onde optique au niveau des réflecteurs est nécessaire. Une installation type combine des mesures ORS-RPM sous le vent de la zone émettrice et des mesures OP-FTIR en amont du vent pour la mesure du bruit de fond.

La technologie OP-FTIR combine l'intégration des concentrations de méthane sur le trajet optique, les mesures météorologiques, et la modélisation aéro-dispersive pour calculer les émissions moyen de la zone considérée.

La méthode ORS-RPM permet de calculer les émissions à partir des mesures OP-FTIR mais en utilisant plusieurs trajets horizontaux et verticaux au dessus de la zone émettrice. Elle ne nécessite pas l'utilisation d'un modèle aéro-dispersif.

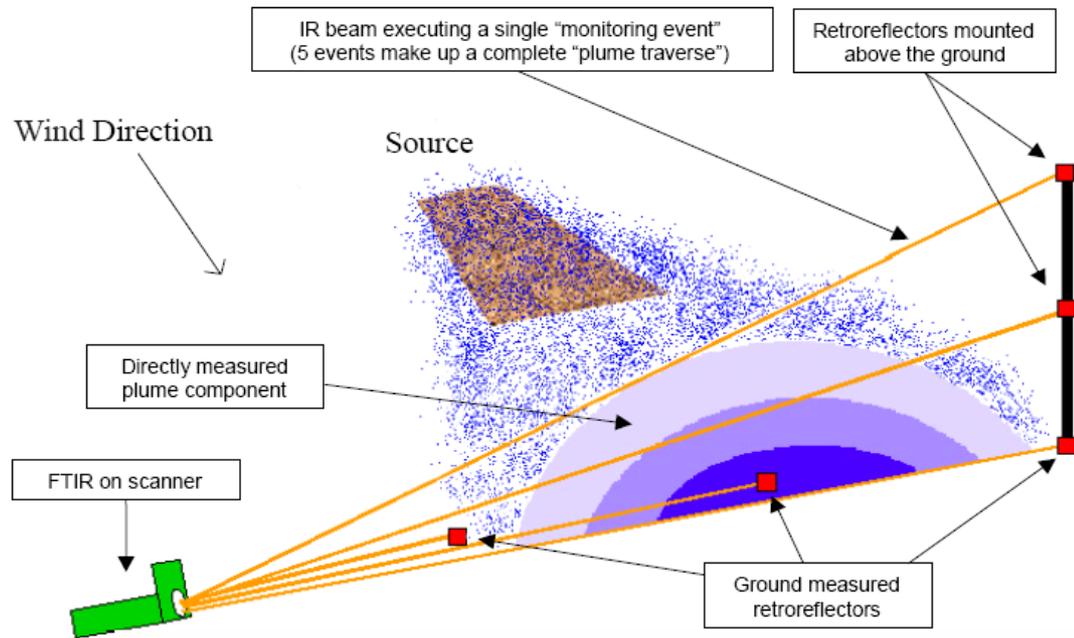


Figure 13 : Télédétection optique (Modrack et al. 2005a, 2005b, 2005c)

### 3.6.3. Méthode des traceurs

Il est possible de mesurer les émissions de biogaz en utilisant un gaz traceur diffusé à un flux connu et en mesurant la concentration de traceur et de méthane dans le panache de biogaz. Le flux massique de méthane peut être calculé à partir du ratio entre les concentrations de méthane et de traceurs dans le panache et le taux d'émission du traceur :

$$Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{traceur}} (C_{\text{CH}_4} / C_{\text{traceur}})$$

Avec  $Q_{\text{CH}_4}$  : Flux de  $\text{CH}_4$

$Q_{\text{traceur}}$  : Flux de traceur

$C_{\text{CH}_4}$  : Concentration en  $\text{CH}_4$  mesurée

$C_{\text{traceur}}$  : Concentration mesurée en traceur

Pour des surfaces de décharges de 20 à 100 ha, 3 à 4 points de relargage de traceur sont nécessaires.

Galle et al. (2001) ont utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (LP-FTIR long-path Fourier transform infrared spectroscopy) pour les mesures et  $\text{N}_2\text{O}$  comme traceur. Le  $\text{SF}_6$  est également utilisé comme traceur car il est facilement mesuré et présente un bruit de fond très faible. Toutefois il présente un risque

environnemental en raison de son fort potentiel de gaz à effet de serre. Avec des conditions météorologiques favorables, les auteurs estiment que la précision est de 15 à 30 %.

### 3.6.4. Méthode micrométéorologiques

Ces méthodes sont basées sur les bilans de masse dans l'atmosphère. Leurs avantages sont qu'elles ne perturbent pas la zone de mesure et qu'il est possible d'intégrer les flux sur toute la zone de mesure (McBain et al., 2005). Par contre, elles nécessitent du matériel sophistiqué et le système de mesure est peu mobile ; de plus le succès des mesures dépend des conditions météorologiques.

La méthode du bilan de masse (integrated horizontal flux : IHF) est basée sur la mesure des concentrations en méthane et de la vitesse du vent à différentes hauteurs au dessus de l'ISD. Pour chaque niveau, les flux horizontaux de méthane peuvent être exprimés comme étant le produit de la concentration en méthane et de la vitesse du vent.

$$F = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N \Delta \bar{c}_i \Delta \bar{u}_i \Delta z_i$$

Avec L : Longueur horizontale de la surface émettrice

$\bar{u}_i$  : vitesse horizontale moyenne du vent à la hauteur i

$\Delta z_i$  : épaisseur de la couche d'air entre 2 hauteurs de prélèvement (i)

$\Delta c_i$  : différence de concentration moyenne avant et après que le volume d'air soit passé au dessus de la surface émettrice, mesurée pour chaque hauteur de prélèvement.

La somme de ces flux est liée à la distance entre 2 mâts de mesure. La Méthode IHF ne peut tenir compte de vents verticaux ou turbulents. L'erreur de mesure estimée (Denmead et al., 1998) est en général inférieure à 15 % du flux total.

La méthode « Eddy covariance » permet le bilan de masse de méthane sur la base de flux verticaux générés par des turbulences. Le flux de méthane par unité de surface à un temps et une localisation donnés est calculé à partir du produit de la vitesse verticale du vent et des concentrations locales en méthane. Les mesures doivent être effectuées à haute fréquence (10 Hz) et intégrées sur de longues périodes en raison de la grande variabilité de la composante verticale du flux turbulent (Trégourès et al., 1999). Cette méthode nécessite un terrain relativement plat, ce qui limite son application aux ISD. Toutefois, une équipe de chercheurs du Finnish Meteorological Institute rapporte une expérience positive de l'utilisation de cette méthode pour la quantification des émissions de biogaz (Laurila et al., 2005).

### 3.6.5. Thermographie infrarouge

La décomposition anaérobie des déchets produit de la chaleur ainsi que du biogaz. La température des gaz est généralement de 35°C à 50°C. Via un transport convectif, les gaz chauds qui s'échappent à travers la couverture peuvent être mis en évidence par imagerie infrarouge. Une caméra thermique infrarouge (Thermal InfraRed : TIR) détecte des surfaces chauffées par le biogaz sur les longueurs d'onde de 8  $\mu\text{m}$  – 13  $\mu\text{m}$ . Lewis et al. (2003) ont étudié les limites d'application de cette technologie pour détecter les fuites de biogaz. Ils concluent qu'elle ne peut être utilisée que pour une étape de screening pour identifier les fuites majeures. La sensibilité n'est pas suffisante pour identifier des petites fuites ne générant pas un contraste de température suffisant. De plus certaines anomalies thermiques ne sont pas dues à des fuites de biogaz (torchère, eau stagnante, etc.).

Tableau 8 : Méthodes de mesure des émissions de méthane dans les ISD (Scharff et al., 2000 ; Galle, Samuelsson et al., 2001 ; Tregoures, Beneito et al., 1999; Czepiel, Mosher et al., 1996).

Méthode	Description	Avantages	Désavantages	Bilan
<b>Les chambres de flux</b>				
Chambre de flux statique	Une chambre de flux est mise en place sur la couverture pour mesurer les flux de biogaz. La surface d'une chambre est d'environ 1m <sup>2</sup>	Simplicité, couramment utilisée ; présente de bons résultats si les points de mesure sont suffisamment nombreux	Faible surface de mesure et non prise en compte des hétérogénéités de surface, grand nombre de points de mesure nécessaire, l'évolution des concentrations dans la chambre peut réduire le flux diffusif. Coûteux.	Désaccords concernant l'adéquation pour mesurer les flux de biogaz. Efficace pour étudier les hétérogénéités (petite échelle) et faire le lien entre les flux mesurés et les propriétés des sols
Chambre de flux dynamique	Idem que le statique mais en circuit ouvert.	Plus compliquée et coûteuse que la précédente. automatisable	Idem statique, la mesure est perturbée par le problème de gradient de pression qui altère le flux.	Similaire à la chambre de flux statique.
Méthode de gradient de sol	Le gradient du CH <sub>4</sub> est multiplié par la diffusivité efficace, estimée à partir de : -flux gaz inerte ou traceur, -estimation de la teneur en eau du sol	Simple. Procure des informations concernant la production et l'oxydation.	Faible taille prélèvement ne permet pas de prendre en compte les hétérogénéités, grand nombre de points de mesure nécessaire. Difficile d'estimer la diffusivité.	Similaire à la chambre de flux statique
<b>Les méthodes micro-météorologiques</b>				
Mesure de panache mobile	Mesure flux CH <sub>4</sub> à l'aide de transects en amont et en aval/vent avec un analyseur à réponse rapide type TDL ou Transformée de Fourier Infra Rouge (FTIR). Combinée avec un modèle apéro-dispersif pour calculer le flux total. Un traceur est utilisé pour faciliter la modélisation.	L'hétérogénéité est prise en compte. Des mesures continues sont possibles	Coûteuse et difficile techniquement	Une des meilleures techniques disponibles mais coûteuse et n'offrant que des estimations à court terme. Besoin de recherche : quels sont les échantillonnages les moins denses (et donc les moins coûteux) et les plus fiables possibles.
Eddy Covariance	Mesure de la covariance entre les anomalies de concentration et de flux vertical de l'air, afin d'estimer le flux net entre la surface et l'atmosphère. Nécessite une mesure rapide et précise du méthane couplée à une mesure rapide de la vitesse du vent.	Intègre la mesure sur une grande surface.  Enregistrement continu  Méthode bien développée pour la mesure du flux de CO <sub>2</sub> .	Actuellement limité au court-terme, coûteuse et avec une précision relative. Les algorithmes de traitement de données actuels ne sont applicables que pour des terrains homogènes et pour des émissions simples et homogènes.	Prometteur à long terme pour estimations en continues. Besoin de recherche :- augmenter la précision et obtenir une réponse plus rapide concernant la mesure du CH <sub>4</sub> comme avec la méthode TDL (tunable diode laser). - développement d'algorithmes adaptés à des terrains complexes et des émissions hétérogènes.

Méthode	Description	Avantages	Désavantages	Bilan
Méthode de bilan de masse	Mesure de concentration en méthane et de vitesse du vent à différente hauteur au-dessus de la décharge. Le flux massique total est ensuite calculé.	Peut mesurer des émissions sur de grandes décharges ; mesure continue possible ; peut mesurer le CO <sub>2</sub> simultanément.	Limité par la géométrie du site ; des mises à l'échelle pour obtenir les émissions totales sont toujours nécessaires ; le signal est enclin à des variations spatiales et temporelles.	Relativement simple, mais précise uniquement pour des conditions atmosphériques particulières.
<b>Les mesures au niveau des processus</b>				
Isotopes stables	Les ratios isotopiques sont mesurés dans l'air, le gaz des sols, les chambres à flux, ou durant incubations en laboratoire. Utilisé pour déterminer les sources de substrat, les processus microbiologiques, les cinétiques, etc.	Combinés avec des modèles aéro-dispersifs, permet d'estimer les flux sur de grandes surfaces. Utilisés sur les sols, des chambres permettent de visualiser les processus	Coûteux	Efficace pour étudier les processus, et les flux bruts (production et consommation) plutôt que les flux nets.
Mesures sur carottes de sol	Etudes de prélèvement de sols pour déterminer des taux de génération, diffusion et oxydation	Etude des processus de génération et oxydation	Haute résolution spatiale et temporelle, mais faible résolution en surface	Peut être utilisée en appui à d'autres méthodes

### 3.7. MODELISATION DU TRANSPORT ET DE L'OXYDATION DU CH<sub>4</sub> DANS LA COUVERTURE DES ISD

#### 3.7.1. Le modèle micrométéorologique (Gryning et al., 1987 ; Van Ulden, 1978)

Ce modèle est basé sur la solution analytique de l'équation d'advection-diffusion Eulérienne d'une source linéaire et extrapolée au cas d'une surface.

La distribution des concentrations  $C(x,y,z)$ , en aval de la zone émettrice peut être décrite selon l'équation suivante (Pasquill et Smith, 1983) :

$$C(x, y, z_m) = Q_p \frac{D_y(x, y) D_z(x, z_m)}{U}$$

Avec :

- $Q_p$  : flux émis par une surface unitaire (mg s<sup>-1</sup>)
- $D_y$  : fonction de distribution transversale au vent des concentrations
- $D_x$  : fonction de distribution verticale des concentrations
- $U$  : vitesse effective à mi hauteur du panache
- $Z_m$  : hauteur du point de mesure par rapport au sol

Il existe plusieurs types de modèles pour décrire le transport de CH<sub>4</sub> et son oxydation dans les couvertures d'ISD. Bogner et al. (1997) considèrent les collisions des molécules de CH<sub>4</sub> contre les particules de sol et la biomasse pour décrire la diffusion et l'oxydation.

### 3.7.2. Modèle de production de biogaz

Un des modèles de production le plus utilisé est le modèle de décroissance du premier ordre (IPCC, 1996). Ce modèle considère une production de biogaz au cours du temps selon une cinétique du premier ordre. Dans un premier temps, le potentiel de génération de méthane correspondant à chaque année de stockage est calculé :

$$L_0 = FCM \cdot COD \cdot COD_F \cdot F \cdot 16/12$$

Avec :

$L_0$  : Potentiel de production de méthane ( Mg CH<sub>4</sub> / Mg déchets)

FCM : Facteur de correction de méthane tenant compte de la stabilisation aérobie partielle dans le cas de décharge ouverte (MCF = 1 pour les ISD couvertes et 0,4 à 0,8 pour les « dépotoirs »).

COD : Fraction de carbone organique dégradable dans les déchets. La méthode IPCC propose des données pour l'estimation de cette valeur selon la composition des déchets.

$COD_F$  : Fraction de COD convertie en biogaz.

F : Concentration de méthane dans le biogaz (0.5 par défaut).

Ensuite, la production de biogaz est calculée selon la formule :

$$CH_4(t) = \left( \left( \sum_{x=x_0}^t A \cdot k \cdot MSW_T(x) \cdot MSW_F(x) \cdot L_0(x) \cdot e^{-k(t-x)} \right) - R(t) \right) \cdot (1 - OX)$$

Avec :

CH<sub>4</sub>(t) : méthane émis durant l'année t (Mg)

A : facteur correctif (1-e<sup>-k</sup>/k)

k : Constante de production de méthane.

t,x : années

x<sub>0</sub> : première année de stockage

R(t) : méthane collecté à l'année t

OX : fraction de méthane oxydée à travers la couverture

## 4. Avancement de la partie expérimentale

### 4.1. RAPPEL DE LA METHODOLOGIE

#### 4.1.1. Organigramme

Le projet est organisé selon la structure suivante :

- Prélèvement :
  - d'air ambiant au niveau de la couverture de la décharge selon un profil transept protocole bien défini (cf. § 7.1.2) ;
  - de gaz dans les déchets ;
  - de gaz au sein de la chambre à flux de l'INERIS.
- Mesures et analyses :
  - Mesures de la vitesse et de la direction du vent en chaque point de mesure, de la pression atmosphérique, de la température, de l'humidité de la couverture ;
  - Analyse isotopique sur le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) des différents échantillons afin de quantifier la part de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> provenant du biogaz ;
  - Analyse en parallèle des concentrations en gaz :
    - Au niveau de tous les points de mesure (déchets, profils et chambre à flux) : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S systématiquement par PID et IR (sur site),
    - Au niveau des déchets : BTEX, solvant chlorés et chlorure de vinyle ponctuellement par CPG/SM (en laboratoire) ;
- Modélisation aéro-dispersive afin de calculer le flux de biogaz permettant d'obtenir les concentrations mesurées en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub>.
- Validation du flux calculé :
  - A l'aide des campagnes de mesures
  - Chambre à flux statique
  - Bilan de masse
  - A l'aide des formules utilisées dans la littérature

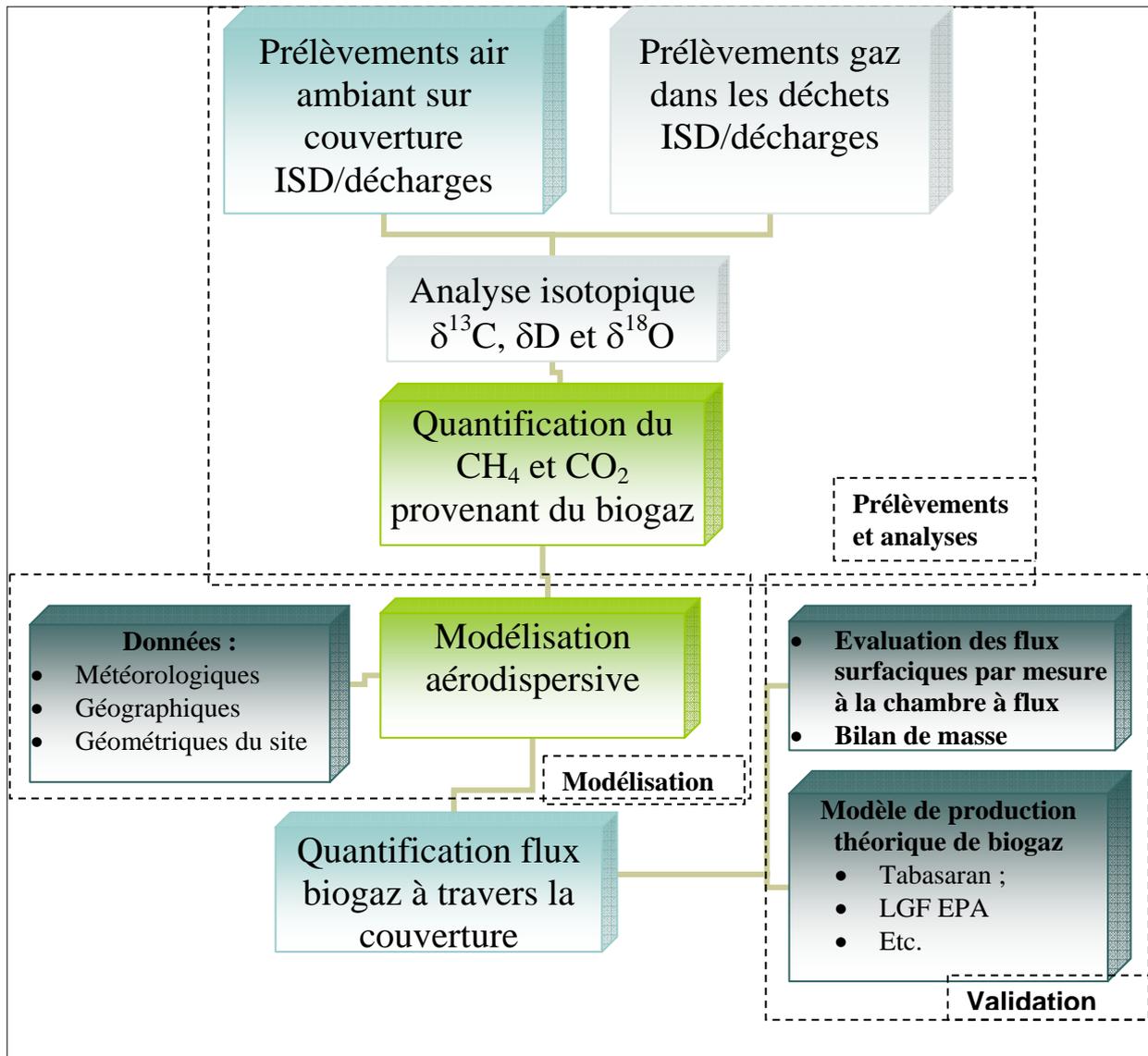


Figure 14 : Organigramme de la méthodologie

#### 4.1.2. Prélèvement des échantillons

La figure suivante présente le déroulement d'une campagne de terrain tel que prévue dans le projet ISOBIOGAZ.

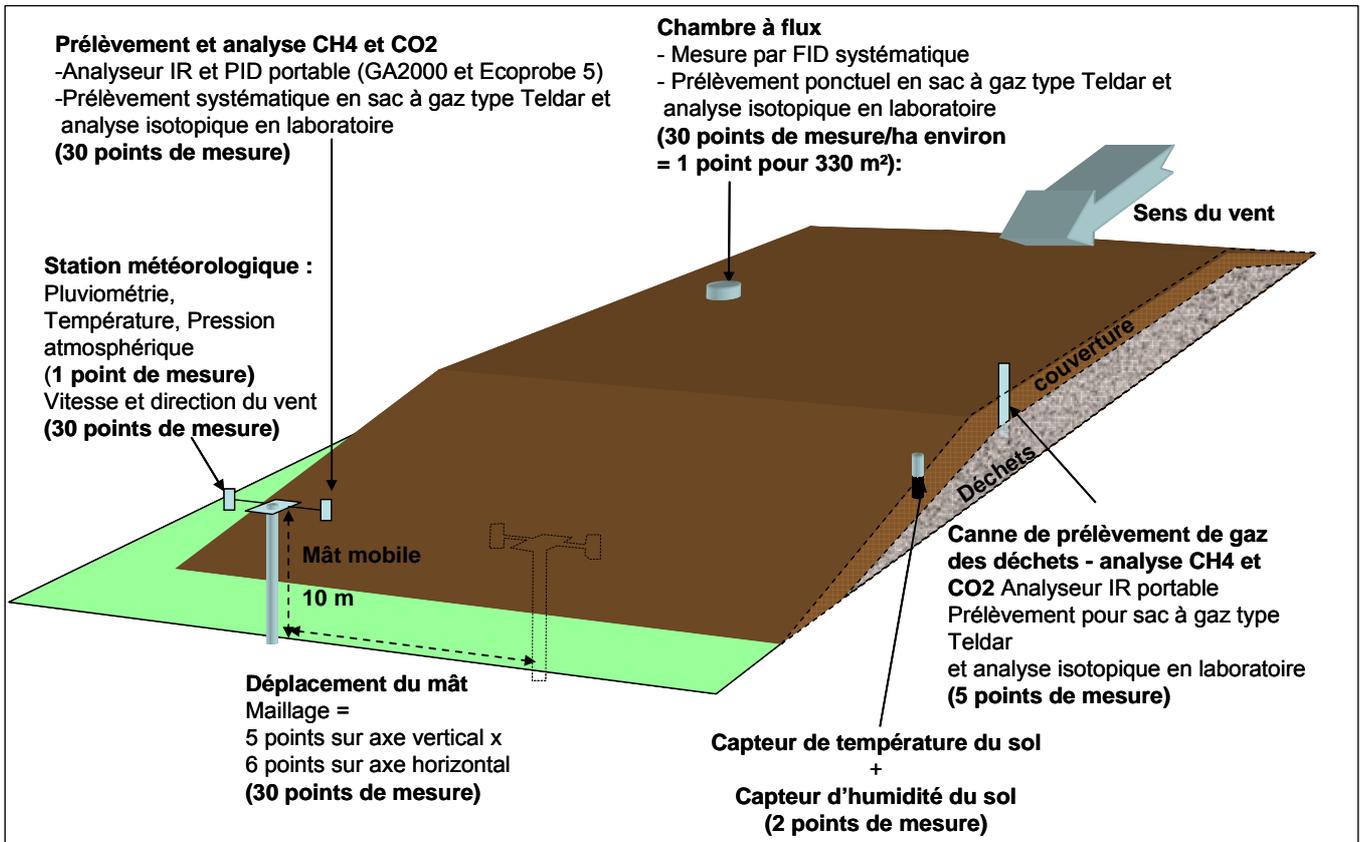


Figure 15 : Schéma d'une campagne de mesure

On utilise l'équipement suivant :

- Un système de mât monté sur remorque permettant des prélèvements de gaz jusqu'à 10 m de hauteur, le mât est modulable et est maintenu à l'aide de câbles réglables en tension et fichés dans le sol. Il supporte une plate-forme réglable en hauteur, celle-ci est équipée d'un anémomètre, d'une girouette, d'un appareil portable de mesure du CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (Par PID (Photo-Ionisation Detector) et IR : ECOPROBE 5 (<http://www.rsdynamics.com>)) et d'une pompe pour le prélèvement de gaz en sac.
- Pour le prélèvement de gaz et mesure isotopique en laboratoire
  - Deux pompes portables de prélèvement de gaz,
  - Des sacs à gaz aluminium, nylon polyéthylène,
- Une station météorologique permettant de mesurer :
  - La pluviométrie du site (pas de temps horaire)
  - Vitesse et direction du vent en chaque point de prélèvement (pas de temps 2 min)

- Pression atmosphérique du site (pas de temps horaire)
- La température en chaque point de prélèvement (pas de temps 2 min)
- Des capteurs pour la mesure des paramètres du sol
  - Mesure de la succion (pas de temps horaire)
  - Mesure de la température (pas de temps horaire)
- Pour les chambres à flux :
  - Mesures de flux surfaciques de gaz à la chambre à recirculation (brevet INERIS) et prélèvements de gaz pour analyses

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une méthode brevetée consistant à suivre l'enrichissement en gaz émis par le sol dans le volume d'une chambre à recirculation de 0,25 m<sup>2</sup> à l'aide d'un détecteur.



Figure 16 : Chambre à recirculation externe utilisée (INERIS)

Une détection par FID (pour le méthane) complétée par un ECOPROBE 5 (détection IR pour le CO<sub>2</sub>) est utilisée pour suivre les flux de méthane et de CO<sub>2</sub>, permettant ainsi de réaliser une mesure quantitative des flux de biogaz.

Les mesures ponctuelles sont interprétées en considérant une stratification des échantillons selon des groupes homogènes et en interpolant les mesures au sein des ces groupes. La somme des flux liée à l'interpolation des zones permet d'estimer le flux total émis par le site et donc d'avoir une évaluation des émissions de méthane et de CO<sub>2</sub>, mais également de COV, à l'échelle de l'alvéole.

Le suivi analytique sur site par détection FID et IR est complété par la réalisation de 2\*4 prélèvements sur canisters et analyse par CG/FID en laboratoire (dérivé de la méthode US EPA TO 15)

Principe : voir Figure 17. Il s'agit d'une méthode utilisée pour le prélèvement de polluants à l'air ambiant, donc très sensible.

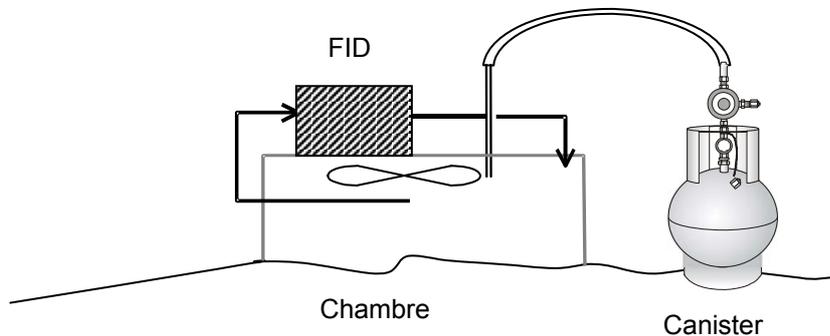


Figure 17 : prélèvement par canister d'air dans la chambre

Les canisters sont des bonbonnes en acier passivées intérieurement, d'un volume de 1 à 6 litres. Au retour au laboratoire, un échantillon est prélevé par pompage du canister vers un tube d'adsorbant, lequel est ensuite analysé par thermodésorption/chromatographie en phase gazeuse/détecteur à ionisation de flamme.

Cette méthode permet de rechercher, sur le même prélèvement d'air : le chlorure de vinyle, les BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, ainsi que le trichloréthylène et le tétrachloréthylène. Les limites de quantification sont comprises, selon les composés, entre 0,3 et 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les analyses seront réalisées à l'INERIS.

## 4.2. CHOIX DU SITE

Le choix du site a été effectué en collaboration avec SITA, principal exploitant d'installations de stockage de déchets ménagers et assimilés en France et partenaire du projet ISOBIOGAZ, selon les critères suivants :

- Morphologie du site permettant d'avoir un relief simple sans perturbation ;
- Surface d'environ 3 à 4 ha, de manière à pouvoir effectuer chaque campagne de terrain en moins de 5 jours ;
- Couverture émettant beaucoup de biogaz (idéalement une couverture provisoire non équipée de réseau de biogaz).

Cet ensemble de critères, très sélectifs, a très fortement réduit le choix des possibilités en terme de choix de site.

Initialement le site de Chevilly (45) avait été sélectionné, une précampagne a même été réalisée sur une journée le 12 juin 2008 (mesures de chambres à flux en couverture), toutefois des travaux d'extensions du site ont entraîné l'abandon de ce site pour le projet (stockage de matériaux sur la zone initialement sélectionnée).

Finalement, deux zones du site de Sonzay (37) ont été retenues (cf. Figure 18) :

- A l'Ouest : couverture sablo-argileuse de 1 m d'épaisseur, les déchets sont jeunes (fin exploitation en 2007)
- Au Sud : couverture sablo-argileuse de 50 cm d'épaisseur, les déchets ont 7 à 8 ans.

La station météorologique dédiée au projet a été mise en place au mois de septembre (cf. Figure 20) avec un enregistrement au pas horaires (pluviométrie, température, humidité de l'air, vitesse et direction du vent, température dans les 10 premiers centimètres du sol).

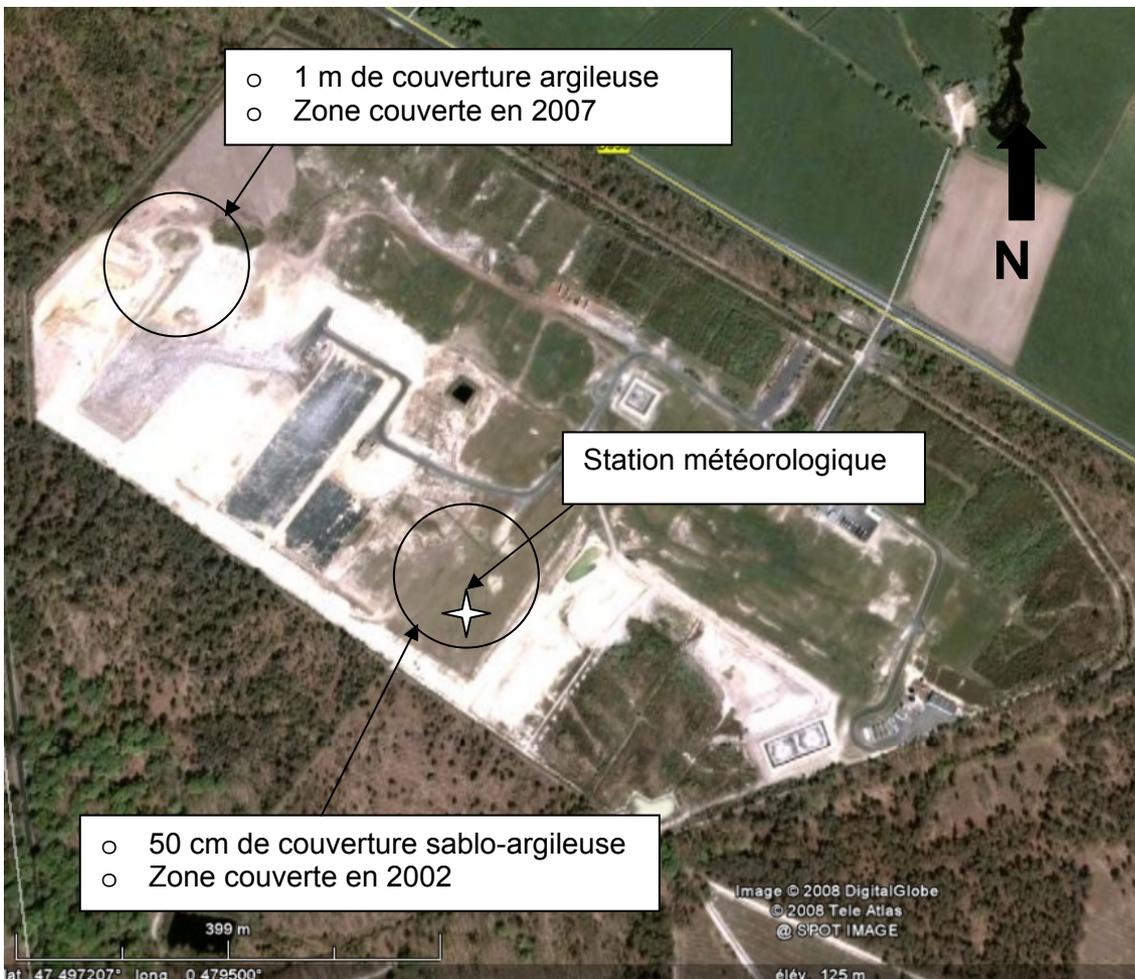


Figure 18 : Site de Sonzay

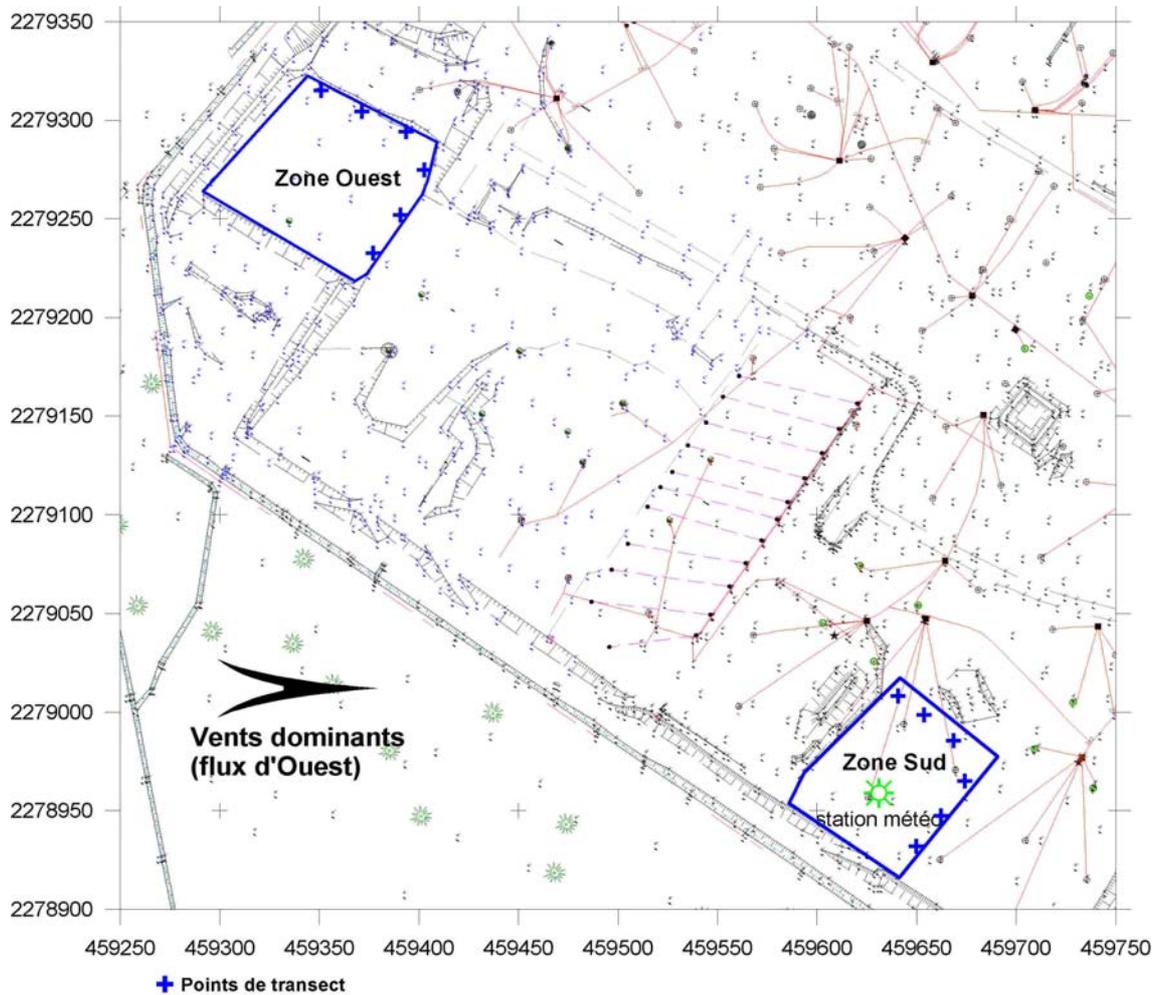


Figure 19 : Site de Sonzay localisation prévue des points de transect

La géométrie et la localisation des points de transect de deux zones sont présentées en Figure 19. Les zones présentent les surfaces suivantes :

- Zone Sud : 5500 m<sup>2</sup>. (espacement moyen entre les points de transect : 20 m)
- Zone Ouest : 6775 m<sup>2</sup> .(espacement moyen entre les points de transect : 24 m)



Figure 20 : Station météorologique

### 4.3. METHODE ANALYTIQUE

L'acquisition récente de la spectrométrie de masse en flux continu (Figure 21) a permis au Laboratoire des Isotopes Stables d'étendre le champ d'échantillons analysables, notamment par une augmentation très nette (au minimum d'un facteur 100) de la sensibilité de l'analyse.

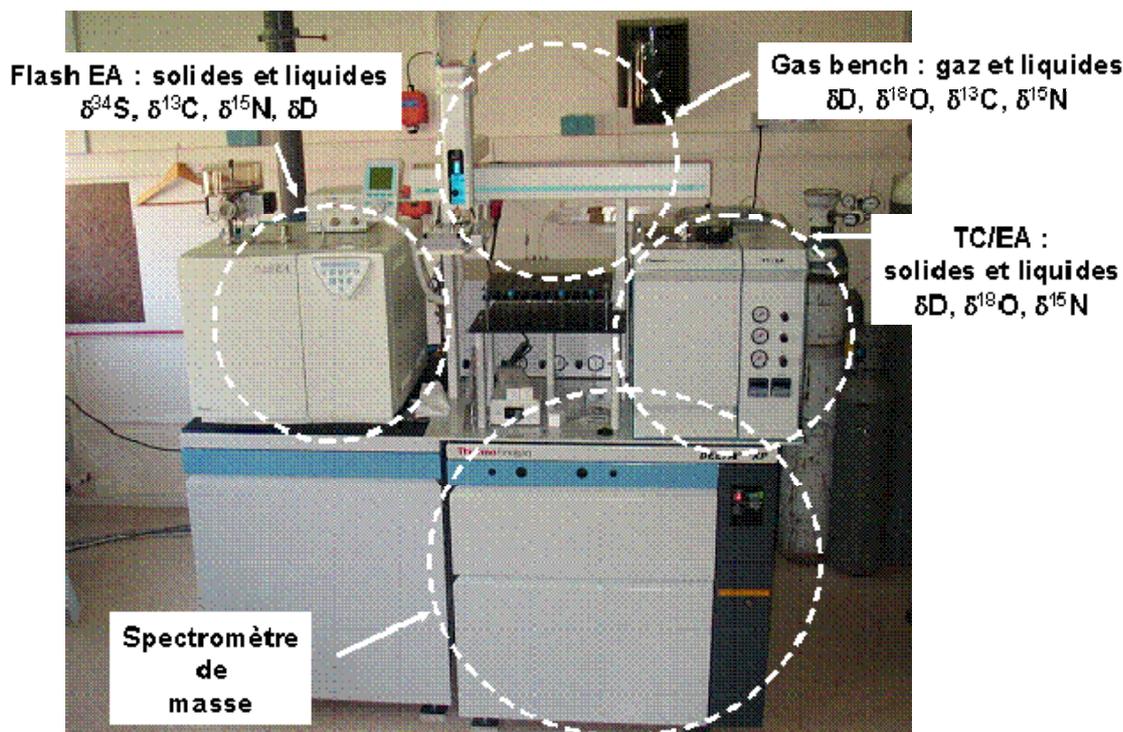


Figure 21 : Spectromètre de masse en flux continu (Thermo Delta Plus XP).

#### 4.3.1. Prélèvements des échantillons

Le prélèvement des échantillons est dans le cas présent une des parties les plus critiques du projet, dans la mesure où le protocole d'échantillonnage doit permettre de prélever/transférer les gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) dans des petits « vacutainers », seul moyen de pouvoir les analyser ensuite en flux continu.

Les prélèvements seront effectués dans des sacs multicouches (nylon, polyéthylène, aluminium, polyéthylène) qui sont très peu perméables aux gaz et ont été choisis en raison de leur meilleure performance par rapports aux sacs Tedlar classiquement utilisés pour le prélèvement d'échantillons de gaz. Ils comportent une valve et un manchon équipé d'un septum pour les prélèvements avec une seringue étanche au gaz (cf. Figure 22).



Figure 22 : Sac nylon-aluminium-polyéthylène pour les prélèvements de gaz

En suite, le gaz est prélevé par une seringue étanche au gaz et injecté pour mesure.

#### 4.3.2. Analyse $\delta^{13}\text{C}$ du $\text{CO}_2$

L'analyse des compositions isotopiques du carbone du  $\text{CO}_2$  gaz est directement possible avec le périphérique Gaz Bench (Figure 23). Les échantillons sont disposés dans des vacutainers (taille minimale 2 ml), dans lesquels une prise automatique d'échantillons est faite par un passeur automatique. Le  $\text{CO}_2$  est séparé des autres gaz par chromatographie en phase gazeuse, puis transféré dans la source du spectromètre pour analyse.

A l'heure actuelle, l'analyse n'est pas en routine, et nécessite donc du temps de développement, mais selon les données constructeur l'analyse est possible pour des vacutainers de 12 mL avec des concentrations atmosphériques de  $\text{CO}_2$  de l'ordre de 400 ppm, avec une erreur associée de  $<0.2 \text{ ‰}$ .

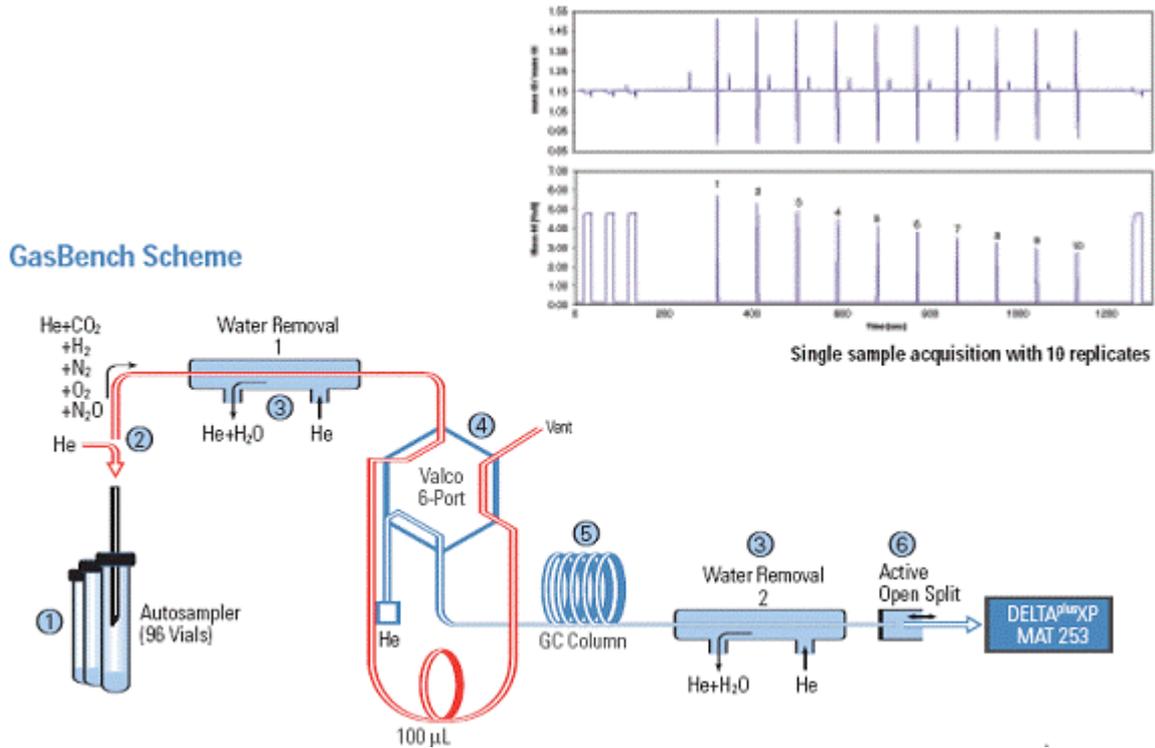


Figure 23 : Principe de fonctionnement du Gas Bench.

#### 4.3.3. Analyse $\delta^{13}\text{C}$ & $\delta\text{D}$ du $\text{CH}_4$

L'acquisition récente du module Trace GC par le BRGM ouvre la porte aux analyses isotopiques des composés organiques (Figure 24) et plus généralement au « Compound Specific Isotope Analysis » (CSIA).

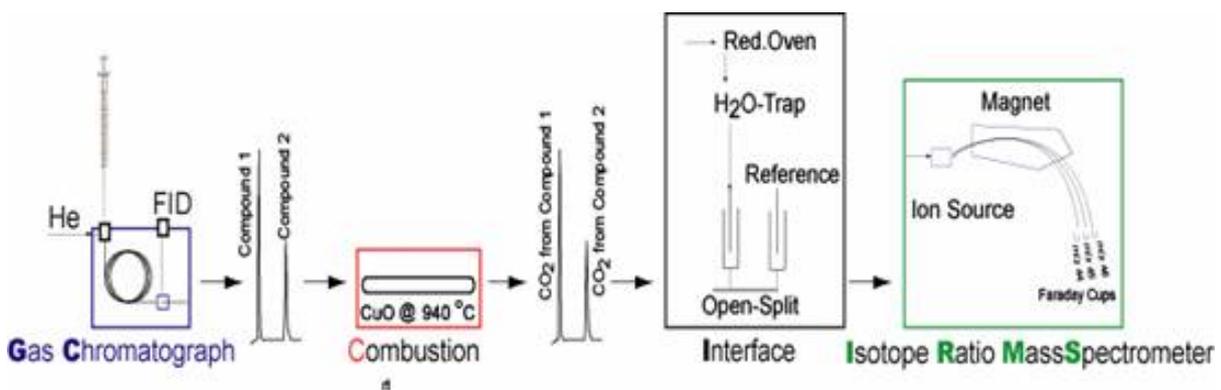


Figure 24 : Principe de fonctionnement du Trace GC

Les échantillons sont introduits dans le système, et les différents gaz séparés de manière chromatographique. Chaque gaz ainsi élué individuellement est ensuite

totalemment oxydé en CO<sub>2</sub> (ou réduit en H<sub>2</sub>) avant d'être analysé isotopiquement ( $\delta^{13}\text{C}$  ou  $\delta\text{D}$ ).

Dans le cas présent, la difficulté réside dans l'introduction de l'échantillon dans le périphérique, c'est-à-dire son transfert depuis le sac Tedlar de prélèvement vers l'injecteur du Trace. Cette étape nécessite une mise au point et plusieurs pistes sont actuellement étudiées :

- piégeage cryogénique des gaz cibles au niveau de l'injecteur lui-même, puis émission par chauffage instantané vers les fours d'oxydo-réduction. Cette option nécessite la modification de l'injecteur actuellement en place afin de pouvoir y faire circuler de l'azote liquide (ou un gaz refroidi par de l'azote liquide) afin d'y créer un volume de piégeage suffisant.
- transfert cryogénique des gaz cibles depuis les sacs aluminium vers des vacutainers, et injection automatique dans le Trace GC.

L'utilisation du Trace GC permettra la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> sur la même injection, et l'analyse du  $\delta\text{D}$  du CH<sub>4</sub> sur une seconde injection.

#### **4.4. PLANNING 2008 ET 2009**

##### **4.4.1. Campagnes de terrain**

Deux campagnes de terrain sont prévues dans le projet pour collecter les données :

- au mois d'octobre 2008 (sur la période semaine 42 et 43)
- au printemps 2009

Deux ateliers travailleront en parallèle sur site :

- Un atelier BRGM (deux personnes durant 3 jours pour chaque campagne) pour :
  - le prélèvement de biogaz à l'aide du mât mobile,
  - la mesure directe du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> à l'aide du mat mobile et des analyseurs portables,
  - le prélèvement de biogaz dans les déchets (pour mesure isotopique, mesure [CO<sub>2</sub>] et du [CH<sub>4</sub>], BTEX, solvant chlorés et chlorure de vinyle par CPG/SM)
- Un atelier INERIS (deux personnes durant 5 jours pour chaque campagne) pour :
  - La mesure par chambre à flux
  - Le prélèvement de biogaz pour mesure

Il est prévu par campagne :

- Un maillage d'environ 30 points de prélèvement (pour analyse isotopique et pour mesure directe du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>) pour le transect (mesure et prélèvement à 2, 4, 6, 8 et 10 m de hauteur pour 6 profils répartis régulièrement en bordure du site étudié)
- 5 points de prélèvement de gaz dans les déchets (pour mesure isotopique, mesure [CO<sub>2</sub>] et du [CH<sub>4</sub>], BTEX, solvant chlorés et chlorure de vinyle par CPG/SM)
- 100 chambres à flux (30 points par hectare)
- La mesure en continue de la température du sol, de la succion du sol, de la pression atmosphérique

#### 4.4.2. Modélisation

Les flux de biogaz émis par l'ISD seront obtenus par plusieurs méthodes indépendantes dans un processus de validation. Les mesures effectuées sur le terrain seront calées à l'aide d'un modèle aéro-dispersif de type gaussien, où la variable d'ajustement sera le flux émis à la source (la décharge). On obtiendra ainsi le flux émis par ajustement itératif.

Les flux de biogaz ainsi modélisés seront comparés avec :

1. les mesures en chambres à flux (cf. § 7.1.2) ;
2. les résultats de la méthode par bilan de masse. Dans cette méthode, les concentrations en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> sont mesurées en même temps que la vitesse du vent le long d'un profil vertical d'une dizaine de mètres. Les profils sont interprétés, et les émissions en gaz issues des secteurs situés en amont (par rapport au vent) du point de mesure sont obtenues à partir de la formule (Schraff et al., 2003) :

$$J = \frac{\int_{z=0}^{z=l} u_z (c_z - c_l) dz}{x}$$

Avec : J : le flux de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub> à travers la couverture (l.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>);

u<sub>z</sub> : la vitesse du vent à la hauteur z (m.s<sup>-1</sup>)

c<sub>z</sub> : concentration en CH<sub>4</sub> ou en CO<sub>2</sub> à la hauteur z (l.m<sup>-3</sup>)

c<sub>l</sub> : bruit de fond en concentration de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub> (l.m<sup>-3</sup>)

l : hauteur du mât (m)

x : distance horizontale entre la source d'émission et le profil

Les concentrations en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub> seront mesurées par méthode IR et PID.

L'originalité du projet est d'effectuer plusieurs profils verticaux selon un transect perpendiculaire à la direction principale du vent ce qui permet d'obtenir une estimation plus précise de la production de biogaz.

3. les résultats des modèles de production théorique de biogaz. Plusieurs modèles seront ainsi utilisés (Tabasaran, 1976 ; IPCC, Landgem de l'EPA, TNO : Oonk et al., 1994).



## 5. Conclusion

L'objectif du présent projet est de développer une méthode de mesure, basée sur la mesure isotopique, permettant de quantifier le biogaz diffusant à travers la couverture des Installations de Stockage de Déchets dangereux et non dangereux (ISDD et ISDND).

Une méthode de mesure de ces émissions diffuses est en cours de développement. Elle est basée sur l'analyse du fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> et permet de quantifier dans un échantillon d'air la part de gaz provenant du biogaz. Si cette méthode est relativement bien connue concernant le CO<sub>2</sub>, elle a nécessité un important développement pour le CH<sub>4</sub> en raison des contraintes techniques et de son caractère novateur.

Un système de mat mobile de 10 m de haut, permet de réaliser les prélèvements de gaz à différentes hauteurs et suivant des transects choisis en fonction des conditions météorologiques.

Les méthodes analytiques isotopiques n'étant opérationnelles que depuis fin octobre 2008, elles seront testées de manière approfondie en hiver 2008-2009 (période non favorable aux campagnes de terrains) et les deux campagnes prévues seront réalisées au printemps et à l'été 2009.



## 6. Bibliographie

- Aachib, M., Mbonimpa, M., Aubertin, M., 2004. Measurement and Prediction of the Oxygen Diffusion Coefficient in Unsaturated Media, with Applications to Soil Covers. *Water, Air, & Soil Pollution*. 156, 163-193.
- Abichou, T., Chanton, J., Powelson, D., Fleiger, J., Escoriza, S., Lei, Y., Stern, J., 2006a. Methane flux and oxidation at two types of intermediate landfill covers. *Waste Management*. 26, 1305-1312.
- Abichou, T., Powelson, D., Chanton, J., Escoriza, S., Stern, J., 2006b. Characterization of Methane Flux and Oxidation at a Solid Waste Landfill. *Journal of Environmental Engineering*. 132, 220-228.
- Akerman, A., Budka, A., Hayward-Higham, S., Bour, O., Rallu, D., 2007. Methane Emissions Measurements On Different Landfills. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy*. LFG emissions monitoring.
- Baedecker, M. J. And W. Back. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. *Journal of Hydrology* 43, 393-414. 1979.
- Barratt, P. A. "Microbial methane oxidation and the effective biological treatment of landfill generated methane." *Proceedings of the symposium Green '93, Geotechnics Related to the Environment-Waste Disposal by Landfill, Rotterdam, The Netherlands*, 239-246.
- Bergamaschi, P., C. Lubina, R. Königstedt, H. Fischer, A. C. Velkamp, And O. Zwaagstra. Stable isotopic signatures ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^2\text{D}$ ) of methane from European landfill sites. *Journal of Geophysical Research* 103[7], 8251-8266. 1998.
- Barker, J. F. And P. Fritz. The occurrence and origin of methane in some groundwater flow systems. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18, 1802-1816. 1981.
- Barlaz, M. A. Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill. *Applied Environmental Microbiology* 55, 55-65. 1989.
- Barlaz, M. A., Green, R. B., Chanton, J. P., Goldsmith, C. D., Hater, G. R., 2004. Evaluation of a Biologically Active Cover for Mitigation of Landfill Gas Emissions. *Environmental Science & Technology*. 38, 4891-4899.
- Berger, J., Fornes, L. V., Ott, C., Jager, J., Wawra, B., Zanke, U., 2005. Methane oxidation in a landfill cover with capillary barrier. *Waste Management*. 25, 369-373.

- Boeckx, P., Cleemput, O. v., Villaralvo, I., 1996. Methane emission from a landfill and the methane oxidising capacity of its covering soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 28, 1397-1405.
- Bogner, J., Spokas, K., Burton, E., Sweeney, R., Corona, V., 1995. Landfills as atmospheric methane sources and sinks. *Chemosphere*. 31, 4119-4130.
- Bogner, J. E., Spokas, K. A., Burton, E. A., 1997. Kinetics of Methane Oxidation in a Landfill Cover Soil: Temporal Variations, a Whole-Landfill Oxidation Experiment, and Modeling of Net CH<sub>4</sub> Emissions. *Environmental Science & Technology*. 31, 2504-2514.
- Borjesson, G., Danielsson, A., Svensson, B. H., 2000. Methane Fluxes from a Swedish Landfill Determined by Geostatistical Treatment of Static Chamber Measurements. *Environmental Science & Technology*. 34, 4044-4050.
- Borjesson, G., Sundh, I., and Svensson, B. (2004). "Microbial oxidation of CH<sub>4</sub> at different temperatures in landfill cover soils." *FEMS Microbiol. Ecol.*, 48, 305-312.
- Borjesson, G., Samuelsson, J., Chanton, J., 2007. Methane Oxidation in Swedish Landfills Quantified with the Stable Carbon Isotope Technique in Combination with an Optical Method for Emitted Methane. *Environmental Science & Technology*. 41, 6684-6690.
- Borjesson, G. and Svensson, B. H., 1997. Seasonal and Diurnal Methane Emissions From a Landfill and Their Regulation By Methane Oxidation. *Waste Management & Research*. 15, 33-54.
- Börjesson, G., Sundh, I., Tunlid, A., Svensson, B. H., 1998. Methane oxidation in landfill cover soils, as revealed by potential oxidation measurements and phospholipid fatty acid analyses. *Soil Biology and Biochemistry*,. 30, 1423-1433.
- Chan, A. S. K., and Parkin, T. B. (2000). "Evaluation of potential inhibitors of methanogenesis and methane oxidation in a landfill cover soil." *Soil Biol.Biochem.*, 32, 1581-1590.
- Chanton, J., Hater, G., Goldsmith, D., Green, R., Abichou, T., Barlaz , M., 2007. Comparison Of A Tunable Diode Laser Approach With Static Chambers For Determination Of Surface Methane Emission. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy. LFG emissions monitoring.*
- Chanton, J. and Liptay, K., 2000. Seasonal Variation in Methane Oxidation in a Landfill. Cover Soil as Determined by an In Situ Stable Isotope Technique. *Global Biogeochemical Cycles*. 14, 51.
- Chanton, J. P., Rutkowski, C. M., Mosher, B., 1999. Quantifying Methane Oxidation from Landfills Using Stable Isotope Analysis of Downwind Plumes. *Environmental Science & Technology*. 33, 3755-3760.

- Christophersen, M. and Kjeldsen, P., 2001. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing gas migration. *Waste Management Research*. 19, 144-159.
- Christophersen, M., Kjeldsen, P., Holst, H., Chanton, J., 2001. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing emissions and methane oxidation. *Waste Management Research*. 19, 126-143.
- Christophersen, M., Linderod, L., Jensen, P. E., Kjeldsen, P., 2000. Methane Oxidation at Low Temperatures in Soil Exposed to Landfill Gas. *Journal of Environmental Quality*. 29, 1989-1997.
- Ciais P, Tans PP, Trolier M, White JWC, Francey RJ. 1995. A large northern hemisphere terrestrial CO<sub>2</sub> sink indicated by the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science* 269: 1098-1102.
- Cioni, R., Guidi, M., Raco, B., Giamberini, S., Daddi, P., 2003. Measurement of Biogas Emissions From Air-Soil Interface in the MSW Landfill of Legoli (Pisa, Italy). *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy*. D04/4.
- Coleman, D. D., C. L. Liu, K. C. Hackley, And L. J. Benson. Microbial methane in the shallow paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, USA. *Chemical Geology* 71, 23-40. 1988.
- Coleman, D. D., C. L. Liu, K. C. Hackley, and L. J. Benson. 1993. Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. *Proceedings of the 16th International Madison Waste Conference, Municipal & Industrial Waste*, 303-314. 1993. University of Wisconsin.
- Coleman, D. D., W. F. Meents, C. L. Liu, And R. A. Keogh. Isotopic identification of leakage gas from underground storage reservoirs - a progress report. *Illinois State Geological Survey*. 1-10. 1977.
- Coleman, D. D., J. B. Risatti, And M. Schoell. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1033-1037. 1981.
- Corti, A., Lombardi, L., Pecorini, I., Frassinetti, L., 2007. Diffused Landfill Gas Emission Monitoring In Non-Hazardous Waste Landfills: Study Cases. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy*. LFG emissions monitoring.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703. 1961.
- Czepiel, P. M., Mosher, B., Harriss, R. C., Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., Allwine, E., Lamb, B. K., 1996a. Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. *Journal of Geophysical Research*. 101, 16711-16719.

- Czepiel, P.M., Mosher, B., Crill, P.M., and Harriss, R.C. 1996b. Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *Journal of Geophysical Research* 101(D11): 16721-16,729.
- Czepiel, P. M., Shorter, J. H., Mosher, B., Allwine, E., McManus, J. B., Harriss, R. C., Kolb, C. E., Lamb, B. K., 2003. The influence of atmospheric pressure on landfill methane emissions. *Waste Management*. 23, 593-598.
- De Visscher, A., Thomas, D., Boeckx, P., Van Cleemput, O., 1999. Methane Oxidation in Simulated Landfill Cover Soil Environments. *Environmental Science & Technology*. 33, 1854-1859.
- De Visscher, A., Schippers, M., and Cleemput, O. V. (2001). "Short-term kinetic response of enhanced methane oxidation in landfill cover soils to environment factors." *Biol. Fertil. Soils.*, 33, 231-237.
- De Visscher, A. and Van Cleemput, O., 2003. Simulation model for gas diffusion and methane oxidation in landfill cover soils. *Waste Management*. 23, 581-591.
- Deines, P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In P. Fritz and J. Fontes [eds.], *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* 329-406. Elsevier, Amsterdam.
- Denmead, O.T., Harper, L.A., Freney, J.R., Griffith, D.W.T., Leuning, R., & Sharpe, R.R. (1998) A mass balance method for non-intrusive measurements of surface-air trace gas exchange. *Atmospheric Environment*, 32, 3679–3688.
- Einola, J., Sormunen, K., Rintala, J., 2003. Seasonal Variation of Methane, Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Emissions and Methane-Oxidising Activity at a Northern Landfill. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy*. D14/5.
- EPA-2007- Evaluation of Fugitive Emissions Using Ground-Based Optical Remote Sensing Technology-(EPA/600/R-07/032, February 2007) ; <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/600r07032/600r07032.pdf>
- Farquhar G.J. and F.A. Rovers, Gas Production During Refuse Decomposition, *Proceeding Sardinia 97 Sixth International Landfill Symposium, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, (1997), pp. 3-12.*
- Figueroa, R. A. In *Sardinia '93 Fourth International Landfill Symposium*; Christensen, T. H., Cossu, R., Stegmann, R., Eds.; CISA-Environmental Sanitary Engineering Center: Cagliari, Italy, 1993; Vol. I, pp 701-716
- Fisher, R., D. Lowry, O. Wilkin, And E. G. Nisbet. Application of the GV instruments Trace Gas for methane and carbon dioxide isotope studies: London diurnals and Irish Wetland emissions. 2005. NOAA.

- Friedli, H. Lotscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler and B. Stauffer, Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries, *Nature* 324 (1986), pp. 327–328.
- Fuex, A. N. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 7, 155-188. 1977.
- Galle, B., Samuelsson, J., Svensson, B. H., Borjesson, G., 2001. Measurements of Methane Emissions from Landfills Using a Time Correlation Tracer Method Based on FTIR Absorption Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*. 35, 21-25.
- Games, L. M. and J. M. Hayes. 1977. Carbon isotopic study of the fate of landfill leachate in groundwater. *J. of Water Pollution Control Federation (WPCF)*. v. 49, pp. 668-677.
- Games, L. M. and J. M. Hayes. 1976. On the mechanisms Of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  production in natural anaerobic environments. Chapter 5, *Environmental Biogeochemistry*, V. 1, Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur and Selenium Cycles, Jerome O. Nriagu (ed.). pp. 51-73.
- Gebert, J. and Groengroeft, A., 2006. Passive landfill gas emission – Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidising biofilters. *Waste Management*. 26, 245-251.
- Gebert, J., Groengroeft, A., Miehlisch, G., 2003. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters. *Waste Management*. 23, 609-619.
- Grossman, E. L., B. K. Coffman, P. Fritz, And H. Wada. Bacterial production of methane and its influence on groundwater chemistry in east-central Texas aquifers. *Geology* 17, 495-499. 1989.
- Gryning, S.E., Holtslag, A.A.M., Irwin, J.S., Sivertsen, B., 1987. Applied dispersion modelling based on meteorological scaling parameters. *Atmospheric Environment* 21, 79-89.
- He, R., Ruan, A., Jiang, C., Shen, D., 2008. Responses of oxidation rate and microbial communities to methane in simulated landfill cover soil microcosms. *Bioresource Technology*,. 99, 7192-7199.
- HENDRY, J. J. Do isotopes have a place in ground-water studies ? *Ground Water* 26, 410-415. 1988.
- Hilger, H., and Humer, M. 2003. Biotic Landfill Cover Treatments for Mitigating Methane Emissions. *Environmental Monitoring and Assessment* 84(1): 71-84.
- Humer M. and Lechner P. (2001) Design of a landfill cover layer to enhance methane oxidation -results of a two year field investigation. *Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management & Landfill Symposium*, Ed.: T.H. Christensen, R. Cossu and R.Stegmann, Cagliari, Italy

- Huber-Humer, M., Prantl, R., Lechner, P., 2007. Improvement Of The Upper Waste Layer To Foster Methane Oxidation. Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy. Landfill gas management.
- Inoue, H. and Sugimura, Y., 1985. Carbon isotopic fractionation during the CO<sub>2</sub> exchange process between air and sea water under equilibrium and kinetic conditions. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49: 2453-2460.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (1996): Waste. In: Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Reference Manual, Chapter 6. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm>
- IPCC (2007a) Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M. & Miller, H.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Ishigaki, T., Yamada, M., Nagamori, M., Ono, Y., Inoue, Y., 2005. Estimation of methane emission from whole waste landfill site using correlation between flux and ground temperature. *Environmental Geology*. 48, 845-853.
- Kallistova, A., Kevbrina, M., Nekrasova, V., Glagolev, M., Serebryanaya, M., Nozhevnikova, A., 2005. Methane Oxidation in Landfill Cover Soil. *Microbiology*. 74, 608-614.
- Keeling, C.D, 1958. The Concentration and Isotopic Abundances of Atmospheric Carbon Dioxide in Rural Areas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13, 322-334.
- Keeling, C.D, 1961. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in Rural and Marine Air, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 24, 277-298.
- Keeling, C.D, W. G. Mook, and P. P. Tans. 1979. Recent Trends in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C Ratio of Atmospheric Carbon Dioxide, *Nature*, 277, 121-123.
- Keeling, C.D, R. B. Bacastow, and P. P. Tans. 1980. Predicted Shift in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C Ratio of Atmospheric Carbon Dioxide, *Geophysical Research Letters*, 7, 505-508.
- Keeling, C.D, A. F. Carter, and W. G. Mook. 1984. Seasonal, Latitudinal, and Secular Variations in the Abundance and Isotopic Ratios of Atmospheric Carbon Dioxide 2. Results from Oceanographic Cruises in the Tropical Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 89, 4615-4628.
- Keeling, C.D., R.B. Bacastow, A.F. Carter, S.C. Piper, T.P. Whorf, M. Heimann, W.G. Mook, and Hans Roeloffzen. 1989. Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, Pages 165-236 in: Peterson, D. H., ed., *Geophysical Monograph* 55, American Geophysical Union, Washington DC.

- Keeling, C.D., T.P. Whorf, M. Wahlen & J. van der Plicht, 1995. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980, *Nature* 375:666-670.
- Keeling, C.D, J. F. S. Chin, and T. P. Whorf. 1996. Increased activity of northern vegetation inferred from atmospheric CO<sub>2</sub> measurements, *Nature*, 382, 146-149
- Kightley, D., Nedwell, D., Cooper, M., 1995. Capacity for Methane Oxidation in Landfill Cover Soils Measured in Laboratory-Scale Soil Microcosms. *Applied and Environmental Microbiology*. 61, 592-601.
- King, S.L., P.D. Quay and J.M. Landsdow. The <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *J. Geophys. Res.*,94, 18,273-18,277, 1989.
- Kjeldsen, P. and Fischer, E. V., 1995. Landfill Gas Migration--Field Investigations At Skellingsted Landfill, Denmark. *Waste Management & Research*. 13, 467-484.
- Laurila, T., Tuovinen, J. -, Lohila, A., Hatakka, J., Aurela, M., Thum, T., Pihlatie, M., Rinne, J., Vesala, T., 2005. Measuring methane emissions from a landfill using a cost-effective micrometeorological method. *Geophysical Research Letter*. 32.
- Lechner, P., T. Lahner, And E. Binner. Reactor landfill experiences gained at the Breitenau Research Landfill in Austria. *Proceedings of the 16th International Madison Waste Conference*, 169-180. 1993. University of Wisconsin.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., 1998. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus* 50B, 128–150.
- Levenberger M., Siegenthaler V. Langway C.C. (1992) Carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub> during the last ice-age from an Antarctic ice core. *Nature* 357, 488–490
- Lewis, A. W., Yuen, S. T. S., Smith, A. J. R., 2003. Detection of gas leakage from landfills using infrared thermography applicability and limitations. *Waste Management Research*. 21, 436-447.
- Liptay, K., Chanton, J., Czepiel, P., Mosher, B., 1998. Use of stable isotopes to determine methane oxidation in landfill cover soils. *Journal of Geophysical Research*. 103, 8243-8250.
- Liu, C. L., K. C. Hackley, And J. Baker. Application of environmental isotopes to characterise landfill gases and leachate. *Geological Society of America Annual Meeting*. A35. 1992.
- Luisse Giani, Jan Bredenkamp, Ingeborg Eden, 2002. Temporal and spatial variability of the CH<sub>4</sub> dynamics of landfill cover soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 165, 205-210.

- Mahieu, K., De Visscher, A., Vanrolleghem, P. A., Cleemput, O. V., 2006. Carbon and hydrogen isotope fractionation by microbial methane oxidation: Improved determination. *Waste Management*. 26, 389-398.
- Massmann, J. and Farrier, D. F., 1992. Effects of Atmospheric Pressures on Gas Transport in the Vadose Zone. *Water Resources Research*. 28, 777-791.
- McBain, M. C., Warland, J. S., McBride, R. A., Wagner-Riddle, C., 2005. Micrometeorological measurements of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions from a municipal solid waste landfill. *Waste Management Research*. 23, 409-419.
- Modrak M. T., Hashmonay R. A., Varma R., Kagann R. (2005a) Measurement of Fugitive Emissions at a Bioreactor Landfill (EPA 600/R-05-Aug 2005) Prepared for EPA's National Risk Management Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina. Available at: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/600r05096/600r05096.pdf>
- Modrak M. T., Hashmonay R. A., Varma R., Kagann R. (2005b) Measurement of Fugitive Emissions at a Landfill Practicing Leachate Recirculation and Air Injection (EPA/600-R-05/088, June 2005); <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/600r05088/600r05088.pdf>
- Modrak M. T., Hashmonay R. A., Varma R., Kagann R. (2005c) Evaluation of Fugitive Emissions at a Former Landfill Site in Colorado Springs, Colorado Using Ground-Based Optical Remote Sensing Technology. (EPA/600/R-05/041, April 2005) ; <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/600r05041/600r05041.pdf>
- Mook W. G., M. Koopmans, A. F. Carter, and C. D. Keeling, Seasonal, Latitudinal, and Secular Variations in the Abundance and Isotopic Ratios of Atmospheric Carbon Dioxide 1. Results from Land Stations, *Journal of Geophysical Research*, 88, 10915-10933, 1983.
- Mosher, B. W., Czepiel, P. M., Harriss, R. C., Shorter, J. H., Kolb, C. E., McManus, J. B., Allwine, E., Lamb, B. K., 1999. Methane Emissions at Nine Landfill Sites in the Northeastern United States. *Environmental Science & Technology*. 33, 2088-2094.
- Nakagawa, F., U. Tsunogai, D. D. Komatsu, K. Yamada, N. Yoshida, J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, And Y. Ykebe. Automobile exhaust as a source of <sup>13</sup>C- and D-enriched atmospheric methane in urban areas. *Organic Geochemistry* 36, 727-738. 2005.
- Nikiema, J., Brzezinski, R., Heitz, M., 2007. Elimination of methane generated from landfills by biofiltration: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 6, 261-284.
- Nozhevnikova, A. N., Nekrasova, V. K., Lebedev, V. S., and Lifshit, A. B. (1993). "Microbiological process in landfills." *Water Science and Technology*, 27, 243-252.

- Oonk, J., A. Weenk, O. Coops, L. Luning (1994) Validation of landfill gas formation models. NOVEM Programme Energy Generation from Waste and Biomass (EWAB), TNO report 94-315, Apeldoorn, Netherlands
- Pasquill, F., Smith, F.B., 1983. Atmospheric Diffusion, third ed. J. Wiley & Sons, New York.
- Poulsen, T. G., Christophersen, M., Moldrup, P., & Kjeldsen, P. (2001) Modeling lateral gas transport in soil adjacent to old landfill . Journal of Environmental Engineering, 127, 145-153
- Quay et al., 1992. P.D. Quay, B. Tilbrook and C.S. Wong, Oceanic uptake of fossil fuel CO<sub>2</sub>: carbon-13 evidence. Science **256** (1992), pp. 74–79.
- Raco, B., Scozzari, A., Guidi, M., Lelli, M., Lippo, G., 2005. Comparison of two non-invasive methodologies to monitor diffuse biogas emissions from MSW landfills soil: a case study. Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy.
- Rees, J. F. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 30, 161-175. 1980.
- Revelle, Roger, and Hans E. Suess (1957). "Carbon Dioxide Exchange between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO<sub>2</sub> During the Past Decades." Tellus 9: 18-27
- Rice, D. D. And G. E. Claypool. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas . American Association of Petroleum Geology 65, 5-25. 1981.
- Scharff, H., J. Oonk, A. Hensen (2000) Quantifying landfill gas emissions in the Netherlands – Definition study. NOVEM Programme Reduction of Other Greenhouse Gases (ROB), projectnumber 374399/9020, Utrecht, Netherlands, <http://www.robklimaat.nl/docs/3743999020.pdf> (Scheutz, et al. 2003)
- Scharff, H., J. Oonk, R. Vroon, A. Hensen, A. de Visscher, P. Boeckx (2003) A comparison of measurement methods to determine landfill methane emissions. NOVEM Programme Reduction of Other Greenhouse Gases (ROB), projectnumber 0373-01-01-04-001, Utrecht, Netherlands, <http://www.robklimaat.nl/docs/3730040010.pdf>.
- Scheutz, C., Bogner, J., Chanton, J., Blake, D., Morcet, M., Kjeldsen, P., 2003. Comparative Oxidation and Net Emissions of Methane and Selected Non-Methane Organic Compounds in Landfill Cover Soils. Environmental Science & Technology. 37, 5150-5158.
- Scheutz, C., Samuelsson, J., Fredenslund, A. M., Kjeldsen, P., 2007. Methane Emission Quantification From Landfills Using A Double Tracer Approach. Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy. Landfill environmental impact.

- Scheutz, C., Mosbaek, H., Kjeldsen, P., 2004. Attenuation of Methane and Volatile Organic Compounds in Landfill Soil Covers. *Journal of Environmental Quality*. 33, 61-71.
- Schoell, M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 649-661. 1980.
- Siegenthaler, U.; Friedli, H.; Loetscher, H.; Moor, E.; Neftel, A.; Oeschger, H.; Stauffer, B. 1998. Stable-isotope ratios and concentration of carbon dioxide in air from polar ice cores. *Annals of Glaciology* (1988), 10, 151-6 CODEN: ANGLDN; ISSN: 0260-3055. English.
- Siegenthaler, U. and Munnich K.Q. 1981.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  fractionation during  $\text{CO}_2$  transfer from air to sea. *Carbon Cycling Modeling (Scope 16)*, Wiley, pp. 249–257.
- Simpkins, W. W. And T. B. Parkin. Hydrogeology and redox geochemistry of  $\text{CH}_4$  in a late Wisconsinan till and loess sequence in central Iowa. *Water Resources Research* 29, 3643-3657. 1993.
- Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J. P., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., Golvan, Y. M., Hébé, I., 2006. Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems? *Waste Management*. 26, 516-525.
- Spokas, K., Graff, C., Morcet, M., Aran, C., 2003. Implications of the spatial variability of landfill emission rates on geospatial analyses. *Waste Management*. 23, 599-607.
- Stahl, W. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology* 20, 121-149. 1977.
- Straka F., Crha J., Muslova M. & Kuncarova M. (1999) LFG – Biofilters on Old Landfills. *Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, Ed.: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann Cagliari, Italy, 4-8 October.
- Streese J., Dammann B. and Stegman R. (2001) Reduction of methane and trace gas emissions from former landfills in biofilters. *Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, Ed.: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann, Cagliari, Italy.
- Streese, J. and Stegmann, R., 2003. Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters. *Waste Management*. 23, 573-580.
- Tabasaran, O. (1976). Überlegungen zum Problem Deponiegas. *Müll und Abfall*, Vol No 7.
- Tans PP, Fung IY, Takahashi T. 1990. Observational constraints on the global atmospheric  $\text{CO}_2$  budget. *Science* 247: 1431-1438.

- Tans, P., 1981.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  of industrial  $\text{CO}_2$ . In: Bohlin, B. Editor, , 1981. Scope 16 "Carbon Cycle Modelling" Wiley, New York, pp. 127–12
- Taramini V., Budka A., Poitel D., Puglierin L. and Bour O. Assessment of landfill gas emissions through different types of cover. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. S. Marheria di Pula, Cagliari, Italy 6-10 octobre 2003.
- Teneggi, S., Nizzoli, V., Saetti, G. F., Martino, F., 2003. Experimental Trial of Biogas Generation from a Large Size Landfill and Monitoring of Emissions from Final Capping. Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium S.Margherita Di Pula, Cagliari, Italy. YP/F04.
- Tregoures, A., Beneito, A., Berne, P., Gonze, M. A., Sabroux, J. C., Savanne, D., Pokryszka, Z., Tauziede, C., Cellier, P., Laville, P., Milward, R., Arnaud, A., Levy, F., Burkhalter, R., 1999. Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. Waste Management & Research. 17, 453-458.
- Tuli, A., Hopmans, J. W., Rolston, D. E., Moldrup, P., 2005. Comparison of Air and Water Permeability between Disturbed and Undisturbed Soils. Soil Science Society of America Journal. 69, 1361-1371.
- Tyler, S. C., D. C. Lowe, G. W. Brailsford, E. Duglogencky, A. Manning, And L. P. Steele. Carbon isotopic composition of atmospheric methane at a mid-continental site, Niwot Ridge, Colorado. 74[Eos Trans. AGU], 168. 1993.
- US-EPA, 2001. Landfill Volume III. Available from : [http://www.epa.gov/ttn/chieff/eiip/techreport/volume3/iii15\\_april2001.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chieff/eiip/techreport/volume3/iii15_april2001.pdf), USA
- Van Ulden, A.P., 1978. Simple estimates for vertical diffusion from sources near the ground. Atmospheric Environment 12, 2125e2129.
- Visvanathan, C., Pokhrel, D., Cheimchaisri, W., Hettiaratchi, J. P. A., and Wu, J. S. (1999). "Methanotropic activities in tropical landfill cover soils: Effects of temperature, moisture content and methane concentration." Waste Manage. Res., 17, 313-323.
- Whalen, S. C., Reeburgh, W. S., Sandbeck, K. A., 1990. Rapid Methane Oxidation in a Landfill Cover Soil. Applied and Environmental Microbiology. 56, 3405-3411.
- Whiticar, M. J. And E. Faber. Methane oxidation in sediment and water column environments - Isotope evidence. Advances in Organic Geochemistry 10, 759-768. 1985.
- Whiticar, M. J., E. Faber, And M. Schoell. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments:  $\text{CO}_2$  reduction vs. acetate formation - Isotope evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 693-709. 1986.

Widory, D. And J. Javoy. 2003. The carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub> in Paris. *Earth and Planetary Science Letters* 211: 289-298.

Wilshusen, J. H., Hettiaratchi, J. P. A., Stein, V. B., 2004. Long-term behavior of passively aerated compost methanotrophic biofilter columns. *Waste Management*, 24, 643-653.



**Centre scientifique et technique**  
**Service Environnement et Procédés**  
3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34