HAL open science

Application de la forensique environnementale à la discrimination de sources de pollution en nappe

Valeureux Destin Toukanogo Illy

To cite this version:

Valeureux Destin Toukanogo Illy. Application de la forensique environnementale à la discrimination de sources de pollution en nappe. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2021. Français. NNT : 2021BOR30027 . tel-03541307

HAL Id: tel-03541307

https://theses.hal.science/tel-03541307v1

Submitted on 24 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX MONTAIGNE

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline : Sciences et Technologie
Spécialité : Sciences de la Terre

Présentée par

ILLY Valeureux Destin Toukanogo

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Bordeaux Montaigne

Application de la forensique environnementale à la discrimination de sources de pollution en nappe

---

Directeurs de thèse : M. Olivier ATTEIA, M. Patrick HÖHENER, M. Grégory COHEN

Encadrant entreprise : Mme Nathalie GUISERIX

Soutenue publiquement le 22 Octobre 2021 devant le jury composé de :

M.	Julio GONCALVES	Pr., Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Mme	Violaine PONSIN	Pr, Université du Québec à Montréal	Rapporteur
M.	Olivier ATTEIA	Pr., Université de Bordeaux	Directeur
M.	Patrick HÖHENER	Pr., Université d'Aix-Marseille	co-Directeur
M.	Grégory COHEN	Dr., Université de Bordeaux	co-Directeur
Mme	Mariem KACEM	Dr., Université Saint-Etienne	Examinateur
M.	David HUGUENOT	Dr., Université Paris Est Marne-la-Vallée	Examinateur

Ce travail a été financé par l'ANRT et RENAULT

Résumé

A l'instar des pays ayant un long passé industriel, les sols et les eaux souterraines en France ont été fortement contaminés par des composés polluants. A proximité de sites industriels, les contaminants détectés dans les eaux peuvent provenir de plusieurs sources rendant l'identification de celles-ci nécessaire à l'évaluation de la contamination et à la détermination des responsabilités afin de gérer la pollution.

Cependant, lorsque l'aquifère contaminé a une structure géologique très hétérogène, il est pratiquement impossible de faire une modélisation précise des écoulements souterrains. Par conséquent, il est également impossible d'établir de façon précise la composition moyenne d'un panache de contaminants émis depuis une zone source à partir des seules données de concentrations et des écoulements souterrains. À cet effet, des approches pluridisciplinaires sont nécessaires pour une meilleure caractérisation de l'extension, l'âge et l'origine d'une contamination en milieu hétérogène. Ces approches combinent des informations historiques, des mesures de concentrations, de ratios isotopiques stables des contaminants et des données hydrogéologiques, le tout analysé à l'aide de différents outils mathématiques. De telles approches fournissent les éléments primordiaux tant pour la détermination du risque que pour les éventuels litiges juridiques relatifs à la contamination.

Sur deux sites industriels de l'entreprise qui cofinance les travaux de recherche, une contamination très faible (en dessous des normes de potabilité) en Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV) est régulièrement détectée sur des captages d'eau potable et industrielle en aval des sites. Sur chacun de ces sites, plusieurs activités passées ou en cours coexistent dans le bassin d'alimentation des captages et peuvent donner lieu à la même contamination. Les aquifères concernés sont crayeux avec une structure très hétérogène incluant par endroit des fissures. De plus, les origines précises des sources de pollution sont inconnues et ces sources peuvent être multiples sur le site industriel et à l'extérieur. Ainsi, l'objectif de la thèse est d'utiliser les méthodes pluridisciplinaires précédemment mentionnées pour déterminer la proportion des eaux provenant de chacune des sources potentielles.

Dans un premier temps, une méthode adaptée à chaque COHV a été mise en œuvre à travers l'optimisation des paramètres du chromatographe et du spectromètre de masse. Cette optimisation a permis de baisser les limites de détection et de quantification aux gammes de concentrations mesurées sur les sites.

Sur le terrain, les relevés piézométriques lors des campagnes de terrain ont permis de préciser le sens des écoulements de la nappe et d'estimer le gradient hydraulique moyen au droit des sites. Les logs de forages et les diagraphies de conductivité électrique et température réalisées au cours des campagnes de prélèvements ciblés ont permis de préciser la structure hétérogène et les zones fissurées de la craie.

La caractérisation de la pollution a permis d'améliorer les connaissances sur l'extension spatiale et les profondeurs atteintes par la contamination. Les résultats de datation de la pollution en chloroéthanes sur le second site indiquent que la pollution est survenue en au moins deux épisodes majeures, le premier datant de 1991. Les résultats de modélisation de la dissolution de la source organique de chloroéthane sur le même site montrent que la source est située dans une zone de conductivité hydraulique hétérogène et en cours de disparition. Ces résultats montrent également que la persistance des faibles concentrations constatée après trois décennies est liée aux concentrations initiales de chloroéthanes de la source dans la zone de faible conductivité hydraulique.

Toujours sur le second site, une modélisation de l'enrichissement isotopique induite par l'hydrolyse du 1,1,1-TCA suggère la présence de sources additionnelles de pollution en chloroéthanes. Ce résultat est ensuite corroboré par les résultats de calcul de similarité.

Abstract

Like countries with a long industrial past, soils and groundwater in France have been heavily contaminated by polluting compounds. On industrial sites, contaminants detected in water can come from several sources making the identification necessary for the assessment of contamination and the establishment of responsibilities for the management of pollution.

However, when the contaminated aquifer has a very heterogeneous geological structure, it is impossible to accurately model underground flows and contaminant transport. As a result, it will also be impossible to precisely establish the average composition of a plume of contaminants emitted from a source area from the concentration data and groundwater flows alone. To this end, multidisciplinary approaches are necessary for a better characterization of the extent, age, and origin of contamination in a heterogeneous environment. These approaches combine historical information, measurements of concentrations, stable isotope ratios of contaminants and hydrogeological data, all analyzed using mathematical modeling tools. Such approaches provide the essential elements both for the determination of the risk and for possible legal disputes relating to the contamination.

On two industrial sites of the company which co-finances the present research work, very low contamination of chlorinated solvents is regularly detected on drinking and industrial water catchments downstream of the sites. On each of these sites, several past or current activities coexist in the catchment supply basin and can give rise to the same contamination. The concerned aquifers are chalky with a very heterogeneous structure including in places cracks. In addition, the precise origins of the sources of pollution are unknown. Thus, the objective of the thesis is to use the multidisciplinary methods mentioned above to determine the proportion of water coming from each of the potential sources.

First, a method adapted to each chloroethene or chloroethane compound was implemented through the optimization of the parameters of the chromatograph and the mass spectrometer. This optimization made it possible to lower the detection and quantification limits to the concentration ranges measured on the sites.

At the field level, the piezometric measurements during the field campaigns made it possible to specify the direction of the water flow and to estimate the average hydraulic gradient at the sites. The drilling logs and the electrical conductivity and temperature logs carried out during

the targeted sampling campaigns made it possible to specify the heterogeneous structure and the cracked zones of the chalk.

The characterization of the pollution has improved knowledge on the spatial extent of the contamination and the depths reached by the contamination due to vertical migration. Chloroethane pollution dating on the second site results indicate that the pollution occurred in at least two major episodes with the first dating from 1991. On the same site, the results of the dissolution modeling of the organic source of chloroethane show that the source is in an area of heterogeneous and disappearing hydraulic conductivity. These results also show that the persistence of the low concentrations observed after three decades is related to the initial concentrations of chloroethanes from the source in the zone of low hydraulic conductivity.

Also on the second site, a modeling of the isotope enrichment induced by the hydrolysis of 1,1,1-TCA suggests the presence of additional sources of chloroethane pollution. This result is then corroborated by the similarity calculation results.

Avant-Propos

Cette thèse a été réalisée entre juillet 2018 et septembre 2021 au sein de l'équipe d'Accueil 4592 « Géoressources & Environnement » sous la tutelle de Bordeaux-INP et de l'Université de Bordeaux Montaigne. Elle a été financée par l'ANRT et le Groupe RENAULT à travers une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (Contrat CIFRE N°2018/0165). Les travaux ont été menés sous la direction d'Olivier ATTEIA, de Patrick HÖHENER et de Grégory COHEN, et sous les encadrements de Nathalie GUISERIX au niveau industriel.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec les bureaux d'études IDDEA et GOLDER, et la cellule de transfert PoCible. La partie des travaux réalisée par IDDEA a été pilotée par Ludovic TURBAN, celle réalisée par GOLDER par Christophe BARNIER et la partie réalisée par PoCible, par Elicia VERARDO.

Remerciements

Pendant trois ans, j'ai eu le privilège de travailler sur sujet très pationnant et enrichissant. J'aimerais donc remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette réussite.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Olivier ATTEIA, sans le soutien de qui le travail présenté dans ce mémoire n'aurait pas vu le jour. Je lui adresse ici ma profonde gratitude pour la confiance sans faille qu'il m'a témoignée, la pertinence des ses analyses, et sa clairvoyance dans les moments de doute qui faisait en sorte que je ressortais toujours galvanisé après nos échanges. Mes remerciements les plus sincères vont également à Monsieur Patrick HÖHENER, Monsieur Grégory COHEN et Madame Nathalie GUISERIX pour les moyens matériels et humains mis à ma disposition, leur compétence, leur disponibilité, et la qualité de leur encadrement pendant ces trois années de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame Elicia VERARDO, responsable opérationnelle de la cellule de transfert Pocible, pour la collaboration sur une grande partie des travaux de cette thèse, sa haute rigueur scientifique, la pertinence de ses analyses, et aussi son accompagnement volontaire et gracieux qui ont été fort utiles.

Je remercie le personnel de Innovasol, Madame Isabelle Delsarte et Monsieur Marian Montbrun pour l'appui technique et les bons conseils. Merci aux anciens et nouveaux collègues de bureau, à Natacha, Alexandre, Mathieu, Felix, Thibault pour le partage et les échanges.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain DUPUY, Monsieur Michel FRANCESCHI et tous les membres de l'ENSEGID pour m'avoir acceuilli et offert un environnement de travail agréable. Merci à Corinne LOISY, membre de mon comité de suivi de thèse, pour les nombreux conseils utiles.

J'associe à mes remerciements, Monsieur Philippe MICHARD et ses équipes de la division HSEE du Groupe Renault, en particulier les membres de l'équipe « site et sols pollués » dirigée par Madame Nathalie GUISERIX. J'ai une pensée particulière pour Madame Mélanie CRILOUX, Monsieur Elyess ESSOUAYED, Monsieur Mohamed Sadki et Monsieur Gregory PUYPE, responsable environnement du site UGB à Douai, pour la collaboration dans l'organisation des campagnes de mesures et d'échantillonnage.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui m'ont fait l'honneur d'être membres du jury. Merci à Madame Mariem KACEM pour avoir presidé le jury et pour ses remarques très pertinentes pendant les échanges qui ont suivis mon exposé. Je tiens aussi à remercier les deux rapporteurs, Monsieur Julio GONCALVES et Madame Violaine PONSIN qui ont pris le temps de lire attentivement mon manuscrit et leur critique très fine et constructive. Je remercie également Monsieur David HUGUENOT pour son examen et ses remarques très pertinentes sur mon manuscrit.

Je voudrais enfin dire quelques mots de remerciement à l'endroit de tous mes amis et membres de ma famille qui ont toujours placé leur confiance en moi et dont le soutien va au-delà de ses trois années.

“It is not knowledge, but the act of learning,
not possession but the act of getting there,
which grants the greatest enjoyment.”

Carl Friedrich Gauss, mathématicien, astronome et physicien

Liste des abréviations

Abréviation	Nature	Unité
K	Conductivité hydraulique	$m.s^{-1}$
H_{CC}	Constante de Henry adimensionnelle [gaz] /[eau] (Staudinger et Roberts, 1996)	-
P	Pression	Pa
h	Charge hydraulique	m
z	Altitude	m
M	Masse molaire	$g\ mol^{-1}$
Θ	Porosité totale	-
$Θ_{im}$	Porosité immobile	-
$Θ_m$	Porosité mobile	-
ζ	Coefficient de transfert de masse	d^{-1}
C_w	Concentration en phase aqueuse	$mol\ L^{-1}$
K_{deg}	Constante de dégradation	d^{-1}
α_L	Dispersivité longitudinale	m
α_T	Dispersivité transversale	m
HCAc	Acide acétique	-
CA	Chloroéthane	-
TeCA	Trichloroéthane	-
VC	Chlorure de vinyle	-

Table des matières

Chapitre 1. Introduction générale 1
1.1. Contexte général 2
1.1.1. Les sites pollués 2
1.1.2. Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et emplois dans l'industrie .. 3
1.1.3. Mécanismes de contamination des sols 4
1.1.1. Les différentes voies de dégradation des solvants chlorés 5
1.1.2. Toxicité des solvants chlorés 6
1.2. Problématique de thèse 7
1.3. Objectifs et approche des travaux de recherche 8
1.4. Structure de manuscrit 8
Chapitre 2. États de l'art de la forensique environnementale : cas des COHV 11
2.1. Introduction 11
2.2. Investigations classiques du site et des contaminants 12
2.2.1. Recherche historique sur le site d'étude 12
2.2.2. Méthodes hydrogéologiques 13
2.2.3. Caractérisation chimique de la nappe contaminée 14
2.2.4. Méthodes isotopiques stables 17
2.2.5. Apport des isotopes dans la différentiation de sources 18
Chapitre 3. Méthodologie 21
3.1. Reconstitution historique et schéma conceptuel des sites 21
3.2. Investigations hydrogéologiques 21
3.2.1. Détermination des paramètres géologiques et hydrodynamiques 21
3.2.2. Étude des écoulements de la nappe 21
3.3. Investigations géochimiques 22
3.3.1. Méthode de prélèvements des eaux souterraines 22
3.3.2. Méthode d'analyse des ions majeurs 24
3.4. Analyse des composés organiques 24
3.5. Analyse des ratios isotopiques des contaminants 26
3.5.1. Analyse des isotopes stables du chlore des COHV 26
3.5.2. Analyse des ratios isotopiques du carbone 28
3.6. Caractérisation spatiale et verticale de la contamination 31
Chapitre 4. Optimisation de la méthode d'analyse isotopique du chlore 33
4.1. Introduction 33

4.2. Définitions de termes utilisés 34
4.3. Optimisation de la méthode d'extraction HS pour le ^{37}Cl-CSIA 34
4.3.1. Les paramètres instrumentaux testés 35
4.4. Résultats et discussion 36
4.4.1. Test du *dwell time* 36
4.4.2. Test *split Ratio* 37
4.4.3. Test sur l'influence de la largeur à mi-hauteur du pic de la masse 38
4.4.4. Test sur la résolution 39
4.4.5. Paramètres Optimaux 40
4.5. Conclusion sur la méthode *Head Space* 41
4.6. Optimisation de la méthode d'extraction SPME pour le ^{37}Cl-CSIA 42
4.6.1. Introduction 42
4.6.2. Résultats et discussion 42
4.7. Études comparatives des méthodes analytiques « *Head space* » versus SPME 45
4.7.1. Comparaison des limites de détection (LD) et de quantification (LQ) 46
4.7.2. Comparaison des réponses pour une concentration donnée 46
4.7.3. Comparaison des écarts type pour une concentration donnée 47
4.7.4. Test de répétabilité et mesure des δ^{37}Cl des COHV des échantillons de site 48
Chapitre 5. Caractérisations des sites étudiés 49
5.1. Le site de Sofrastock 51
5.1.1. Problématique du site de Sofrastock 52
1.1.3. Réseau piézométrique 53
5.1.2. Contexte géologique et hydrogéologique 54
5.1.3. Historiques de la contamination en COHV 55
5.1.4. Caractérisation des écoulements 56
5.1.5. Caractérisation géochimique de la nappe 58
5.1.6. Caractérisation verticale des paramètres géochimiques l'aquifère 61
5.1.7. Caractérisation de la pollution 66
5.1.8. Caractérisation isotopique 69
5.1.9. Recherches de composés traceurs 71
5.1.10. Discussion et conclusion sur le site de Sofrastock 71
5.2. Site de l'UGB (Usine Georges Besse de Douai) 75
5.2.1. Description du réseau piézométrique et des captages 76
5.2.2. Problématique du site de l'UGB 77
5.2.3. Synthèse des campagnes de terrain réalisées sur le site de l'UGB 78
5.2.4. Contexte géologique et hydrogéologique 79

5.2.5. Caractéristiques hydrodynamiques de la nappe de la craie au droit de la zone d'étude 80
5.2.6. Historique de la zone d'étude 81
5.2.7. Caractérisation des écoulements 82
5.2.8. Caractérisation géochimique de la nappe de craie 84
5.2.9. Caractérisation spatiale et verticale de la pollution en COHV 91
5.2.10. Résultats des analyses des ratios isotopiques du carbone et du chlore des COHV 97
5.2.11. Modélisation de l'évolution des concentrations, des ratios isotopiques du carbone et du chlore induite par l'hydrolyse du TCA 99

Chapitre 6. Modèle de mélange et approche globale d'identification de sources de COHV 105

6.1. Introduction 105
6.2. Méthodologie 106
6.2.1. Sommes conservatives de composés chlorés 106
6.2.2. Traceur ionique 107
6.2.3. Les ratios isotopiques 107
6.3. La méthode d'optimisation 109
6.3.1. Contraintes du problème d'optimisation 109
6.4. Description du solveur utilisé 110
6.5. Validation du modèle de mélange 112
6.6. Application 113
6.6.1. Rappel synthétique sur le site d'étude 113
6.6.2. Piézomètres utilisés pour le calcul de mélange 114
6.7. Résultats des calculs de mélange par optimisation 114
6.7.1. Mélange atteignant le piézomètre Pz60-1 114
6.7.2. Mélange atteignant le Groupe 3 115
6.7.3. Mélange atteignant la décharge Prémines 117
6.7.4. Effet des erreurs de mesures sur les résultats 117
6.7.5. Résumé et discussion sur le cas d'étude 118
6.8. Discussion sur la méthode développée 120

Chapitre 7. Modélisation du comportement du 1,1,1- TCA et implications sur le fonctionnement de la source 123

7.1. Introduction 123
7.2. Matériel et méthode 125
7.2.1. Rappel synthétique sur le site étudié 125
7.2.2. La contamination de la nappe et les chroniques de concentrations des chloroéthanes 127

7.2.3. Estimation des erreurs sur les ratios 1,1-DCE/TCA calculés 128
7.2.4. Les hypothèses de modélisation 128
7.3. Résultats 135
7.3.1. La constante de dégradation du TCA et l'origine de la contamination 135
7.3.2. Résultats des modèles 136
- Modèle 6 : 140
7.4. Discussion 142
7.4.1. Comparaison des modèles 142
7.4.2. Évolution de la phase organique et explication possible de la queue des faibles concentrations 143
7.5. Conclusions sur la modélisation du fonctionnement de la source de TCA 143
Chapitre 8. Discussion et perspectives 145
8.1. Interprétation des sources et des transferts sur le site de Sofrastock 146
8.2. Interprétation des sources et des transferts sur le site UGB de Douai 147
8.3. Comparaison des deux sites 150
8.4. Remarques générales sur l'utilisation de la forensique 151
8.4.1. Apports de l'approche isotopique à l'identification de sources de contaminants 151
8.4.2. Identification de sources de pollution par méthode d'optimisation : points forts et limites 151
8.4.3. Modélisation 152
8.4.4. Données fondamentales et enchainement optimal à suivre pour réaliser les investigations 152
8.5. Limites des études réalisées et perspectives 153
I. Annexes 155
II. Références bibliographiques 171

Liste des figures

Figure 1 : Infiltration et distribution des DNAPL après un déversement sur le sol (Cohen et Mercer, 1993 ; Mansour, 2012)..... 5

Figure 2 : Voies de dégradation des chloroéthanes et chloroéthènes. Les réactions peuvent être abiotiques (lignes pointillées), par biodégradation (lignes pleines). La signification des lettres est : (a) hydrogénolyse, (b) dihaloélimination, (c) déshydrohalogénation, (d) hydrolyse, (e) hydrogénation, (f) réactions qui se produit par α-élimination, (d*) La transformation de CA en acide acétique. Source : (Palau et al., 2016)..... 6

Figure 3 : Illustration de photographie aérienne d'un des deux sites étudiés, datant de la seconde guerre mondiale. On peut y voir clairement des avions au sol, des pistes d'atterrissage et des cratères d'impact de bombardements. 13

Figure 4 : Graphique représentant les isotopes stables et radioactifs des éléments chimiques de numéro atomique (Z) inférieur ou égal à 8. Les isotopes stables sont en fond noir avec leurs abondances naturelles(s= seconde, min = minutes, j=jour, a = an) et leur mode de désintégration (données issues de Clark et Fritz, 1997). 18

Figure 5 : Illustration du suivi des paramètres physico-chimiques pendant la purge à l'aide de sondes multi-paramètres..... 23

Figure 6 : Titrimètre automatique utilisé pour la titration de l'alcalinité des échantillons 24

Figure 7 : Illustration du système analytique GC-qMS de quantification des COHV et d'analyses des isotopes stables du chlore..... 25

Figure 8 : Procédures de mesure des isotopes stables de composés organiques (en haut) et représentation schématique d'un GC-IRMS (Hunkeler et al., 2008)..... 29

Figure 9 : Schéma de fonctionnement et photo du préleveur ciblé (source : Rapport N°20A02/A, PoCible)..... 31

Figure 10 : Écart-type des ratios isotopiques en fonction du dwell time pour les chloroéthènes d'intérêt (PCE, TCE, Cis-DCE). Ces tests ont été réalisés avec des échantillons d'étalon Mégamix60 concentrés à 100 µg $L^{-1.}$ (15 mL d'échantillon et 5 mL d'espace de tête gazeux). 36

Figure 11 : Écart-type des ratios isotopiques en fonction du dwell time pour le 1,1,1-TCA, le 1,1-DCE et le 1,1-DCA. Ces tests ont été réalisés avec des échantillons d'étalon Mégamix60 concentrés à 100 µg $L^{-1.}$ (15 mL d'échantillon et 5 mL d'espace de tête gazeux)..... 37

Figure 12 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons en fonction du split ratio (le dwell time de 30 ms est l'optimum obtenu avec une concentration aqueuse de 100 µg L^{-1}) 38

Figure 13 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons pour deux valeurs de la largeur à mi-hauteur du pic de masse 39

Figure 14 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons en fonction de la résolution 40

Figure 15 : Intensité et symétrie du pic à 5 µg L^{-1} en fonction de trois temps de désorption (0,05 min, 0,03 min et 0,015 min). Les valeurs des autres paramètres sont celles indiquées dans le Tableau 8. La symétrie est calculée par le logiciel de traitement de MassHunter à partir des demi-largeurs à mi-hauteur du pic. 43

Figure 16 : Test de l'influence de l'agitation pour un temps de désorption de 0,015 min..... 44

Figure 17 : Test du temps d'extraction entre 6 et 16 min pour un temps de désorption de 0,03 min et avec agitation pendant l'extraction 45

Figure 18 : Comparaison des aires moyennes des pics (n=10) pour les méthodes Head Space et SPME, pour six composés d'intérêt avec une concentration 10 µg L^{-1} dans 15 mL d'eau Milli-Q et 5 mL d'espace de tête gazeux. 46

Figure 19 : Comparaison des écarts type des méthodes Head Space et SPME pour six composés d'intérêt, avec une de concentration de 10 µg L^{-1}dans 15 mL d'eau Milli-Q et 5 mL d'espace de tête gazeux (En SPME et pour le PCE, par suite d'une erreur, les paramètres ne sont pas tous ceux optimaux : le *dwell time* est de 30 ms au lieu de 50 ms, et le tune 0,6 uma au lieu 0,4 uma). 47

Figure 20 : Localisation du site d'étude et du captage AEP de l'Habit (cartographique IGN, source Géoportail) 52

Figure 21 : Localisation des piézomètres présents sur et à proximité du site de Sofrastock (modifiié de IDDEA, 2019) 54

Figure 22 : Carte géologique de surface (http://infoterre.brgm.fr). Les formations sont : Limon des plateaux (LP), Colluvions (C), les argiles à silex (RS), les biefs à silex (B-LPs). 55

Figure 23 : Chroniques de concentrations des COHV sur le site de SOFRASTOCK entre 2002 et 2019 56

Figure 24 : Esquisse du niveau piézométrique de la nappe de la craie lors de la campagne du 30 octobre 2018 57

Figure 25 : Esquisse du niveau piézométrique de la nappe de craie lors de la campagne de terrain du 9 au 12 janvier 2019 57

Figure 26 : Diagramme de Piper regroupant les quantifications d'ions majeurs de la campagne n°2 (29-30 octobre 2018) 59

Figure 27 : Diagramme de Stiff (visualisation spatiale) sur les eaux de la campagne n°2 du 29 et 30 octobre 2018. 60

Figure 28 : Indice de saturation par rapport à la calcite 61

Figure 29 : Sondage diagraphique sur P12, 13, 9 et le puits Fetu 62

Figure 30 : Profil vertical des paramètres physico-chimiques sur Pz13 64

Figure 31 : Profil vertical des paramètres physico-chimiques sur Pz10 65

Figure 32: Distribution verticale des ions majeurs sur Pz13..... 65

Figure 33 : Distribution verticale des ions majeurs sur Pz10..... 66

Figure 34 : Synthèse des résultats d'analyses sur les chloroéthènes et chloroéthanes (campagne n°2 du 29 au 30 octobre 2018) 67

Figure 35 : Répartition verticale des COHV sur Pz13 pendant la campagne de prélèvement ciblé du 8 au janvier 2019 68

Figure 36 : Répartition verticale des COHV sur Pz10 (campagne de prélèvement ciblé du 8 au 12 janvier 2019) 69

Figure 37 : Composition isotopique en carbone des COHV sur le site de Sofrastock. Les barres représentent les concentrations des COHV, et les points (ronds, carrés, et losanges) représentent les ratios isotopiques du carbone des COHV. 70

Figure 38 : Schéma conceptuelle du site de Sofrastock jusqu'au secteur du captage de l'Habit réalisé par la société IDDEA dans le cadre des investigations communes de la thèse. Les lignes AB et AC sont des coupes montrées dans la suivante..... 71

Figure 39 : Schéma conceptuelle du site de Sofrastock jusqu'au secteur du captage de l'Habit réalisé par la société IDDEA dans le cadre des investigations communes de la thèse. Coupes transversales de l'aquifère au droit de la zone d'étude. 72

Figure 40 : Plan de localisation de la zone d'étude incluant le site de l'UGB et les anciennes décharges de Prémines et Sénéchal (source image : google earth ; consulté en mars 2020) ... 76

Figure 41 : Localisation des piézomètres de la zone d'étude 77

Figure 42 : Formations géologiques présentes au droit de la zone étudiée (source des données de cartographie: Lexman, 2016)..... 80

Figure 43 : Zones à risque identifées sur le site de l'UGB entre 2002 et 2018..... 81

Figure 44 : Carte piézométrique tracée avec quelques isopièzes, sur la base des mesures piézométriques de la campagne du 3 au 7 juin 2019..... 83

Figure 45 : Carte piézométrique tracée avec quelques isopièzes, sur la base des mesures piézométriques synchrones de la campagne du 10 mars 2020..... 83

Figure 46 : Répartition spatiale de la conductivité électrique. 85

Figure 47 : Répartition spatiale de la température des eaux souterraines 86

Figure 48 : Répartition spatiale de l'oxygène dissous..... 87

Figure 49 : Répartition spatiale du potentiel d'oxydo-réduction 88

Figure 50 : Répartition spatiale du pH des eaux souterraines dans la zone d'étude. La zone mise en évidence en pointillé rouge est caractérisée par un pH inférieur à 7,0. 89

Figure 51 : Diagramme de Piper regroupant les quantifications d'ions majeurs de la campagne n°1 (3 au 7 juin janvier 2019). Le triangle de gauche représente les cations, celui de droite représente les anions, tandis que le losange représente la totalité des ions..... 90

Figure 52 : Répartition spatiale du faciès chimique des eaux (diagramme de Stiff) 91

Figure 53 : Répartition spatiale des concentrations en COHV sur la campagne du 3 au 7 juin 2019..... 92

Figure 54 : Répartition spatiale des concentrations en COHV en µg L^{-1} sur la campagne de février 2020 93

Figure 55 : Répartition spatiale des COHV lors de la campagne du 6 au 10 juillet 2020. Les rectangles aux contours en couleur désignent les zones de prédominance des différents composés conformément au code couleur de la légende 94

Figure 56 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz47 et Pz49 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020)..... 96

Figure 57 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz60-2 et Pz60-3 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020) 97

Figure 58 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz60-1 et Pz48 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020) 97

Figure 59 : Résultats des ratios isotopiques du carbone et du chlore des eaux prélevées lors de la campagne de février 2020 (fond vert) en en juillet 2020 (fond orange). L'erreur standard est comprise entre **0,5 ‰** pour les valeurs en **gras** et 2% pour les autres valeurs. 98

Figure 60 : Facteurs d'enrichissement isotopiques du carbone et du chlore lors de l'hydrolyse du TCA obtenus expérimentalement (graphes A, B) et sur des données de terrain (graphes C,D) (Palau et al., 2016) 101

Figure 61 : Comparaison entre le modèle d'hydrolyse de TCA (figures à gauche) et les données du site sur un transect de l'amont à l'aval (figures à droite). Les données de ratios avec une incertitude supérieure à 2‰ ne sont pas représentées. 103

Figure 62 : Illustration de la stratégie d'optimisation utilisée 111

Figure 63 : Validation du modèle de calcul de mélange par un jeu de données connues 112

Figure 64 : Carte de la zone étudiée montrant les sources potentielles de COHV, et piézomètres 113

Figure 65 : Fractions de mélange pour le piézomètre Pz60-1. Les piézomètres en amont sont le Groupe 3, et les piézomètres Pz37, Pz1-P et Pz2-P 115

Figure 66 : Fractions de mélange atteignant le Groupe 3. Les piézomètres en amont utilisés dans le calcul sont le Groupe 2, et les piézomètres Pz30, et Pz39 116

Figure 67 : Fractions de mélange atteignant la décharge. Les piézomètres en amont utilisés dans le calcul sont les piézomètres Pz39, Pz29, Pz5 et Pz28 117

Figure 68 : Fraction de mélange obtenue par le calcul de mélange au droit de Pz60-1 (en noir), du Groupe 3 (en bleu) et de la décharge (en vert) 119

Figure 69 : Carte du site avec l'emplacement des piézomètres. Les rectangles verts indiquent l'emplacement des zones sources de TCA. Les carrés rouges indiquent l'emplacement de prélèvement des carottes analysées pour déterminer les porosités de la craie. Les cercles bleus indiquent l'emplacement des piézomètres où de longues séries de données de concentrations de TCA et 1,1-DCE sont disponibles. La flèche bleue indique le sens général des écoulements. 126

Figure 70 : Évolution temporelle des concentrations de TCA et de 1,1-DCE au droit des piézomètres Pz28 et Pz29 depuis 2002. Les pics et la queue des faibles concentrations sont identifiables sur les deux chroniques de Pz28 et Pz29 127

Figure 71 : Caractéristiques des modèles élaborés avec les hypothèses sur le nombre d'événement de contamination et le type de source 129

Figure 72 : Discrétisation spatiale du domaine et modèle d'écoulement Modflow de la modélisation numérique. Les charges hydrauliques de la limite amont (x = 0) et de la limite aval (x = 250 m) sont fixées à 23,0 m et 22,6 m afin de reproduire le gradient hydraulique de 1,5‰ observé sur le site. Les paramètres hydrodynamiques de chaque modèle sont présentés dans le Tableau 15. Pour le modèle de transport, le pas de temps de simulation est de 25 jours pour une durée totale de 6000 jours. 131

Figure 73 : Représentation conceptuelle des modèles. À gauche (t=0), les modèles conceptuels au début de la contamination, et à droite plus tard dans le temps (t>0) suite au transport 133

Figure 74 : Estimation de la constante de transformation du 1,1,1-TCA et origine de la contamination 135

Figure 75 : Concentrations de TCA, DCE et ratio DCE/TCA mesurées sur Pz28 et Pz29 comparés aux valeurs simulées avec le modèle 1 sous l'hypothèse d'une source de TCA dissous dans un milieu homogène 137

Figure 76 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées par le modèle 2 sous l'hypothèse d'un milieu à double porosité 138

Figure 77 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées par le modèle 3 sous l'hypothèse d'une source de NAPL en milieu homogène. 139

Figure 78 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées (les courbes continues correspondent au modèle 4 et les courbes en pointillés au modèle 5). Les RMSE pour le modèle 5 sont entre parenthèses. 140

Figure 79 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées avec le modèle 6, sous l'hypothèse d'une contamination en deux événements 141

Figure 80 : Sommes molaires des concentrations en TCA, 1,1-DCE, 1,1-DCA observées et simulées dans le modèle en Pz28 et Pz29. Les sources de contaminants ont été simulées dans le modèle sur toute l'épaisseur de l'aquifère crayeux. 148

Figure 81 : Concentrations en chloroéthanes (somme molaire de TCA, 1,1-DCE, 1,1-DCA) observées et simulées par le modèle de transport. 149

Figure 82 : Procédures d'investigation lors d'une étude forensique destinée à la caractérisation et à la discrimination de sources de pollution dans les eaux souterraines..... 153

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Contaminants les plus fréquemment rencontrés au droit des sites et sols pollués (BASOL, 2017) 2

Tableau 2 : caractéristiques physico-chimiques de solvants chlorés (Mackay et al., 2000 ; Mangeret, 2009 ; Yaws, 1999) 3

Tableau 3 : Applications industrielles majeures des solvants chlorés 4

Tableau 4 : Toxicité des solvants chlorés dérivés d'essais biologiques chez des animaux et organes cibles les plus affectés (Lee et al., 2002). 7

Tableau 5 : Additifs des solvants chlorés et leurs concentrations dans les solvants chlorés ... 16

Tableau 6 : Récapitulatif des paramètres optimisés pour les chloroéthènes, pour une concentration de 100 µg L^{-1} pour le test du *dwell time* et de la largeur à mi-hauteur du pic de masse, et 10 µg L^{-1} pour les autres tests. Le nombre de mesures réalisé est de 10. 41

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres optimisés pour les composés suivants : 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, Tétrachlorométhane et Trichlorométhane, pour une concentration 100 µg L^{-1} pour le test du *dwell time* et de la largeur à mi-hauteur du pic de masse, et 10 µg L^{-1} pour les autres tests. 41

Tableau 8 : Paramètres initiaux des tests en SPME. La fibre utilisée est du 85µm Carboxen/PDMS coating 42

Tableau 9 : Valeurs des ratios isotopiques du chlore des standards utilisés pour le test de répétabilité et la mesure des ratios isotopiques du chlore des échantillons de site. 48

Tableau 11 : Caractéristiques hydrodynamique de la nappe de la craie (Haskoning France SARL, 2008) 81

Tableau 12 : Mélanges étudiés (pour le Groupe 3, plusieurs configurations ont été étudiées selon la profondeur) 114

Tableau 13 : Fractions de mélange atteignant le Groupe 3. Les piézomètres amont utilisés dans le calcul sont le Groupe 2, et les piézomètres Pz30, et Pz39 116

Tableau 14 : Écarts Δf sur les fractions de mélange induit par une erreur de 20 % sur les concentrations mesurées 118

Tableau 15 : Synthèse des paramètres optimisés du modèle ; les paramètres entre parenthèses sont pour Pz29 lorsqu'il est différent de Pz28, et entre crochets pour le deuxième événement de contamination 134

Tableau 16 : Valeurs de RMSE des concentrations du TCA, du 1,1-DCE et du ratio 1,1-DCE/TCA pour les différents modèles 142

Liste des annexes

Annexe 1 : Méthode analytique : Paramètres instrumentaux appliqués au GC-qMS pour la quantification des COHV 156

Annexe 2 : Comparaison des LD/LQ entre les deux méthodes avec observations sur le gain et l'amélioration de la symetrie de pic. 158

Annexe 3 : Recherches historiques à travers l'exploration des photographies aériennes entre 1945 et 1956 (sources : https://remonterletemps.ign.fr/) 164

Annexe 4 : Coupe géologique de Pz13, réalisé dans le cadre de la thèse 165

Annexe 5 : Coupe géologique et technique de Pz12, réalisé dans le cadre de la thèse..... 166

Annexe 6 : Formations géologiques (Haskoning France SARL, 2008)..... 167

Annexe 7 : Recherches historiques par études des photographies aériennes..... 168

Annexe 8 : Activités dans la zone d'étude 170

Chapitre 1. Introduction générale

Avec le développement de plus en plus poussé des techniques d'analyses, la forensique environnementale a émergé en tant que spécialité scientifique à part entière. Son objectif fondamental est la caractérisation des sources de pollution, pour la plupart d'origine anthropique, qui contaminent les milieux naturels et posent des problèmes écologiques et de santé publique. Mais, qui parle de sources de pollution soulève naturellement les questions des responsabilités de leurs remédiations et donc, des coûts. La forensique environnementale a donc aussi pour tâche de traiter les questions d'identification du responsable d'une pollution.

Dans ce chapitre introductif, nous exposons de façon synthétique le cas des pollutions par les solvants chlorés qui est le contexte dans lequel s'inscrit la problématique de cette thèse. A la suite de cet exposé, nous définissons les objectifs et les approches adoptées pour répondre aux attentes de la thèse.

1.1. **Contexte général**

1.1.1. Les sites pollués

A l'instar des pays qui ont connu une forte industrialisation, les sols et les eaux souterraines en France ont été fortement contaminés par des composés polluants (décharges de déchets toxiques, enfouissement ou infiltration de substances polluantes, déversements accidentels de produits chimiques, etc.).

La base de données BASIAS a recensé entre 300 000 à 400 000 sites potentiellement pollués avec environ 100 000 hectares en état de friche. La base de données BASOL a répertorié 6 538 sites contaminés qui font l'objet de mesures de gestion préventive ou curative. Parmi ces sites, 18% sont en cours d'évaluation, 14% en cours de dépollution ou de réhabilitation, 47% sont traités avec restriction d'usage ou surveillance et 12% sont traités et libres de toute restriction (BASIAS, 2017 ; BASOL, 2017). Les sites contaminés par des Composés Organohalogénés Volatils (COHV) représentent à eux seuls plus de 15 % des sites contaminés par des produits chimiques (Tableau 1).

Tableau 1 : Contaminants les plus fréquemment rencontrés au droit des sites et sols pollués (BASOL, 2017)

Polluants	**Pourcentage d'occurrence**
Hydrocarbures	40,99
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	17,80
Plomb	18,13
Zinc	10,36
COHV	15,37
Chrome	15,87
Cuivre	15,80
Arsenic	12,50
Nickel	12,49
Cadmium	6,40

1.1.2. Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et emplois dans l'industrie

Les solvants chlorés sont des composés DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) ; plus denses et non miscibles à l'eau. Ils sont caractérisés par leur volatilité élevée et leur faible inflammabilité, ainsi que leur capacité à dissoudre rapidement et efficacement une large gamme de substances organiques (Doherty, 2000). Les familles de solvants chlorés les plus fréquemment rencontrées dans les eaux souterraines sont : les chlorométhanes (Tétrachlorométhane, Chloroforme, Dichlorométhane et le Chlorométhane), les chloroéthanes (1,1,1-Trichloroéthane, 1,1,2-Trichloroéthane, 1,1-Dichloroéthane, 1,2-Dichloroéthane et Chloroéthane), et les chloroéthènes (Perchloroéthylène, Trichloroéthène, Cis-1,2-dichloroéthène, Trans-1,2-dichloroéthène, et Chlorure de vinyle).

Les propriétés physico-chimiques des solvants chlorés (Tableau 2) les rendent particulièrement intéressants pour les applications industrielles (Rossberg et al., 2006). Ainsi, ils sont employés comme agents dégraissants de pièces métalliques, adjuvants et diluants de peintures (vernis et encres compris), comme décapants pour l'élimination des peintures, etc. Le Tableau 3 synthétise les applications courantes des solvants chlorés.

Tableau 2 : caractéristiques physico-chimiques de solvants chlorés (Mackay et al., 2000 ; Mangeret, 2009 ; Yaws, 1999)

Composé	**N° CAS**	**Formule brute**	**Masse molaire**	**Solubilité dans l'eau (20 °C)**	**Densité (20 °C)**	**Hcc, [gaz]/[eau], (20°C)**	**K_{OC}**
-	-	-	g mol^{-1}	mg L^{-1}	g cm^{-3}	-	L kg^{-1}
Perchloroéthène (PCE)	127-18-4	C_2Cl_4	165,82	150	1,62	0,579	247
Trichloroéthène (TCE)	79-01-6	C_2HCl_3	131,38	1070	1,47	0,335	111
Cis-1,2-dichloroéthène (Cis-DCE)	156-59-2	$C_2H_2Cl_2$	96,94	800	1,28	0,135	35,5
Trans-1,2-dichloroéthène (Trans-DCE)	156-60-5	$C_2H_2Cl_2$	96,94	600	1,26	0,318	38,0
1,1,1-trichloroéthane (1,1,1-TCA)	71-55-6	$C_2H_3Cl_3$	133,40	480	1,32	0,570	104,7
1,1-dichloroéthène (1,1-DCE)	75-35-4	C_2HCl_2	96,94	2200	1,21	0,904	65
Chlorure de vinyle (CV)	75-01-4	C_2H_3Cl	62,50	1600	0,91	0,981	8-98

Tableau 3 : Applications industrielles majeures des solvants chlorés

Molécules	Applications industrielles
PCE	Fabrications d'adhésifs, de lubrifiants et de peintures (Doherty, 2000)
	Solvant d'extraction d'huile (Doherty, 2000)
	Nettoyage à sec de textiles (Doherty, 2000 ; McCarty, 2010)
	Dégraissage de métaux (Murphy, 2016)
TCE	Fabrications d'adhésifs, de lubrifiants et de peintures (Doherty, 2000)
	Solvant d'extraction d'huile (Doherty, 2000)
	Dégraissage de métaux (Murphy, 2016)
	Nettoyage à sec de textiles (Doherty, 2000 ; McCarty, 2010)
1,1,1-TCA	Fabrications d'adhésifs, de lubrifiants et de peintures (Doherty, 2000)
	Solvant d'extraction d'huile (Doherty, 2000)
	Dégraissage de métaux (Murphy, 2016)
	Nettoyage à sec de textiles (Doherty, 2000 ; McCarty, 2010)
Tétrachlorométhane	Solvant d'extraction d'huile (Doherty, 2000)
	Nettoyage à sec de textiles (Doherty, 2000 ; McCarty, 2010)
CV	Fabrication de PVC (Braun, 2004 ; Davies et al., 2016)

1.1.3. Mécanismes de contamination des sols

Les usages et traitements inadéquats des solvants chlorés dès le début de la période de forte industrialisation, dans un contexte de préoccupation environnementale moins rigoureuse, ont occasionné des déversements massifs de ces composés dans le sol (Beneteau et al., 1999 ; Bost et Perry, 2006 ; Wycisk et al., 2003). Lorsque ces composés DNAPL sont déversés dans le sol (à l'occasion de fuites de réservoirs ou de conduites (Schirmer et Barker, 1998) ou de déversements accidentels (Wiedemeier et al., 1999)), ils s'infiltrent dans le sol sous l'effet de la gravité. L'infiltration se fait préférentiellement à travers les fractures (Reynolds et Kueper, 2002) et les formations à forte porosité (Brewster et al., 1995 ; Illangasekare et al., 1995 ; Kueper et al., 1993 ; Poulsen et Kueper, 1992). Même dans les situations où les couches traversées sont argileuses, il demeure néanmoins des microporosités et des fractures dans lesquelles les DNAPL peuvent s'infiltrer (Dearden et al., 2013 ; Falta et al., 2005).

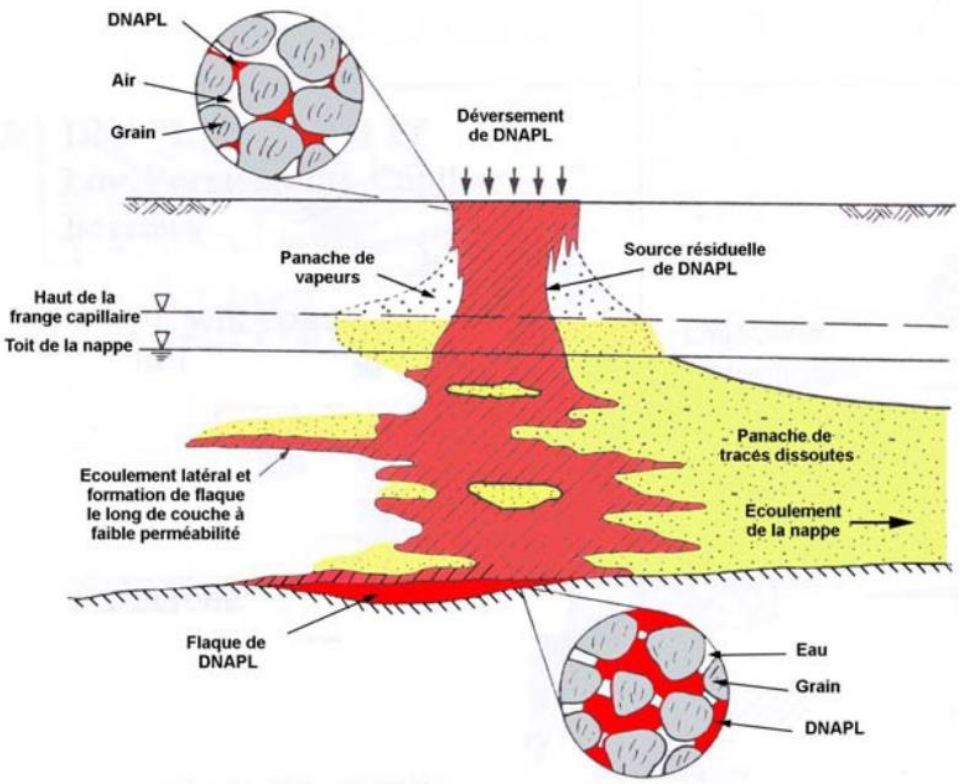


Figure 1 : Infiltration et distribution des DNAPL après un déversement sur le sol (Cohen et Mercer, 1993 ; Mansour, 2012).

Suivant une infiltration de DNAPL dans la Zone Non Saturée (ZNS), une proportion du volume de pore au moins égale à la saturation résiduelle est occupée par le DNAPL. Lorsque la pression exercée par le DNAPL est supérieure à la rétention capillaire, il s'écoule jusqu'à atteindre le toit de la nappe et peut migrer jusqu'au mur de l'aquifère du fait de sa densité supérieure à celle de l'eau (Wiedemeier et al., 1999). Dans les eaux souterraines, les DNAPL se dissolvent progressivement et forment un panache de composés dissous qui peut atteindre plusieurs kilomètres de long (Newell et Connor, 1998), persister plusieurs décennies (Chambon et al., 2010 ; Rivett et al., 2014), et contaminer de grandes quantités d'eaux souterraines avec des risques élevés de santé publique (Beneteau et al., 1999).

1.1.1. Les différentes voies de dégradation des solvants chlorés

En fonction des conditions géochimiques de la nappe, les solvants chlorés dissous dans les eaux souterraines peuvent se dégrader. Les réactions de dégradation peuvent être biotiques ou abiotiques et conduire à une élimination partielle ou totale des composés. La Figure 2 présente les voies de dégradation potentielles des chloroéthanes et chloroéthènes (Palau et al., 2016).

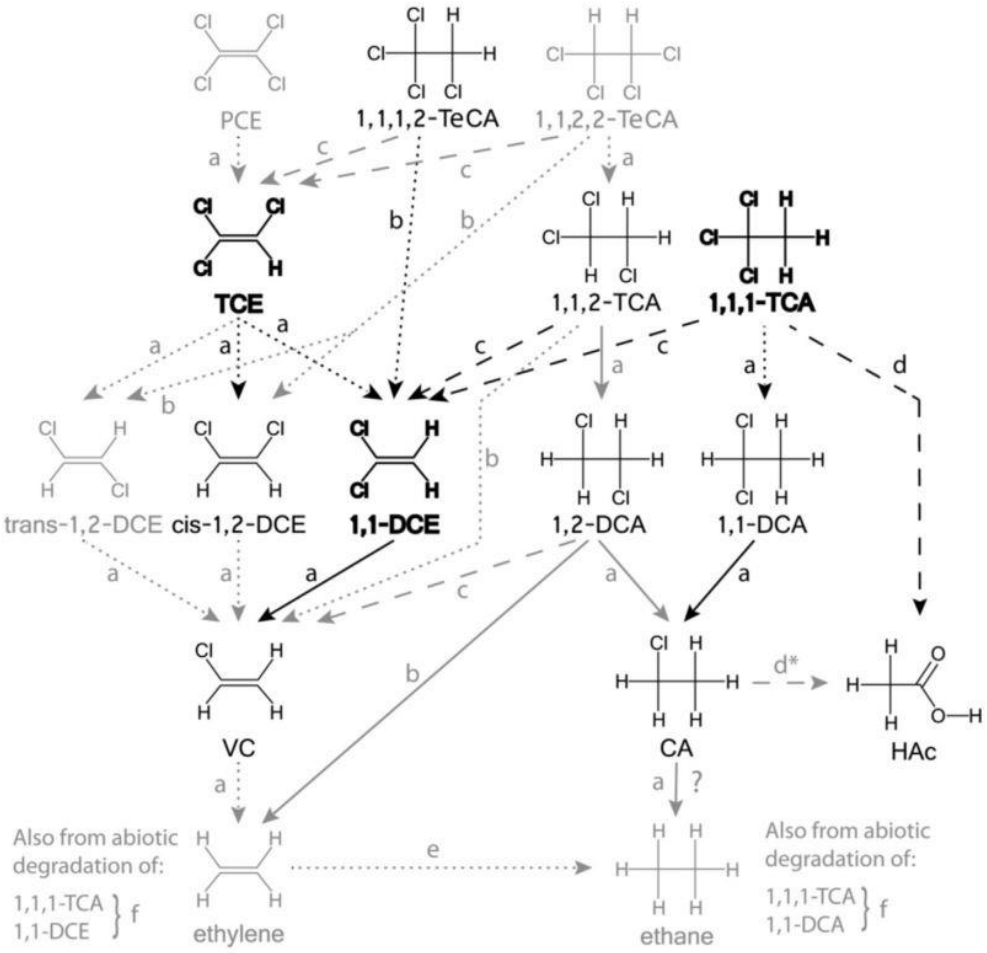


Figure 2 : Voies de dégradation des chloroéthanes et chloroéthènes. Les réactions peuvent être abiotiques (lignes pointillées), par biodégradation (lignes pleines). La signification des lettres est : (a) hydrogénolyse, (b) dihaloélimination, (c) déshydrohalogénation, (d) hydrolyse, (e) hydrogénation, (f) réactions qui se produit par α-élimination, (d*) La transformation de CA en acide acétique. Source : (Palau et al., 2016).

1.1.2. Toxicité des solvants chlorés

Les solvants chlorés sont potentiellement toxiques voire cancérigènes pour l'homme lorsqu'ils sont ingérés au travers des eaux contaminées ou inhalés de façon chronique (Henschler, 1994 ; Kielhorn et al., 2000). Leur toxicité provient des atomes de chlore qui les rendent très réactifs et leurs confèrent les propriétés mutagènes (Henschler, 1994). Dans les eaux souterraines, la biodégradation s'arrête parfois à des sous-produits plus toxiques que les composés primaires. Pour les chloroéthènes, seule une déchloration complète produit des composés non toxiques (Höhener et al., 2015). Le Tableau 4 récapitule le type de toxicité et les organes cibles en fonction des composés.

Tableau 4 : Toxicité des solvants chlorés dérivés d'essais biologiques chez des animaux et organes cibles les plus affectés (Lee et al., 2002).

	Groupe de Cancer IARC[1]	**Effet cancérigène** (Facteur de pente)	**Effet non cancérigène** (Dose de référence)
CV	1 (cancérigène certain)	Foie	Hépatique
PCE	2A (probablement cancérigène)	Foie	Hépatique
TCE	2A (probablement cancérigène)	Foie/Poumons	Hépatique/Rénal
1,1-DCE	3 (inclassables)	-	Hépatique
1,1,1-TCA	3 (inclassables)	-	Hépatique
Cis-DCE	ND[2]	-	Hépatique/Sanguin
1,1-DCA	-	-	Rénal

[1]Agence Internationale de Recherche sur le Cancer.

[2]Non disponible

1.2. **Problématique de thèse**

L'industriel cofinançant la thèse est confronté, sur au moins deux sites, à des captages d'eau potable (AEP) et industrielle (AEI) en aval hydraulique de ses sites montrant une contamination très faible en composés chlorés. Sur chacun de ces sites, il existe, outre le site de l'industriel, d'autres sites pouvant induire la même contamination. Cependant, les sites sont complexes, avec des panaches souvent profonds (allant jusqu'à 60 m), et les analyses classiques faites par les bureaux d'études n'ont pas réussi à répondre à la question de l'origine précise de la pollution. Les difficultés majeures auxquelles sont confrontées ces analyses classiques proviennent du fait qu'à proximité des sites contaminés, les contaminants des eaux souterraines proviennent de plusieurs sources. En effet, au droit des zones industrielles avec un long historique d'activités variées, une contamination des eaux souterraines peut être une superposition de panaches provenant de plusieurs entités industrielles (Aral et al., 2001 ; Wycisk et al., 2003). À cela s'ajoute le fait qu'en milieu hétérogène, une modélisation fidèle des écoulements souterrains est difficile à obtenir. En effet, la difficulté à déterminer les origines d'une pollution tiennent à l'hétérogénéité à la fois de la zone source et des écoulements souterrains, tous deux liés à la complexité de la géologie. Toutes les mesures détaillées effectuées sur des zones sources montrent des variations de concentrations sur plus de deux ou trois ordres de grandeurs pouvant advenir sur des distances de l'ordre du mètre. Il est ainsi impossible d'établir de façon précise la composition moyenne d'un panache de contamination émis depuis une zone source à partir de l'analyse de celle-ci. Par ailleurs, lors de l'écoulement, les panaches de pollution se dispersent de façon complexe menant à de fortes variations de

concentration selon les directions d'écoulement verticales et latérales. Il est ainsi possible d'obtenir deux panaches d'origines différentes qui sont présents sur une même verticale, ou mélangés latéralement. Ainsi, lors du pompage d'eau à l'aval de sources de contaminations, l'eau prélevée peut correspondre à un mélange à la fois vertical et latéral de différentes masses d'eau. Ceci justifie le fait que la seule analyse des polluants majeurs permet rarement de distinguer deux sources de pollution.

1.3. **Objectifs et approche des travaux de recherche**

Les objectifs des travaux de recherche de la thèse sont d'utiliser plusieurs outils et méthodes pour :

a) Comprendre le fonctionnement des sources de contaminants et les facteurs qui expliquent la persistance des traces de contaminants dans les eaux souterraines au droit des sites ;
b) Distinguer les différentes sources (dans l'espace et dans le temps) qui contribuent aux quantités de contaminants mesurées dans les captages cibles ;
c) Déterminer la proportion des eaux provenant de chacune des sources potentielles.

L'approche consistera à utiliser de façon conjointe plusieurs types de mesure :

- ✓ Une reconstitution de l'historique des évènements sur les sites
- ✓ Des échantillonnages des eaux souterraines pour caractériser spatialement et en profondeur la contamination
- ✓ Une recherche de toutes les molécules organiques susceptibles d'être des traceurs de chaque source de contamination
- ✓ Des mesures des isotopes stables du carbone, et du chlore des COHV
- ✓ Des modèles de transport réactif des contaminants

1.4. **Structure de manuscrit**

Le présent manuscrit est organisé en 8 chapitres comme suit : après le Chapitre 1 introductif, le Chapitre 2 vise à faire un état de l'art de l'application de la forensique environnementale dans le contexte des sites et sols pollués par des COHV. Il est suivi du Chapitre 3 qui décrit les différentes approches utilisées au cours de la thèse pour répondre aux problématiques de caractérisation de la contamination, d'identification de sources et d'estimation des contributions.

Une partie du temps de cette thèse a été dédié au développement d'une méthode de mesures des ratios isotopiques du chlore de COHV dont nous exposons les résultats dans le Chapitre 4.
Dans le Chapitre 5, nous exposons et discutons les résultats des investigations réalisées sur les deux sites d'études. La suite du manuscrit présente et discute les résultats de deux modèles dont les objectifs sont : d'identifier des sources de contaminants non aisément identifiables (Chapitre 6) et de comprendre l'origine et le fonctionnement des sources de contaminants (Chapitre 7) à l'aide des méthodes décrites dans le Chapitre 3.
Enfin nous discutons, dans le Chapitre 8, les apports des résultats de cette thèse pour l'industriel propriétaire des sites étudiés et les apports scientifiques sur le domaine de la forensique environnementale.

Chapitre 2. États de l'art de la forensique environnementale : cas des COHV

Ce chapitre a pour objectif de faire l'état de l'art de la forensique environnementale appliquée aux problématiques de pollutions des eaux souterraines par des composés organiques. Dans un premier temps, nous présentons les méthodes plus fréquemment utilisées. Ensuite, des techniques plus spécifiques aux cas de contaminations sont passées en revues.

2.1. **Introduction**

La forensique environnementale appliquée à la contamination des eaux souterraines est un domaine qui regroupe plusieurs disciplines telles que les études hydrogéologiques, les investigations de données historiques et la chimie analytique (Schmidt et al., 2004 ; Slater, 2003).

Les données produites par l'application de l'ensemble de ces disciplines sont traitées avec des outils mathématiques tels que la modélisation de transport réactif des polluants, le calcul des proportions sur la base de plusieurs paramètres (ions, concentrations COHV, ratios isotopiques). Le but ultime de ces études est de répondre à quatre principaux types de questions que sont : *quoi*, *où*, *quand* et *qui* (Murphy et Morrison, 2014). Ainsi, l'application de la forensique environnementale peut permettre, dans le meilleur des cas, de caractériser l'existence, l'extension, l'âge et l'origine d'une contamination, fournissant des éléments primordiaux tant pour la détermination du risque que pour les éventuels litiges juridiques relatifs à la contamination (Murphy, 2000 ; Murphy, 1996 ; Murphy et Sanborn, 1993).

Historiquement, les études forensiques appliquées au domaine de l'environnement ont commencé par les travaux d'identification de déversement de pétrole brut (Bentz, 1976). Dans

la pratique, la forensique environnementale se déroule en 3 étapes intriquées (Bookspan et al., 2015 ; Bost et Perry, 2006 ; Morrison, 2000a ; Murphy et Morrison, 2014) :

- Le recueil d'informations sur les contaminants, la caractérisation chimique et la délimitation des zones contaminées permettant d'établir un schéma conceptuel global préliminaire de la situation de la zone contaminée sous investigation.
- Établissement du contexte historique et datation de la contamination ayant donné lieu à la distribution spatiale observée.
- Distinction des sources et calcul des proportions des sources respectives.

2.2. **Investigations classiques du site et des contaminants**

2.2.1. Recherche historique sur le site d'étude

L'objectif de la reconstitution de l'historique du site est de réunir le maximum d'informations sur le site et la contamination. Elle commence par une reconnaissance du site pollué et son environnement (une visite des zones sources potentielles comme les décharges, les zones d'activités et de stockages, les puits et piézomètres, les anomalies géologiques comme les bétoires etc.). Une interview des propriétaires permet d'acquérir un maximum d'information sur les sites et les ouvrages (dates d'installation, survenus d'incidents, disponibilités de données de types suivi de débits de pompages, résultats d'analyses de qualités, etc.).

Un aspect important de la reconstitution historique est l'étude des photographies aériennes des sites depuis le début du XXème siècle jusqu'au temps présent. Ces photographies aériennes peuvent être des sources d'information très riches qui révèlent des informations très difficiles à obtenir par d'autres moyens. L'étude des photographies aériennes permet de découvrir l'existence, à des époques antérieures, d'exploitation à ciel ouvert, d'engins stationnés (Figure 3), d'infrastructure de stockage ou encore de décharges de déchets solides (Bagheri et Hordon, 1988 ; Garofalo et Wobber, 1974 ; Phillipson et Sangrey, 1977 ; Pope et al., 1996). Mais plus important, les photographies aériennes permettent d'établir un enchainement chronologique des évènements (Ebert, 2015). Ces photographies aériennes sont la plupart du temps disponibles sur des sites internet comme celui de l'Institut National de l'Information Géographie et Forestière (IGN) ou dans les archives du ministère de la défense.

Figure 3 : Illustration de photographie aérienne d'un des deux sites étudiés, datant de la seconde guerre mondiale. On peut y voir clairement des avions au sol, des pistes d'atterrissage et des cratères d'impact de bombardements.

Dans une zone industrielle avec plusieurs sources de pollutions potentielles (dans le temps ou dans l'espace), l'étude forensique nécessite de reconstituer historiquement tous les sites sièges d'une activité en cours ou ancienne. Par exemple, dans le cas d'un industriel exploitant un site qui a déjà été le siège d'une activité potentiellement polluante, la reconstitution de l'historique du site peut fournir des éléments cruciaux pour la répartition des responsabilités (Bookspan et al., 2015 ; Murphy, 2000).

2.2.2. Méthodes hydrogéologiques

Les aquifères crayeux sont particulièrement complexes à cause de la présence de réseaux de diaclases et de fissures développées à partir de la surface du sol par les phénomènes climatiques dont le plus important est la dissolution de la craie lors des précipitations (Devos et Lejeune, 2006 ; Lacroix et al., 1998 ; Lallahem, 2002). La compréhension de la migration d'une pollution dans un tel milieu nécessite donc une bonne connaissance de la structure, des conditions géologiques de l'aquifère, et des paramètres hydrodynamiques de la nappe. L'acquisition de ces connaissances se fait par le recueil d'informations géologiques et hydrogéologiques issues d'anciennes études, et si possible par des investigations supplémentaires comme par exemple :

- La réalisation de forage et l'analyses des carottes pour établir la stratigraphie des couches de l'aquifère, identifier les failles et fractures potentielles ;
- La réalisation de sondages diagraphiques de température et de conductivité électrique ;
- La réalisation d'essais de pompages pour déterminer les paramètres hydrodynamiques ;
- En domaine pétrolier, la sismique apporte souvent des informations cruciales concernant la structure géologique, mais cette méthode n'est que très rarement appliquée en hydrogéologie (Larroque et Dupuy, 2004).

2.2.3. Caractérisation chimique de la nappe contaminée

La caractérisation chimique du site est la partie la plus fondamentale dans toute étude forensique ; c'est à partir de cette caractérisation que toutes les études complémentaires plus poussées sont envisagées et ensuite éventuellement réalisées. La caractérisation chimique du site contaminé consiste à échantillonner et analyser les eaux au droit de l'ensemble des ouvrages afin d'identifier tous les composés chimiques polluants, leurs dérivés et co-contaminants présents dans les eaux souterraines.

Le prélèvement des eaux souterraines au droit des piézomètres doit se faire de manière à obtenir des échantillons représentatifs des conditions de la nappe. En effet, les données de concentrations issues des échantillonnages ont un influence directe sur la justesse des modèles de transport et de calcul des contributions des sources impliquées (Morrison, 2000a ; Morrison, 2000b).

Afin de garantir des échantillons les plus représentatifs possible, un protocole de prélèvement a été conçu : il consiste à effectuer une purge équivalente à au moins trois fois le volume de l'ouvrage et à suivre les paramètres physico-chimiques (pH, température, oxygène dissous, potentiel redox, conductivité électrique) jusqu'à stabilisation de ces paramètres avant d'effectuer les prélèvements. Ce protocole correspond à la norme ISO 5667-11 :2009.

Les résultats d'analyse sont présentés sous forme de cartographies indiquant la distribution spatiale et verticale de l'ensemble des composés sur la zone étudiée. Ce travail est résumé par un schéma conceptuel global qui précise les différentes sources potentielles, les voies de transfert, les cibles et délimite les zones contaminées et les différents faciès chimiques identifiés.

2.2.3.1. Utilité des traceurs en forensique environnementale

Les traceurs sont des composés chimiques présents dans les eaux souterraines (naturellement ou par suite de contamination), qui permettent de retracer les mouvements des eaux souterraines, d'estimer la vitesse des écoulements et de dater les sources de pollutions (Cook et Herczeg, 2012 ; Elliot, 2014 ; Larocque et al., 2009 ; Plummer et al., 1993). Ces traceurs peuvent être organiques (Morrison, 2000a) ou inorganiques (Olmez et al., 1994). Par exemple, Fenech et al., (2012) ont montré que l'identification de marqueurs spécifiques de déchets humains d'une part, et des marqueurs des traitements vétérinaires d'autre part, permet de différencier les sources de contaminations pharmaceutiques des contaminations provenant des eaux usées domestiques que l'on retrouve dans les milieux aquatiques et dans le sol. Le même type d'approche a permis à Van Stempvoort et al. (2013) de distinguer et délimiter des sources de pollutions des eaux souterraines au droit de sites des municipalités de Jasper (Alberta, Canada) et de Barrie (Ontario, Canada).

Dans certains cas, l'utilisation de plusieurs traceurs peut permettre d'aller au-delà des simples distinctions et délimitations de sources de contaminants, et permettre de calculer les contributions de ces sources respectives (Olmez et al., 1994).

2.2.3.2. Les additifs des solvants chlorés

Les additifs sont des composés chimiques ajoutés aux solvants purs afin d'inhiber les réactions de décomposition (Copelin, 1959 ; Mohr, 2001 ; Rains, 1971 ; Skeeters et Esselstyn, 1951 ; Starks, 1956). Leur proportion dans le solvant pur sont fréquemment comprises entre 4 et 6% (Morrison et al., 2005). Chaque additif a une (ou plusieurs) fonction(s) précise(s) telle que prévenir les réactions d'oxydation, neutraliser les acides, ou encore inhiber les réactions des sels de chlorures formés au cours des opérations de dégraissage (Jackson et Dwarakanath, 1999 ; Morrison et al., 2005). Le Tableau 5 présente les additifs les plus fréquemment utilisés avec des solvants chlorés, ainsi que les concentrations associées connues dans la littérature.

Tableau 5 : Additifs des solvants chlorés et leurs concentrations dans les solvants chlorés

Solvant chloré	Additif	Concentrations	Référence bibliographique
1,1,1-TCA	Nitrométhane		(Morrison, 2000a)
	n-methylpyrrole		(Morrison, 2000a)
	1,4-dioxane	0-4 %	(Morrison, 2000a)
	Butyl-oxyde		(Morrison, 2000a)
	1,3-dioxalane		(Morrison, 2000a)
TCE	Thymol	0-20 ppm	(Morrison, 2000a)
	Hydrochloro-mono-methyolether	80–120 ppm	(Morrison, 2000a)
	Oxyde de butylène	0,44-1,64 ‰	(Morrison, Murphy, et Doherty, 1964)
	Epichlorohydrin	1,31-166 ‰	(Mohr, 2001 ; Morrison, Murphy, et Doherty, 1964)
	Ethyl Acetate	2,65-3,46 ‰	(Morrison, Murphy, et Doherty, 1964)
	Methyl Pyrrole	0,09 -0,218 ‰	(Morrison, Murphy, et Doherty, 1964)
PCE	Amines		(Morrison, 2000a)
	Époxydes		(Morrison, 2000a)
	Esters		(Morrison, 2000a)
Dichlorométhane	Phenol	Total :(0,0001-1%)	(Morrison, 2000a)
	Hydroxiquinone		(Morrison, 2000a)
	Para-cresol		(Morrison, 2000a)
	Thymol		(Morrison, 2000a)
	Amines		(Morrison, 2000a)
	1-naphthol		(Morrison, 2000a)
	Resorcinal		(Morrison, 2000a)
Chloroforme	Bromochlorométhane		(Morrison, 2000a)
	Dibromodichloroéthane		(Morrison, 2000a)
	Diéthyl carbonate		(Morrison, 2000a)
	Éthylbenzène,		(Morrison, 2000a)
	2-methoxyéthanol		(Morrison, 2000a)
	Nitrométhane		(Morrison, 2000a)
	Pyridine		(Morrison, 2000a)
	m-xylène, o-xylène, p-xylène.		(Morrison, 2000a)

L'usage des additifs contenus dans les solvants chlorés pour identifier l'origine des sources de pollutions requiert des informations détaillées concernant la composition originale des solvants au moment de la contamination. L'idéal est de connaitre la formulation chimique des solvants chlorés employés sur les sites étudiés, afin d'identifier l'ensemble des additifs pouvant accompagner le panache de contaminants issu du ou des sources présentes sur le site. Pour des raisons de propriétés intellectuelles, certaines formulations chimiques sont généralement confidentielles, ce qui rend l'identification des additifs difficiles. Néanmoins, quelques sources documentaires permettant leur identification existent. Ce sont entre autres les brevets, la littérature sur les technologies industrielles et magazines de commerce, les études de toxicologie sur les solvants (Mohr et al., 2016) et la fiche de données de sécurité. En cas de contamination des eaux souterraines par des solvants chlorés, les additifs sont également présents dans le panache de pollution. Certains de ces additifs sont plus solubles que les solvants en question et leurs panaches peut parfois devancer celui des solvants. C'est le cas du 1,4-dioxane (Mohr et al., 2016). A l'inverse, d'autres additifs peuvent subir un retard par rapport au panache de solvants chlorés, par exemple par sorption sur les argiles ou la matière organique.

2.2.4. Méthodes isotopiques stables

2.2.4.1. Généralités

Les atomes qui constituent la matière sont formés chacun d'un noyau composé de protons et neutrons. Les protons sont chargés positivement, tandis que les neutrons sont électriquement neutres. Les électrons, chargés négativement, gravitent autour du noyau. Chaque atome est caractérisé par son numéro atomique Z qui correspond à son nombre de protons (par ailleurs égal au nombre d'électrons pour assurer l'électroneutralité de l'atome), et son nombre de neutrons N. Les isotopes sont des atomes d'un élément chimique qui diffèrent uniquement par leur nombre de neutrons N. Les isotopes stables sont, par définition, des isotopes non radioactifs (Figure 4).

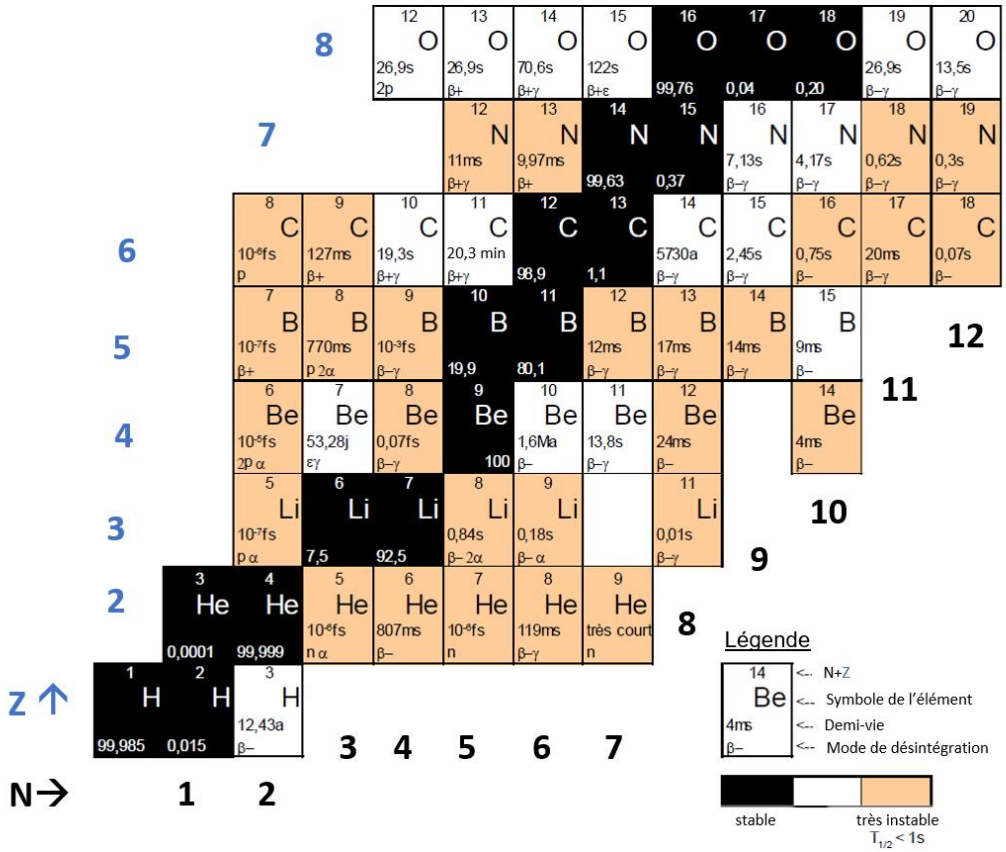


Figure 4 : Graphique représentant les isotopes stables et radioactifs des éléments chimiques de numéro atomique (Z) inférieur ou égal à 8. Les isotopes stables sont en fond noir avec leurs abondances naturelles(s= seconde, min = minutes, j=jour, a = an) et leur mode de désintégration (données issues de Clark et Fritz, 1997).

Les isotopes stables du carbone sont le carbone 12 (^{12}C) et le carbone 13 (^{13}C) avec des abondances naturelles de 98,93% et 1,07% respectivement. Le chlore aussi possède deux isotopes stables que sont le chlore 35 (^{35}Cl) et le Chlore 37 (^{37} Cl). Leur abondance naturelle est de 76% et 24%, respectivement. Du fait de leur différence de masse, les isotopes peuvent être séparés par un spectromètre de masse. L'analyse des isotopes stables de molécules spécifiques a été rendu possible par le couplage entre chromatographe et un spectromètre de masse (Jochmann et al., 2006).

2.2.5. Apport des isotopes dans la différentiation de sources

Les produits commerciaux à base de solvants chlorés sont souvent caractérisés par des ratios isotopiques différents. Cette différence provient d'une part du fait que les fabricants de ces produits utilisent des matières premières d'origines diverses et, d'autres part, du fait que les procédés de synthèse chimique sont différents. Autrement dit, deux sources d'une même

molécule peuvent avoir des ratios isotopiques différents. Ceci permet d'utiliser les ratios isotopiques des éléments qui constituent cette molécule pour identifier la source (Hunkeler et al., 2004 ; Stark et al., 2003 ; Walker et al., 2005).

L'avantage majeur de l'utilisation des isotopes dans l'analyse des contaminants des eaux souterraines est que les ratios isotopiques ne sont pas affectés par les phénomènes de dilution, dispersion ou encore par les différences de concentrations pouvant provenir du fait qu'un piézomètre capte plus ou moins bien le niveau le plus concentré du panache (Hunkeler et al., 2008). Les signatures isotopiques peuvent ainsi constituer une preuve irréfutable que les contaminants des eaux au droit de plusieurs piézomètres proviennent des mêmes sources ou non, indépendamment des concentrations en contaminants au droit de ces piézomètres.

Dans un panache de PCE et de TCE d'un aquifère alluvial de l'Ontario au Canada, Hunkeler et al. (2004) ont étudié la possibilité de relier les panaches de contaminants à leur source. Leurs investigations ont révélé plusieurs zones de hautes concentrations en PCE avec des valeurs très variables de $\delta^{13}C$ d'une zone à l'autre. La comparaison des $\delta^{13}C$ des zones les plus concentrées a permis de subdiviser le panache en trois zones dont chacune possède une source distincte.

Blessing et al. (2009) ont adopté une approche pluridisciplinaire en combinant les informations historiques, hydrogéologiques, chimiques et isotopiques pour investiguer un aquifère fracturé au droit d'une zone industrielle. Leur étude a montré que les ratios isotopiques constituent une source d'information riche et parfois décisive permettant de distinguer différentes sources, même en présence de biodégradation.

2.2.5.1. Techniques de prise en compte de la dégradation

Dans les eaux souterraines, les COHV ont plutôt tendance à se dégrader, même si dans certains cas la dégradation est incomplète. Cette dégradation entraine souvent une évolution des signatures isotopiques des contaminants dans le panache par rapport aux signatures initiales des sources de contaminants. Cependant, l'évolution des ratios isotopiques par rapport au taux de dégradation est prédictible, permettant une prise en considération des processus de dégradation dans l'interprétation des résultats isotopiques (Hunkeler et al., 1999 ; Lollar et al., 1999 ; Meckenstock et al., 1999 ; Palau et al., 2016 ; Palau et al., 2014). Ainsi même en présence de biodégradation, les isotopes du carbone de composés halogénés peuvent servir à discriminer différentes sources de pollution (Blessing et al., 2009 ; Hunkeler et al., 2005 ; Hunkeler et al.,

2008 ; Kuder et al., 2013 ; Lutz et Van Breukelen, 2014a ; Palau et al., 2016 ; Palau et al., 2014 ; Wiegert et al., 2012).

2.2.5.2. Les isotopes du chlore

Les isotopes du chlore peuvent également fournir de précieuses informations complémentaires pour identifier les sources, mettre en évidence des processus physiques (l'évaporation par exemple) et des processus chimiques comme la dégradation des solvants chlorés (Cincinelli et al., 2012 ; Elsner, 2010 ; Elsner et al., 2005 ; Huang et al., 1999 ; Wiegert et al., 2012). Ceci est facilité grâce au développement récent de méthodes analytiques permettant de déterminer rapidement les ratios isotopiques du chlore des composés d'intérêt par GC-qMS (Aeppli et al., 2010 ; Bernstein et al., 2011 ; Jin et al., 2011 ; Sakaguchi-Söder et al., 2007).

L'utilisation conjointe des ratios isotopiques du carbone et du chlore (representation des données sur un graphique bidimensionnel ^{13}C et ^{37}Cl) permet en général une interprétation plus robuste (Lutz et Van Breukelen, 2014a ; Lutz et Van Breukelen, 2014b), notamment en présence de réactions.

Chapitre 3. Méthodologie

Ce chapitre décrit l'ensemble des méthodes utilisées dans ce travail de thèse pour traiter les questions relatives à la forensique environnementale sur les sites suivis. Ces méthodes comprennent les techniques de délimitation de panaches, d'identification des sources et de datation de la contamination.

3.1. **Reconstitution historique et schéma conceptuel des sites**

Les photographies aériennes remontant jusqu'en 1950 et les références d'anciennes activités potentiellement polluantes des bases de données BASOL et BASIAS, ont été analysées en parallèle avec les rapports des études environnementales existantes. Le croisement de toutes ces informations a permis de faire l'inventaire et la cartographie de l'ensemble des zones sources et cibles potentielles sur chacun des deux sites d'étude.

3.2. **Investigations hydrogéologiques**

Les investigations hydrogéologiques ont pour but de comprendre les écoulements de la nappe qui est le vecteur de la contamination détectée.

3.2.1. Détermination des paramètres géologiques et hydrodynamiques

Les épaisseurs des différentes formations géologiques des aquifères étudiés ont été interpolées à partir des logs de forages présents dans les zones d'études. La perméabilité estimée de la craie est connue grâce à d'anciennes études régionales, des essais de pompage réalisés sur les sites étudiés, et à des mesures sur des échantillons de carottes de forages.

3.2.2. Étude des écoulements de la nappe

Des cartes piézométriques, établies sur la base des données de campagnes de mesures piézométriques, ont été tracées en utilisant la méthode d'interpolation linéaire. Les tracés des isopièzes a permis la déduction du sens des écoulements et l'estimation du gradient hydraulique moyen. La particularité majeure des aquifères de la craie est qu'ils présentent souvent des fissures et failles.

Des sondages diagraphiques de la conductivité électrique et de la température, avec une résolution comprise entre 20 cm et 1 m, ont été réalisés sur les piézomètres de 60 m de profondeur avec une sonde de terrain de type KL010-TCM.

3.3. **Investigations géochimiques**

Les investigations géochimiques ont pour objectif de caractériser les paramètres physico-chimiques des eaux de la nappe. Ces investigations offrent des informations utiles pour la compréhension des processus de dégradation qui peuvent accompagner la migration de la contamination.

3.3.1. Méthode de prélèvements des eaux souterraines

Sur toutes les campagnes d'échantillonnage, les caractéristiques de chaque piézomètre sont déterminées et une fiche de prélèvement est renseignée pour chaque échantillonnage. La fiche de prélèvements comporte :

- Les coordonnées géographiques du point de prélèvement,
- La date et l'heure du prélèvement,
- Le niveau piézométrique statique,
- Le volume et débit produit de la purge,
- Le niveau piézométrique après pompage,
- La profondeur d'installation de la pompe,
- Les mesures physico-chimiques in-situ avant prélèvement,
- Les éventuelles observations visuelles et olfactives.

Afin de reduire les risques de contaminations croisées, les échantillonnages sont réalisés des piézomètres les moins pollués vers les piézomètres les plus pollués, sur la base des connaissances antérieures des concentrations mesurées.

Avant le prélèvement des échantillons, une purge du piézomètre est nécessaire pour garantir la représentativité des échantillons vis à vis de la qualité de l'eau de la nappe au droit du lieu de prélèvement (Barcelona, 1985 ; Nielsen et Nielsen, 2006). Durant la purge, les paramètres physico-chimiques (pH, conductivité électrique, potentiel redox, oxygène dissous et température) sont suivis jusqu'à stabilisation avant le prélèvement comme recommandé par Yeskis and Zavala, (2002).

Figure 5 : Illustration du suivi des paramètres physico-chimiques pendant la purge à l'aide de sondes multi-paramètres.

Les critères de stabilisation adoptés sont :

- Conductivité électrique (± 5%)
- Température (±0,5%)
- Oxygène dissous (±0,5 mg L^{-1})
- pH (± 0,1)
- Potentiel redox (± 10 mV)

L'échantillon d'eau est recueilli en sortie de pompe le plus rapidement possible de manière à minimiser le temps d'exposition avec l'air et réduire la volatilisation des COHV dissous.

Lors des échantillonnages, deux réplicas sont prélevés pour la mesure des concentrations et au moins deux fois dix réplicas pour la mesure des isotopes du chlore.

Ainsi sur chaque point de prélèvement :

- Deux flacons en verre de 20 mL sont remplis à faible débit en laissant un « espace de tête », puis refermés à l'aide d'un bouchon métallique surmonté d'un septum. Le volume de remplissage dans chaque flacon est d'environ 15 mL, soit un « espace de tête » gazeux d'environ 5 mL. Ces échantillons sont utilisés pour la quantification des COHV.
- Deux flacons de 40 mL ambrés sont remplis entièrement sans laisser d'espace de tête. Ces flacons servent à l'analyse des ratios isotopiques en carbone avec un GC-IRMS au laboratoire LCE de l'Université d'Aix-Marseille.

- Deux flacons en Polyéthylène Haute Densité de 250 mL sont remplis entièrement à faible débit puis refermés sans laisser d'espace de tête et servent à la quantification des ions majeurs.

Pour prévenir la dégradation des composés lors du stockage et du transport, tous les flacons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais entre 4°C et 10°C.

3.3.2. Méthode d'analyse des ions majeurs

Les ions majeurs ont été analysés par chromatographie ionique en phase liquide (*ISC-900, DIONEX*). Le titrage des hydrogénocarbonates a été réalisé à l'aide d'un titrimètre automatique (*716 DMS Titrino, Metrohm*) (Figure 6). Les limites de détection pour la quantification des ions majeurs sont en moyenne de 1 mg L^{-1}.

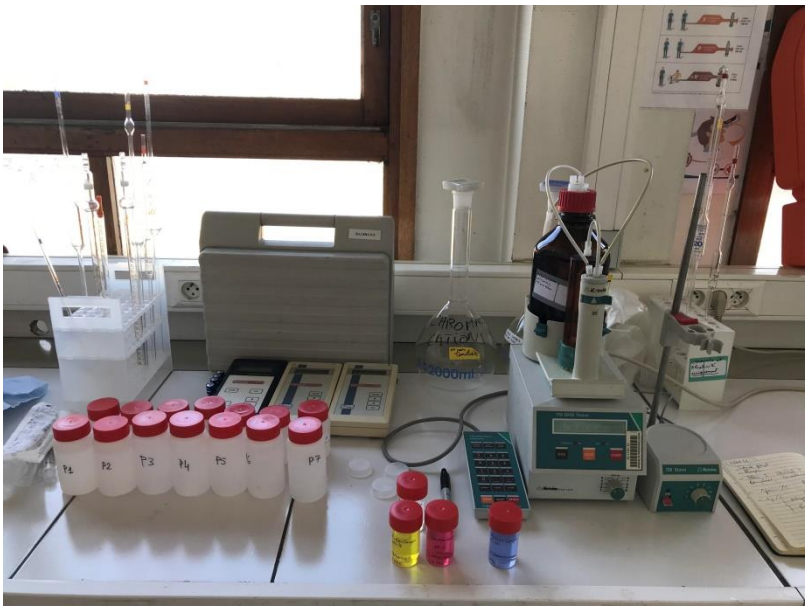


Figure 6 : Titrimètre automatique utilisé pour la titration de l'alcalinité des échantillons

Les résultats obtenus ont été ensuite traités à l'aide du logiciel « Diagrammes » pour le calcul de la balance ionique, des indices de saturation, ainsi que pour le traçage des diagrammes de Piper et de Stiff qui permettent une visualisation rapide du faciès des eaux.

3.4. **Analyse des composés organiques**

L'analyse des composés organiques a porté sur 60 composés dont les COHV. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un Chromatographe en phase gazeuse couplé à un Spectromètre de Masse à Quadripôle (GC-qMS, de type : *8860 GC System, Agilent ; 5977B GC/MSD, Agilent*). Les échantillons à analyser sont conditionnés dans des flacons en verre transparent de 20 mL

fermés hermétiquement par des bouchons magnétiques surmontés par des septas (Silicone/PTFE, 1,3 mm d'épaisseur, 18 mm de diamètre) et passés automatiquement grâce à un d'un passeur de type *PAL RSI 85, CTC Analysis* (Figure 7).

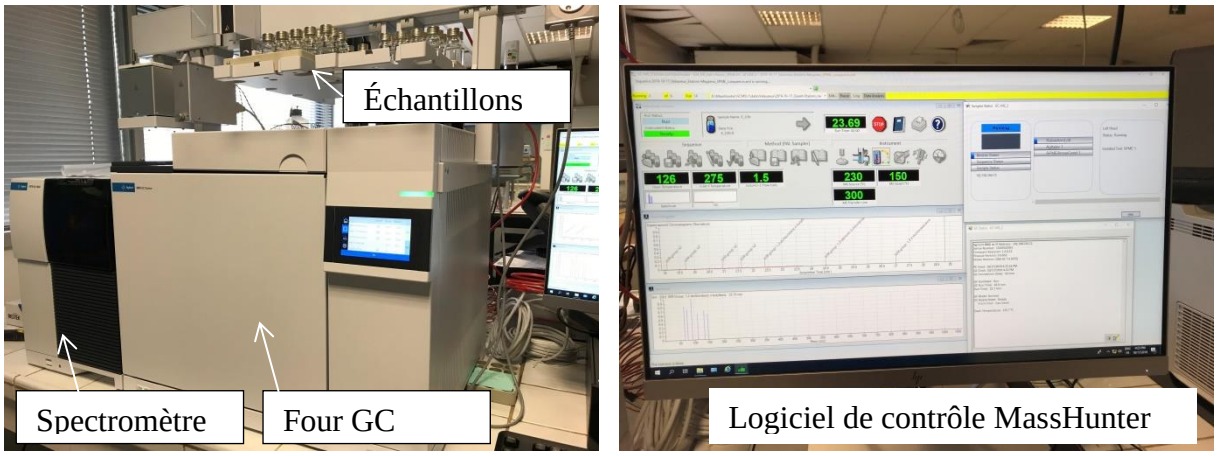


Figure 7 : Illustration du système analytique GC-qMS de quantification des COHV et d'analyses des isotopes stables du chlore

La séparation des analytes a été réalisée grâce à une colonne de 30 mètres, de 0,25 mm de diamètre intérieur avec une épaisseur de film de 1,4 µm (624Sil MS). Il s'agit d'une phase de 6% cyanopropyphenyl et 94% dimethyl polysiloxane, caractérisée pour sa haute sélectivité sur les solvants résiduels. La méthode de quantification des COHV a été mise en place et validée pour les 60 composés de l'étalon Mégamix60 comme suit : un échantillon concentré de l'étalon Mégamix60 (1 mg L^{-1} de concentration aqueuse) a été analysé en mode SCAN sur une gamme de masse allant de 25 à 300 uma avec une fréquence d'acquisition de 5 *scans*/s. L'identification des molécules et de leur temps de rétention associé a été faite par comparaison avec les spectres de masse des molécules de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology, v2.2, 2014). Afin d'améliorer la sensibilité de la méthode, le mode SIM (*Single Ion Monitoring*) a été employé. Un *quantifier* a été sélectionné et utilisé pour le calcul des concentrations à partir d'une gamme étalon et deux *qualifiers* ont été définis pour la vérification de l'authenticité de la molécule. Les LD et LQ ont été déterminées en prenant le rapport « signal/bruit » égal à 3 et 10 respectivement. Avant analyses, les échantillons sont conditionnés à 50°C pendant 30 min, puis le prélèvement se fait avec la seringue chauffée également à 50°C. Ensuite, l'échantillon est injecté dans l'injecteur réglé à 275°C et l'acquisition est faite en SIM. Les paramètres du spectromètre de masse sont présentées en Annexe 1. Les performances de la

méthode (limites de détection (LD) et de quantification (LQ) pour chacun des 60 analytes) sont présentés en Annexe 2.

3.5. **Analyse des ratios isotopiques des contaminants**

L'analyse CSIA (*Compound Specific Isotope Analysis*) consiste en la mesure du ratio en isotopes stables des composés organiques. Les mesures des ratios isotopiques d'un élément d'un seul composé organique peuvent être faites en couplant un chromatographe avec un spectromètre de masse (Bernstein et al., 2011 ; Renpenning et al., 2015 ; Shouakar-Stash et al., 2006).

3.5.1. Analyse des isotopes stables du chlore des COHV

Le chlore a deux isotopes stables, ^{35}Cl et ^{37}Cl, dont les abondances naturelles sont environ de 0,7553 et 0,2547, respectivement (Boyd et al., 1955). Ces ratios $^{37}Cl/^{35}Cl$ sont susceptibles de varier légèrement à la suite des processus physico-chimiques. Ces ratios sont obtenus en utilisant un spectromètre de masse à simple quadripôle où les différents rapports m/z sont séparés selon leurs trajectoires dans un champ magnétique oscillant. Le développement de méthodes de mesures directes des isotopes du chlore a été mise au point par Shouakar-Stash et al., (2006). Ce développement a permis d'éviter de longues procédures de préparation en amont (Holt et al., 1997). Depuis lors, cette méthode de mesures des isotopes du chlore est couramment employée pour suivre le devenir des COHV dans les eaux souterraines et pour identifier les mécanismes de dégradation (Abe et al., 2009 ; Aeppli et al., 2010 ; Heckel et al., 2017 ; Hunkeler et al., 2008).

Le ratio $^{37}Cl/^{35}Cl$ d'un échantillon donné (noté $R_{éch}$) est habituellement exprimé selon la notation δ, par rapport au ratio $^{37}Cl/^{35}Cl$ de l'étalon de référence, suivant l'équation (1).

$$\delta^{37}Cl = \frac{R_{éch}}{R_{SMOC}} - 1 \quad (‰) \qquad (1)$$

La valeur du ratio $^{37}Cl/^{35}Cl$ de l'étalon de référence noté R_{SMOC} (*SMOC* pour *Standard Mean Ocean Chlorine*) est égale à 0,319766 (Hunkeler et al., 2009).

3.5.1.1. Appareillage et méthode d'analyse

L'appareillage utilisé pour les mesures des isotopes stables des chlores des solvants chlorés est le même que celui utilisé pour la quantification des COHV et décrit précédemment.

3.5.1.2. Schéma d'évaluation

Il est possible d'obtenir les ratios isotopiques du chlore des composés organiques en analysant directement les fragments ioniques produit par la source d'ionisation pendant l'électro-ionisation. Le ratio isotopique du composé est déduit du ratio isotopique des fragments ioniques (Aeppli et al., 2010 ; Elsner et Hunkeler, 2008 ; Sakaguchi-Söder et al., 2007) . Ceci est possible grâce à la grande abondance naturelle du ^{37}Cl.

Dans ce travail, la méthode de calcul utilisée est celle décrite dans Jin et al. (2011). Cette méthode considère les deux isotopologues les plus abondants de l'analyte ; les ratios isotopiques du chlore de solvants chlorés sont par conséquent calculés en utilisant les équations ci-dessous :

$$R_{PCE} = \frac{1}{4}\frac{I_{166}}{I_{164}} \text{ (Ion moléculaire[1])} \quad (2)$$

$$R_{TCE} = \frac{1}{3}\frac{I_{132}}{I_{130}} \text{ (Ion moléculaire)} \quad (3)$$

$$R_{Trans-DCE} = \frac{1}{2}\frac{I_{98}}{I_{96}} \text{ (Ion moléculaire)} \quad (4)$$

$$R_{1,1-DCE} = \frac{1}{2}\frac{I_{98}}{I_{96}} \text{ (Ion moléculaire)} \quad (5)$$

$$R_{Cis-DCE} = \frac{I_{63}}{I_{61}} \text{ (Fragment ionique[2])} \quad (6)$$

$$R_{1,1-DCA} = \frac{I_{65}}{I_{63}} \text{ (Fragment ionique)} \quad (7)$$

[1] L'ion moléculaire est un ion radicalaire qui a la même masse moléculaire que la molécule.

[2] Les fragments ioniques sont de masse molaire inferieure à la molécule de départ car résultants du départ d'un ou de plusieurs atomes lors de l'étape d'ionisation.

$$R_{1,1,1-TCA} = \frac{1}{2}\frac{I_{99}}{I_{97}} \text{ (Fragment ionique)} \quad (8)$$

Les équations 3 et 4 de l'article de (Heckel et al., 2017) donnent les équations pour le calcul des ratios isotopiques du chlore du tétrachlorométhane et le chloroforme.

$$R_{Tétrachlorométhane} = \frac{1}{3}\frac{I_{119}}{I_{117}} \text{ (Fragment ionique)} \quad (9)$$

$$R_{Chloroforme} = \frac{1}{2}\frac{I_{85}}{I_{83}} \text{ (Fragment ionique)} \quad (10)$$

Pour le Dichlorométhane, nous pouvons faire le même raisonnement et arriver à l'équation ci-dessous.

$$R_{Dichlorométhane} = \frac{1}{2}\frac{I_{86}}{I_{84}} \text{ (Fragment moléculaire)} \quad (11)$$

Où *I* est l'abondance du pic correspondant à l'ion ou fragment moléculaire/fragment ionique à m/z donné, au temps correspondant à cette molécule, et *R* le ratio $^{37}Cl/^{35}Cl$ (Jin et al., 2011).

Le développement de la méthode est présenté en Chapitre 4.

3.5.2. Analyse des ratios isotopiques du carbone

3.5.2.1. Appareillage et principe

Les ratios isotopiques du carbone ont été mesurés au laboratoire LCE de l'université d'Aix-Marseille avec un Chromatographe en phase Gazeuse couplé à un Spectromètre de Masse à Ratio Isotopique (GC-IRMS).

L'analyse se déroule en trois principales étapes :

- La séparation des composés organiques avec un appareil de chromatographie en phase gazeuse ;
- Environ 10% du flux à la sortie de colonne de séparation est envoyé vers un détecteur à ionisation de flamme (FID, flame ionisation detector)
- Dans le flux principal, chaque composé est converti en CO_2 à l'aide d'un four d'oxydation à haute température ;

- L'élimination du H_2O produit par la combustion, suivie de l'ionisation par la source du CO_2 produit par chaque composé.
- Le CO_2 ionisé est séparé par le spectromètre de masse en fonction de leurs rapport masse sur charge (m/z). Les ions ainsi séparés sont mesurés simultanément par un détecteur de Faraday (Figure 8). La mesure simultanée des ions est nécessaire pour garantir la haute précision requise pour l'interprétation en CSIA.

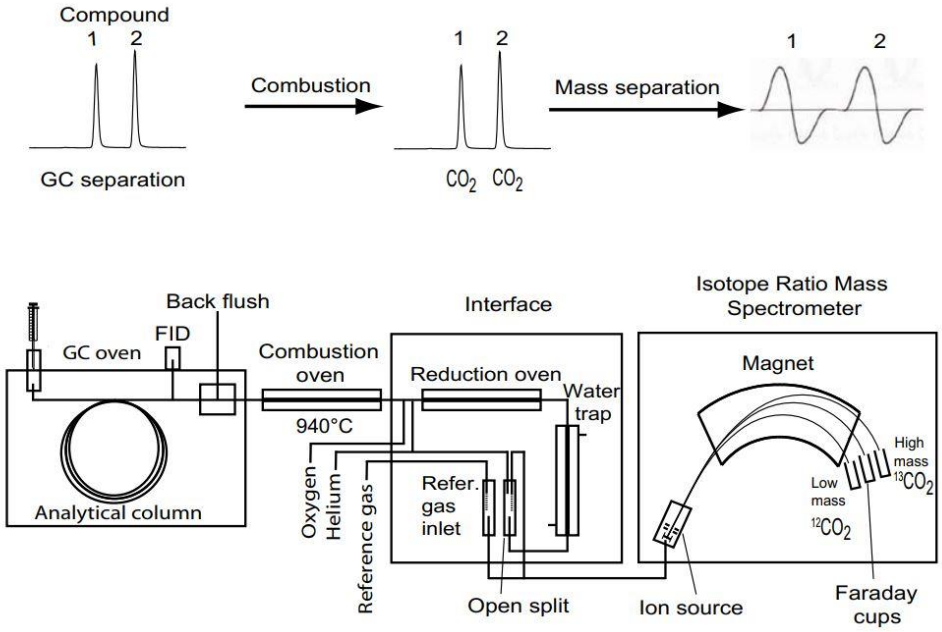


Figure 8 : Procédures de mesure des isotopes stables de composés organiques (en haut) et représentation schématique d'un GC-IRMS (Hunkeler et al., 2008)

La méthode d'analyse des ratios isotopiques du carbone est bien connue et décrite par (Brand, 1996).

3.5.2.2. Etalonnage de l'IRMS

La zone de linéarité est la zone dans laquelle la valeur du ratio isotopique déterminée est indépendant de la quantité injectée. Les incertitudes des mesures et les limites de détection sont déterminées à partir de la zone de linéarité (Jochmann et al., 2006 ; Sherwood Lollar et al., 2007). La calibration du spectromètre de masse a été réalisée dans des conditions proches de l'amplitude des échantillons avec les mêmes paramètres instrumentaux. Les étalons utilisés sont du cis-DCE et du 1,1,1-TCA, à une concentration de 10 mg L^{-1}.

Selon le constructeur du spectromètre, la limite basse de la zone de linéarité correspond à une amplitude de masse 44 supérieure à 600 mV. Cependant, expérimentalement, cette limite est

acceptable à partir d'une amplitude de masse 44 supérieure à 200 mV. En dessous de cette limite, l'incertitude est supérieure à 0,5 ‰.

3.5.2.3. Préparation des échantillons, extraction et méthode d'analyse

Les échantillons sont dédoublés (2 fois 15 mL) dans des flacons d'analyse avec espace de tête en rajoutant environ 2 g de Na_2SO_4. En effet, l'ajout de Na_2SO_4 permet d'augmenter le coefficient d'échange eau-air, et donc d'avoir un espace de tête plus concentré.

Dans les eaux souterraines au droit de sites étudiés, les concentrations des COHV peuvent être en dessous des limites de quantification usuelle. Pour satisfaire les quantités minimales de matières nécessaires à l'analyse, des méthodes d'extraction et de préconcentration classiques (comme la SPME) optimisées ont été mises en œuvre. Ces méthodes permettent de concentrer les contaminants des échantillons des sites sans pour autant causer un fractionnement isotopique de manière significative sur les composés d'intérêts (chloroéthènes et chloroéthanes) (Dayan et al., 1999 ; Dias et Freeman, 1997 ; Hunkeler et Aravena, 2000 ; Slater et al., 1999 ; Zwank et al., 2003).

La fibre SPME utilisé est de type (Carboxen/PDMS 85 µm). Elle a été exposée aux échantillons pendant 15 min à une température de 60°C, avant que celle-ci soit introduite dans l'injecteur à 280 °C. Le programme GC est 35 °C pendant 5 min puis un gradient de 30 °C/min jusqu' à 200 °C pendant 4 minutes. La détection est réalisée en FID et en IrMS en détection CO_2

3.5.2.4. Méthodes de référencement et d'interprétation des données

Les ratios isotopiques sont exprimés par rapport à une référence internationale et exprimés en notation delta ((1)) pour permettre une inter-comparaison des données entre laboratoires. Dans cette expression en notation delta, le VPDB (*Vienna Pee Dee Belemite*) est utilisé comme référence des ratios isotopiques du carbone.

$$\delta^{13}\mathrm{C}\ (‰) = \left(\frac{(\,^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C}\,)_{échantillon}}{(\,^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C}\,)_{VPDB}} - 1\right) \text{ x } 1000 \qquad (12)$$

En utilisant la notation delta, une valeur calculée négative signifie que l'échantillon analysé est appauvri en isotopes lourds par rapport au standard de référence. Une valeur positive signifie que l'échantillon est enrichi en isotopes lourds par rapport à la référence.

Pour garantir une bonne précision, chaque échantillon a été analysé 10 fois. L'écart type des 10 échantillons analysés (Bernstein et al., 2011 ; Ponsin et al., 2019) doit être inférieur à 0,5 ‰ pour que la valeur de ratio isotopique calculée soit considérée comme bonne. Un test Q avec un intervalle de confiance de 95% a été réalisé sur les ratios isotopiques afin d'éliminer les valeurs aberrantes.

3.6. **Caractérisation spatiale et verticale de la contamination**

Les concentrations des différentes espèces sont représentées sur une carte de la zone d'études sous forme de diagramme circulaire dont l'aire est proportionnelle à la concentration des composés. Une telle représentation permet de visualiser rapidement les zones les plus contaminées et la signature chimique de chaque zone. Elle permet aussi de faire un lien entre les zones par rapport au sens de l'écoulement.

La caractérisation verticale de la contamination de la nappe est réalisée grâce à un préleveur ciblé (PC). Il permet d'obtenir les eaux les plus représentatives possibles de la profondeur à laquelle il est positionné (Figure 9). Effectués sur plusieurs niveaux de profondeur dans la nappe, le PC permet de caractériser la distribution verticale des concentrations des contaminants.

Figure 9 : Schéma de fonctionnement et photo du préleveur ciblé (source : Rapport N°20A02/A, PoCible)

Pour assurer un échantillonnage représentatif des eaux des strates ciblées et acquérir l'ensemble des données nécessaires à une bonne connaissance de la distribution verticale des contaminants, le protocole suivant a été adopté :

- Mesure piézométrique
- Diagraphie conductivité électrique et température (résolution : 50 cm à 5 m)
- Installation du PC au fond de l'ouvrage avec une marge d'au moins 0,5 m pour éviter tout encrassement de pompe (profondeur/haut du tube)
- Gonflage des packers en fonction de la profondeur (P_H_2O + 2,5 bars)
- Mise en route du pompage
- Suivi des paramètres physico-chimiques (Température, conductivité électrique, pH, potentiel redox, O_2 dissous) à intervalle régulier
- Prélèvement des échantillons après la stabilisation des paramètres physico-chimiques
- Dégonflage des packers et relèvement du PC au niveau suivant

Chapitre 4. Optimisation de la méthode d'analyse isotopique du chlore

Le but de ce chapitre est d'améliorer la méthode de mesure des ratios isotopiques du chlore afin de diminuer les limites permettant d'obtenir des valeurs de ratios sur les échantillons des sites d'études. Pour ce faire, plusieurs paramètres du chromatographe et du spectromètre de masse ont été optimisés pour chacun des composés d'intérêt. Des tests sur des standards des solvants chlorés ont ensuite été réalisés avec deux modes d'injection et les limites de détection et quantification, comparées pour retenir la meilleure méthode d'analyse. Cette optimisation est réalisée car l'analyse dépend de l'appareil utilisé et il n'existe pas à notre connaissance, dans la littérature, d'article fournissant les meilleures conditions pour l'appareil utilisé.

4.1. **Introduction**

La mesure des ratios isotopiques du chlore des chloroéthènes (CEs) (Aeppli et al., 2010 ; Bernstein et al., 2011 ; Elsner et Hunkeler, 2008 ; Jin et al., 2011 ; Sakaguchi-Söder et al., 2007), des chloroéthanes (CAs) (Palau et al., 2016 ; Palau et al., 2014) et des chlorométhanes (CMs) (Asfaw et al., 2020 ; Heckel et al., 2017) est devenue accessible ces dernières années et fréquemment utilisée : soit pour discriminer des sources de contamination, ou pour suivre leurs devenirs dans les eaux souterraines (Cincinelli et al., 2012 ; Kuder et al., 2013 ; Wiegert et al., 2012).

Cependant, les concentrations des COHV dans les eaux souterraines sont souvent trop faibles pour donner des résultats suffisamment précis pour être exploitables. Cette situation nécessite d'optimiser les paramètres de la méthode d'analyse en vue de baisser le plus possible les limites de quantification tout en ayant une bonne précision des mesures.

Dans ce travail, dans un premier temps, des méthodes d'analyses des ratios isotopiques du chlore des COHV ont été développées en utilisant le GC-qMS décrit précédemment. Ces sont : (1) une méthode d'extraction sur espace de tête, encore appelée méthode d'extraction *Head Space* (HS) et (2) une Micro-extraction sur Phase Solide (SPME) qui consiste à plonger dans l'espace de tête, une fibre en silice sur laquelle les composés seront progressivement adsorbés

avant d'être désorbés dans la colonne chromatographique. Ces méthodes ont été optimisées et comparées du point de vue de leurs sensibilités et de leurs précisions. La méthode SPME a donné les meilleurs résultats à la fois en termes de sensibilité et de précision.

Dans un second temps, les échantillons du site d'étude ont été analysés en utilisant la méthode SPME pour déterminer les ratios isotopiques du chlore des composés d'intérêts (1,1,1-TCA, 1,1-DCE, PCE, TCE et Cis-DCE). Ces résultats ont ensuite été croisés avec les données des ratios isotopiques du carbone ainsi que les informations hydrogéologiques de la zone d'étude dans le Chapitre 6.

4.2. **Définitions de termes utilisés**

Pour définir les termes techniques suivants que nous utiliserons dans la suite du manuscrit, nous prenons les définitions données dans le guide pour l'évaluation des méthodes d'analyses de routine par (Grappin, 1976) :

- La sensibilité : c'est, au voisinage d'une valeur donnée de la grandeur à mesurer, le quotient de l'accroissement de la grandeur observée par l'accroissement correspondant de la grandeur à mesurer. La sensibilité de la méthode d'analyse est souvent liée à la sensibilité de l'instrument de mesure.
- La précision est définie comme suit : soit m une mesure effectuée avec une méthode d'analyse et μ la valeur vraie de la grandeur à mesurer, la précision de la méthode est définie par la différence m-μ.
- La répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode sur une matière soumise à l'essai et dans les mêmes conditions.
- La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode sur une matière soumise à l'essai et dans des conditions différentes.
- La justesse est l'étroitesse de l'accord entre la vraie valeur de la grandeur à mesurer et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois. Le procédé est d'autant plus juste que la partie systématique des erreurs expérimentales qui affectent les résultats est moindre.

4.3. **Optimisation de la méthode d'extraction HS pour le ^{37}Cl-CSIA**

L'écart type des ratios des deux ions moléculaires les plus abondants ont été mesurés pour chacun des composés suivants : PCE, TCE, Cis-DCE, Trans-DCE, 1,1-DCE, 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, Tétrachlorométhane, Chloroforme et Dichlorométhane.

Chaque mesure consiste en 10 analyses consécutives d'échantillons de concentrations identiques en COHV et préparés dans les mêmes conditions. La préparation des échantillons consiste en une simple dilution dans des flacons *Head Space*. Les gammes de concentrations ayant fait l'objet de ces tests varient entre 2 et 100 µg L^{-1}.

Pour chaque composé, la répétabilité a été évaluée sur les bases des paramètres optimaux. Pour ce faire, 6 séquences de 10 échantillons ont été analysées consécutivement et les écart-types évalués. Les résultats vont de satisfaisant à bonne pour la plupart des composés (0,04‰ à 0,5‰).

4.3.1. Les paramètres instrumentaux testés

4.3.1.1. Paramètres du GC

- Le *split ratio*

Le *split ratio* correspond à un ratio entre la quantité effectivement injectée dans la colonne et celle évacuée vers la ligne de *split*. Il permet d'éviter une saturation de la colonne chromatographique et d'améliorer la qualité du chromatogramme.

4.3.1.2. Paramètres du spectromètre de masse

- Le *dwell time*

Le « *dwell time* » est la durée passée pour collecter le signal de chaque rapport m/z. En augmentant le *dwell time*, on améliore le comptage du détecteur et donc la précision de la mesure car le signal est moyenné pendant un long temps. Cependant, cela entraine un nombre réduit de point pour former le pic, ce qui diminue la sensibilité.

- La résolution (fenêtre de masse) :

En *low resolution*, la sensibilité est améliorée mais on perd en sélectivité. A l'inverse, si on fonctionne en *high resolution,* on améliore la sélectivité mais en contrepartie on perd en sensibilité. L'enjeu consiste donc à identifier le type de résolution optimal pour chaque composé.

- La largeur à mi-hauteur du pic de masse :

La sensibilité des mesures augmente avec la largeur de pic à mi-hauteur, tandis que la spécificité du pic diminue, et vice-versa. Par défaut, l'autotune est paramétré avec une largeur de pic à mi-

hauteur de 0,6 uma. Une méthode avec une largeur de pic à mi-hauteur de 0,4 a été créé afin de déterminer pour chaque composé la valeur optimale du paramètre.

4.4. **Résultats et discussion**

4.4.1. Test du *dwell time*

Trois temps ont été analysés (30 ms, 50 ms et 70 ms). Les résultats montrent que la sensibilité dépend du *dwell time* mais que l'évolution est non linéaire et différente d'un composé à l'autre.

Les figures 10 et 11 synthétisent les résultats obtenus pour les tests sur le *dwell time* et ont permis de déterminer pour chaque composé la valeur optimale.

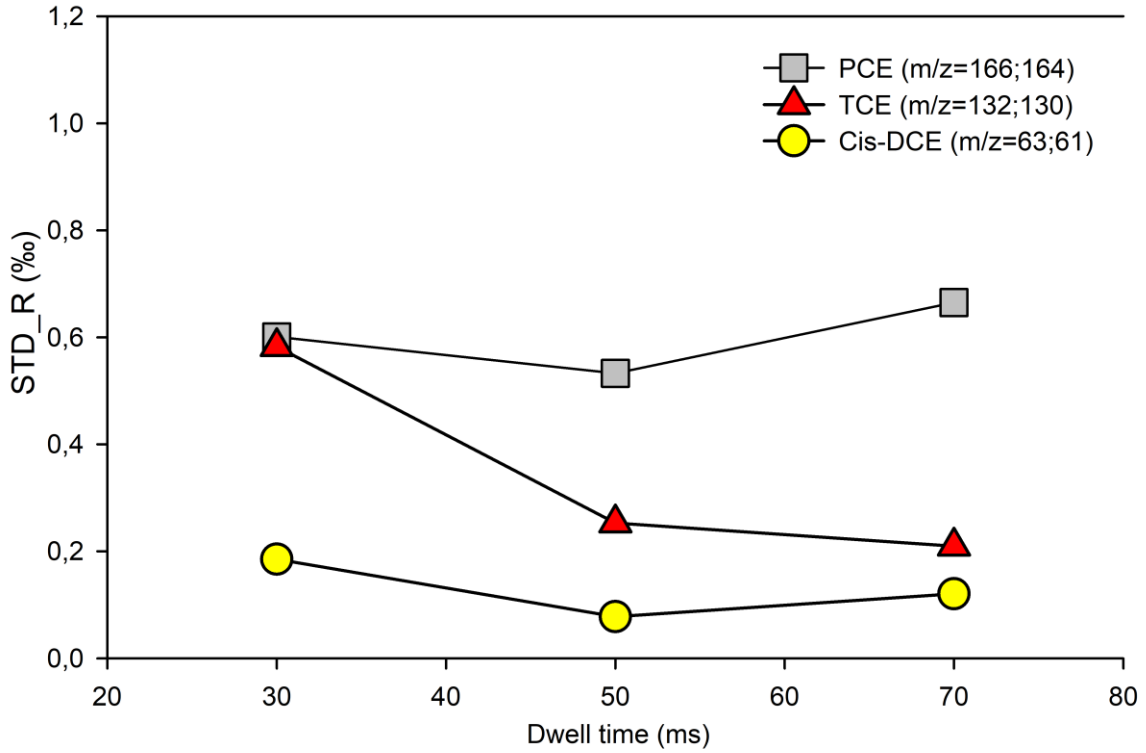


Figure 10 : Écart-type des ratios isotopiques en fonction du dwell time pour les chloroéthènes d'intérêt (PCE, TCE, Cis-DCE). Ces tests ont été réalisés avec des échantillons d'étalon Mégamix60 concentrés à 100 µg $L^{-1.}$ (15 mL d'échantillon et 5 mL d'espace de tête gazeux).

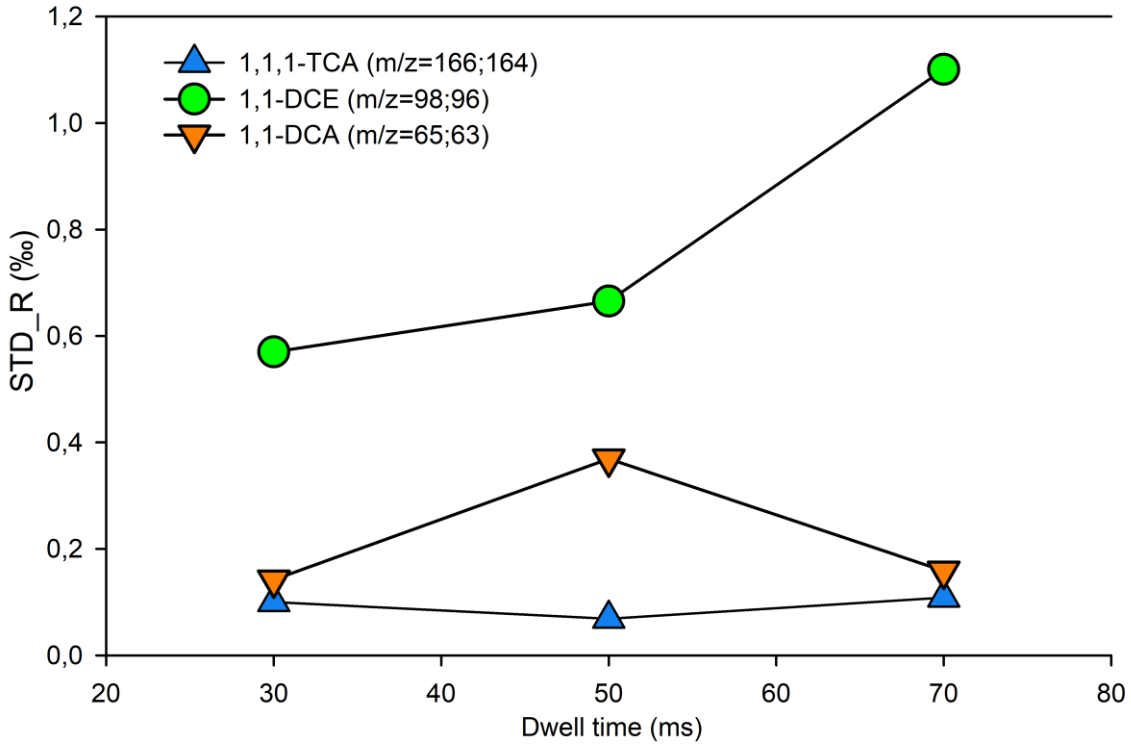


Figure 11 : Écart-type des ratios isotopiques en fonction du dwell time pour le 1,1,1-TCA, le 1,1-DCE et le 1,1-DCA. Ces tests ont été réalisés avec des échantillons d'étalon Mégamix60 concentrés à 100 µg $L^{-1.}$ (15 mL d'échantillon et 5 mL d'espace de tête gazeux).

4.4.2. Test *split Ratio*

Le *split ratio* a été baissé sur les basses concentrations (10 µg L^{-1} et 2µg L^{-1}) afin d'évaluer son effet. La Figure 12 présente les résultats obtenus. A 10 µg L^{-1}, un split ratio de 1 :2 donne une meilleure précision sur le PCE, le TCE et le 1,1,1-TCA. Sur le 1,1-DCA, le chloroforme et le dichlorométhane, les pics perdent totalement de leur symétrie et deviennent inexploitables (ce qui explique l'absence des barres jaunes sur la figure 14). Pour les DCE (cis-DCE, trans-DCE, et 1,1-DCE), le 1,1-DCA et les CMs, le split ratio 1 :5 donnent une meilleure précision que 1 :2 ou 1 :20.

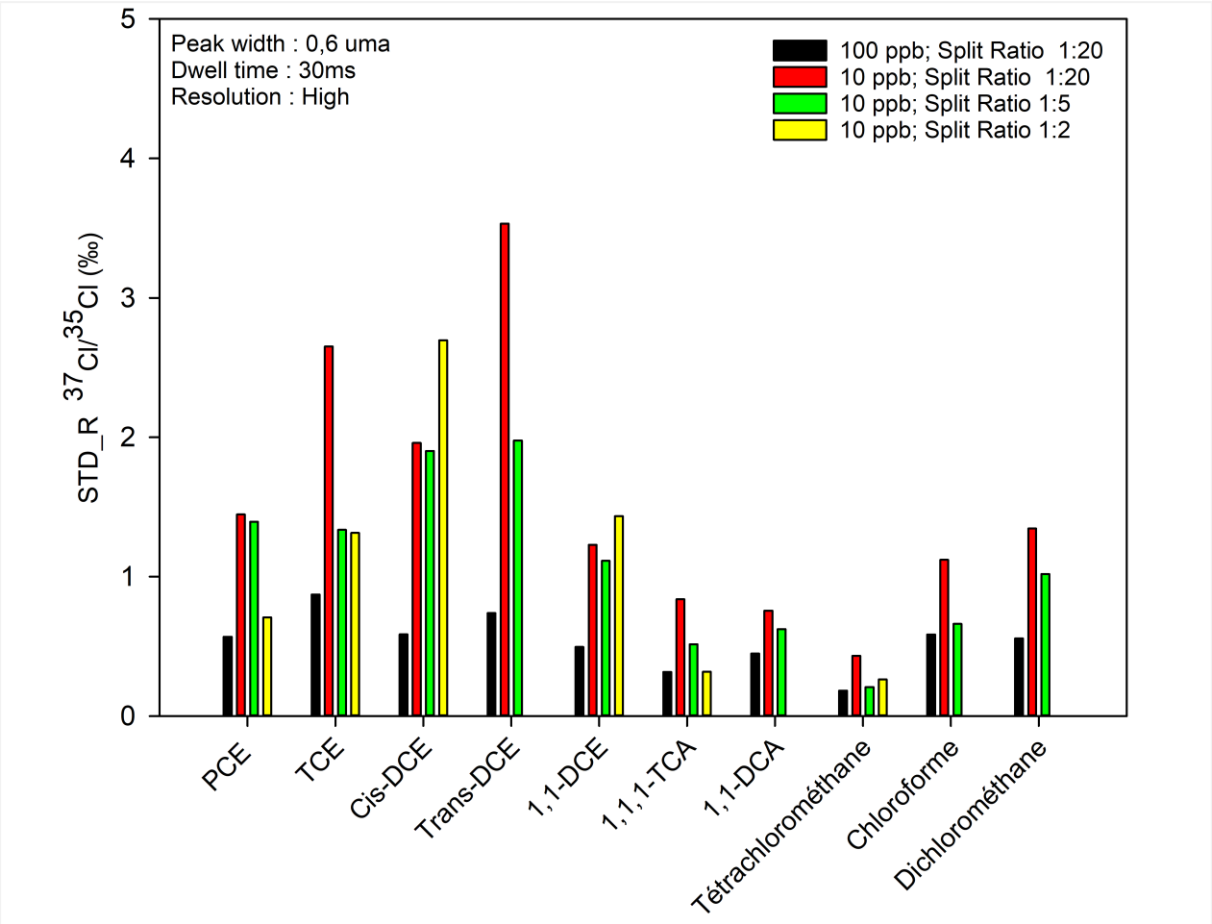


Figure 12 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons en fonction du split ratio (le dwell time de 30 ms est l'optimum obtenu avec une concentration aqueuse de 100 µg L^{-1})

4.4.3. Test sur l'influence de la largeur à mi-hauteur du pic de la masse

Deux largeurs de pic (0,6 uma et 0,4 uma) ont été testées et les résultats sont présentés sur le graphique ci-dessous montrent très clairement une meilleure précision à 0,4 uma pour tous les composés.

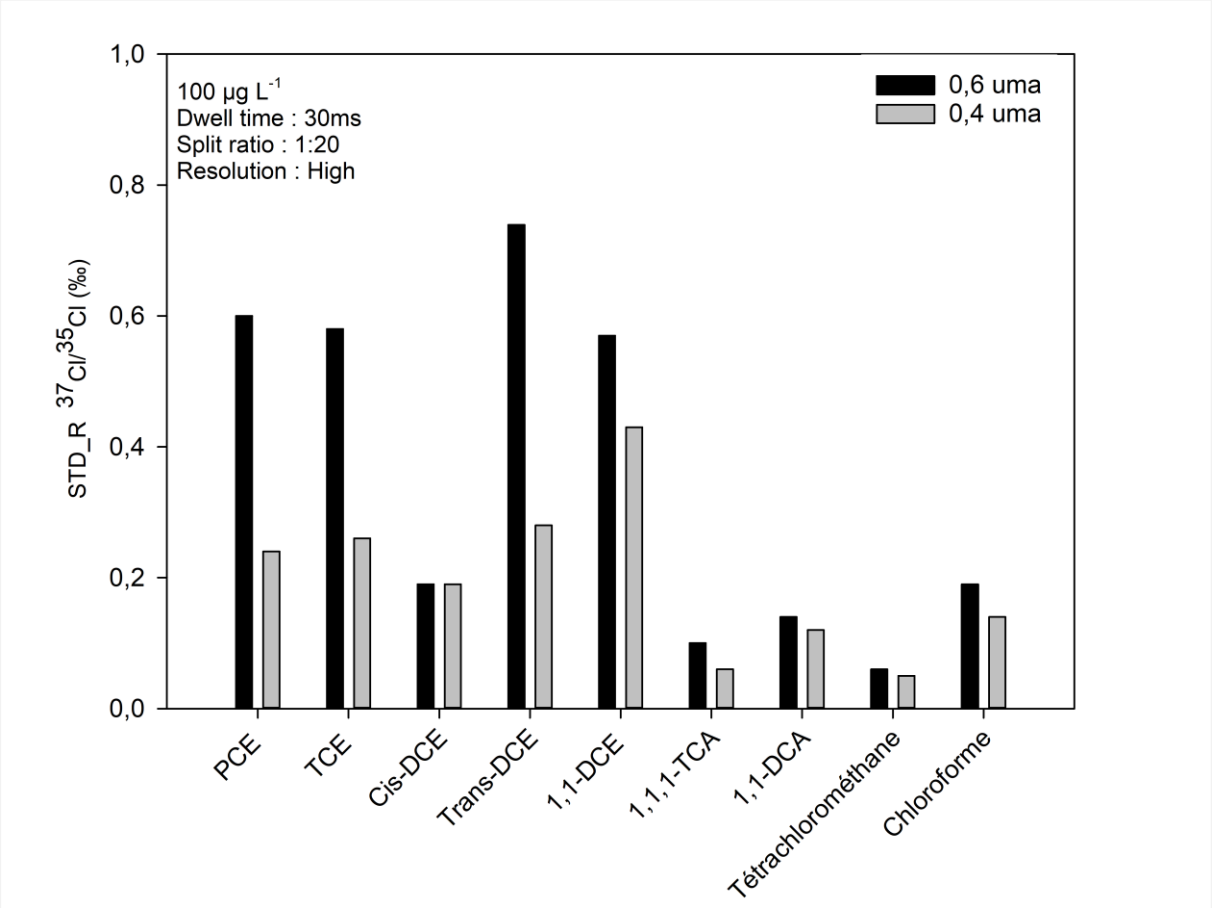


Figure 13 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons pour deux valeurs de la largeur à mi-hauteur du pic de masse

4.4.4. Test sur la résolution

Un léger gain est obtenu sur la précision en fonction de la résolution choisie. Ce gain reste cependant composé-dépendant comme le montre la Figure 14.

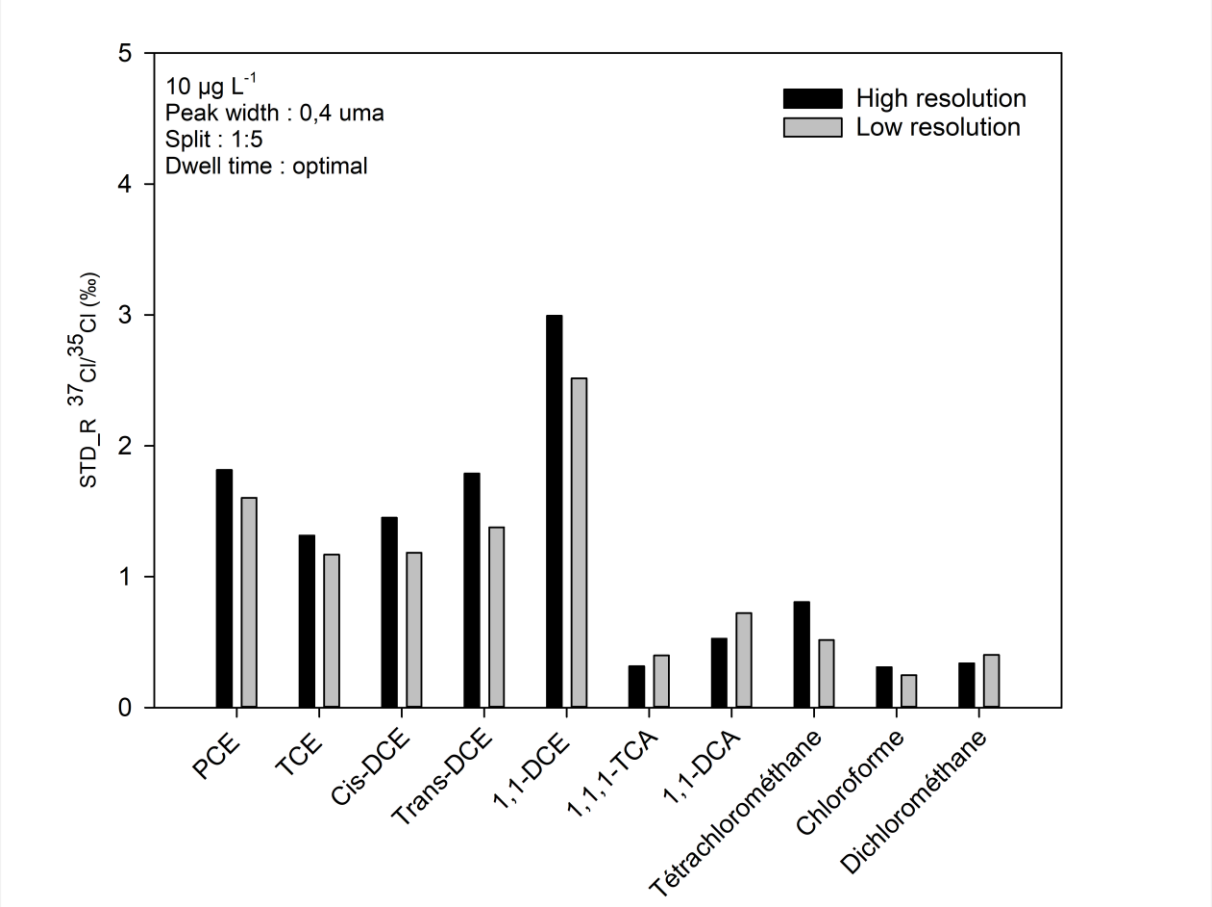


Figure 14 : Valeurs de l'écart-type pour 10 échantillons en fonction de la résolution

Une configuration en basse résolution donne une meilleure répétabilité sur les analytes suivants : PCE, TCE, Trans-DCE, 1,1-DCE, Cis-DCE, Tétrachlorométhane et Chloroforme. A l'inverse, pour le 1,1,1-TCA et le 1,1-DCA, c'est avec la haute résolution que l'on obtient la meilleure répétabilité.

4.4.5. Paramètres Optimaux

Les Tableau 6 et Tableau 7 récapitulent toutes les valeurs optimales des paramètres testés pour chacun des composés étudiés.

Tableau 6 : Récapitulatif des paramètres optimisés pour les chloroéthènes, pour une concentration de 100 µg L^{-1} pour le test du *dwell time* et de la largeur à mi-hauteur du pic de masse, et 10 µg L^{-1} pour les autres tests. Le nombre de mesures réalisé est de 10.

	PCE	**TCE**	**Cis-DCE**	**Trans-DCE**	**1,1-DCE**
m/z_1	164	130	61	96	96
m/z_2	166	132	63	98	98
Dwell time (ms)	50	70	50	50	30
Split Ratio	1:2	1:2	1:5	1:5	1:5
Résolution	Low	Low	Low	Low	Low
Tune (uma)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres optimisés pour les composés suivants : 1,1,1-TCA, 1,1-DCA, Tétrachlorométhane et Trichlorométhane, pour une concentration 100 µg L^{-1} pour le test du *dwell time* et de la largeur à mi-hauteur du pic de masse, et 10 µg L^{-1} pour les autres tests.

	1,1,1-TCA	**1,1-DCA**	**CCl_4**	**$CHCl_3$**
m/z 1	97	63	119	85
m/z 2	99	65	117	83
Dwell time (ms)	50	30	30	50
Split Ratio	1:2	1:5	1:5	1:5
Résolution	High	High	Low	Low
Tune (uma)	0,4	0,4	0,4	0,4

4.5. **Conclusion sur la méthode *Head Space***

Les incertitudes sur $\delta^{37}Cl$ sont supérieures à 1‰ sur le PCE et le TCE à 10 µg L^{-1}. Afin de pouvoir déterminer le $\delta^{37}Cl$ sur les échantillons de terrain (dont les plus concentrées varient entre 5 et 10 µg L^{-1}), une méthode d'extraction SPME a été développée.

4.6. **Optimisation de la méthode d'extraction SPME pour le ^{37}Cl-CSIA**

4.6.1. Introduction

Une méthode de détermination de la composition isotopique de chlore des COHV a été développée pour les composés précédents avec les paramètres analytiques optimaux déterminés précédemment avec la méthode *Head Space*.

Les limites de quantifications faibles en SPME rendent possible l'extraction des COHV directement de la phase gazeuse avec une fibre SPME sans avoir besoin de passer par des procédures de pré concentration qui consomment beaucoup de temps et induisent potentiellement des fractionnements (Shouakar-Stash et al., 2006).

4.6.1.1. Paramètres instrumentaux

Les paramètres instrumentaux initiaux sont récapitulés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres initiaux des tests en SPME. La fibre utilisée est du 85µm Carboxen/PDMS coating

Paramètres	**Valeurs par défaut**
Split d'injection	1 : 5
Température d'injection	275°C
Température de conditionnement	300°C
Temps de pré-conditionnement	5 min
Temps d'incubation head space	30 min
Agitation pendant l'extraction	Non
Temps d'extraction	2 min
Temps de désorption	0,05 min
Temps de conditionnement	30 min

4.6.2. Résultats et discussion

4.6.2.1. Optimisation du temps de désorption

Le temps de désorption a un effet sur l'intensité du pic (sensibilité) mais également sur la symétrie du pic de l'ion recherché. Trouver un bon compromis entre ces deux paramètres permet d'avoir une intensité élevée du pic, sans pour autant perdre de la symétrie.

On observe par le test de trois valeurs de temps de désorption que l'intensité du pic dépend fortement du temps de désorption. La symétrie du pic apparait mauvaise quand le temps de désorption est très élevé. À partir de 0,05 min, on a une asymétrie prononcée sur les composés à faible temps de rétention.

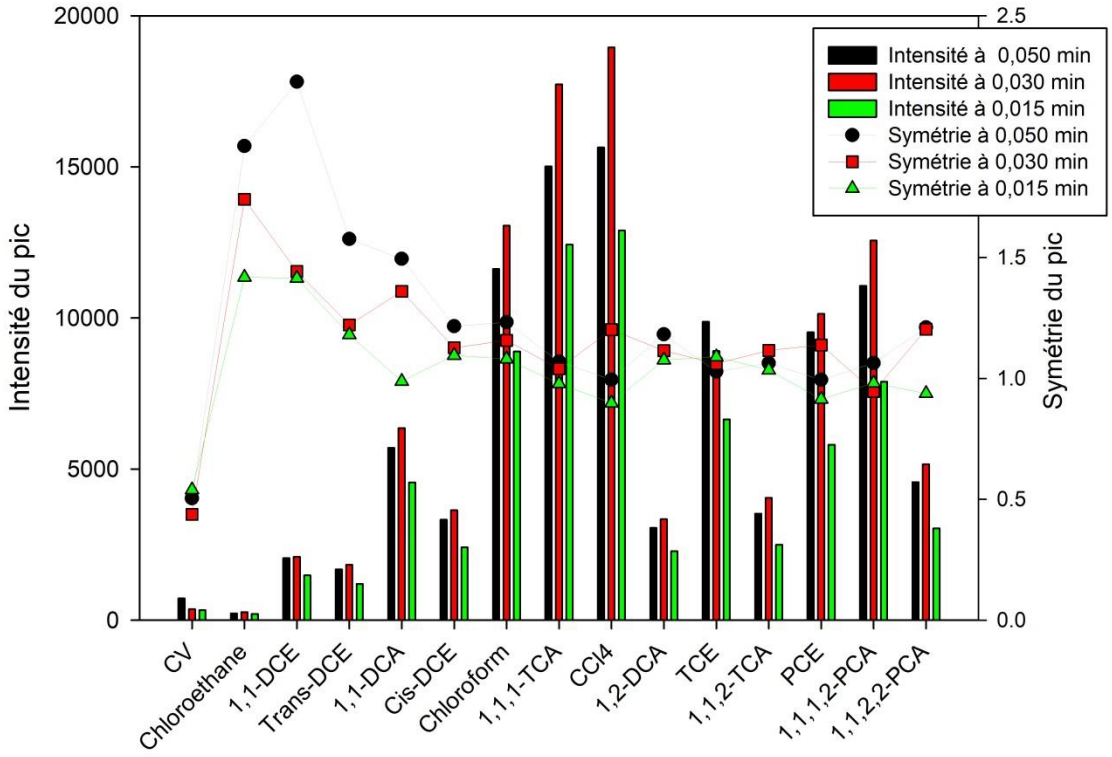


Figure 15 : Intensité et symétrie du pic à 5 µg L^{-1} en fonction de trois temps de désorption (0,05 min, 0,03 min et 0,015 min). Les valeurs des autres paramètres sont celles indiquées dans le Tableau 8. La symétrie est calculée par le logiciel de traitement de MassHunter à partir des demi-largeurs à mi-hauteur du pic.

4.6.2.2. Test de l'influence de l'agitation pendant l'extraction

Pour tester l'influence de l'agitation pendant l'exposition de la fibre, deux échantillons à 5 µg L^{-1} ont été analysés, dans les mêmes conditions mais l'un avec agitation et l'autre sans agitation. Les résultats sont présentés dans la Figure 16.

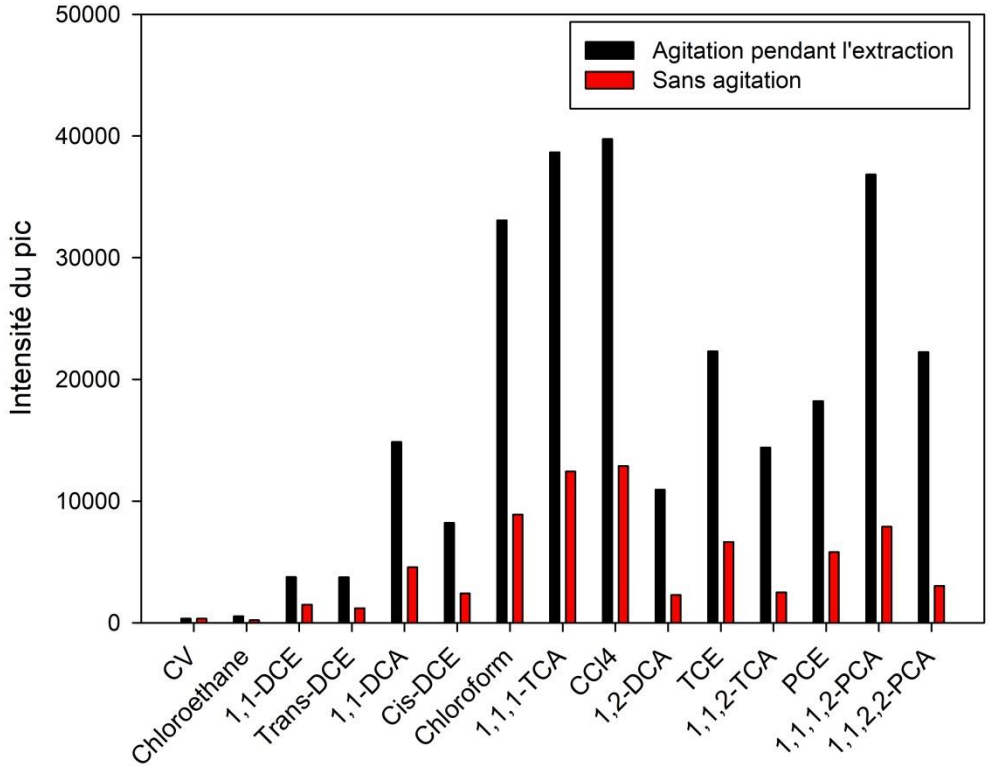


Figure 16 : Test de l'influence de l'agitation pour un temps de désorption de 0,015 min

On observe clairement que l'agitation pendant l'extraction permet de gagner environ un facteur 3 sur la réponse.

4.6.2.3. Influence du temps d'extraction

Pour tester l'influence du temps d'extraction, six temps séparés par un pas de temps de 2 min ont été testés. Les résultats sont présentés dans la Figure 17.

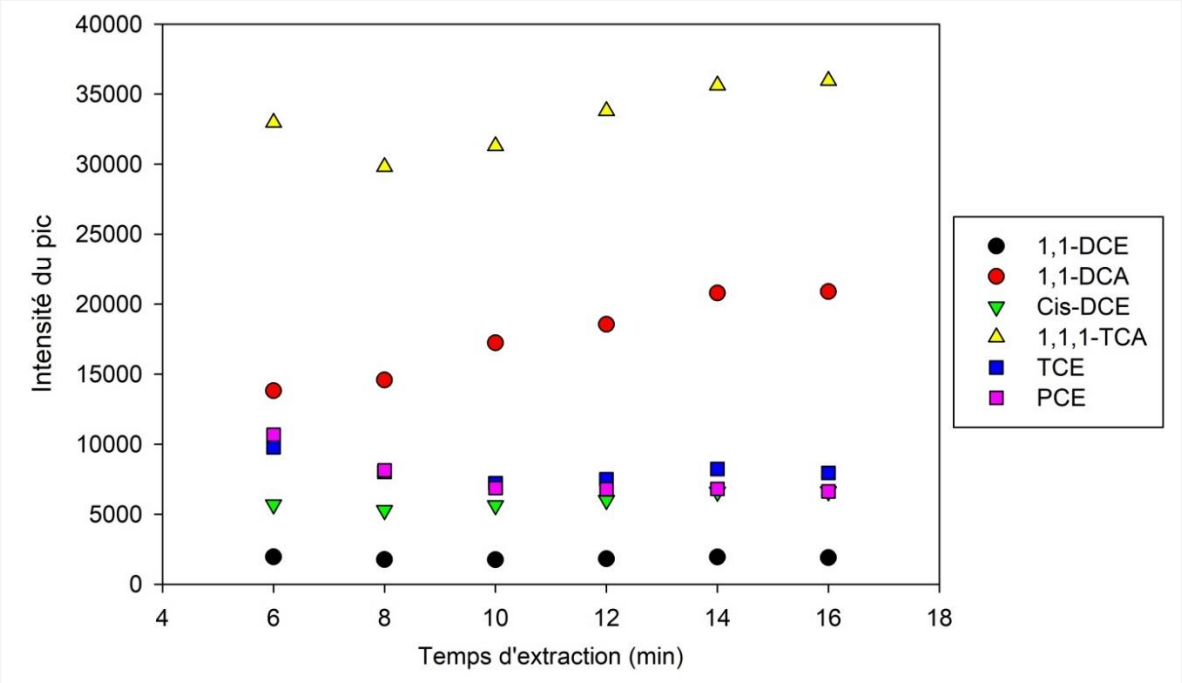


Figure 17 : Test du temps d'extraction entre 6 et 16 min pour un temps de désorption de 0,03 min et avec agitation pendant l'extraction

On observe pour tous les composés (à l'exception du TCE), un plateau à partir de 14 min de temps d'exposition ; l'intensité du pic à 14 min est quasi identique à celle à 16 min. Un temps d'extraction de 14 min est donc optimal en termes de gain en intensité et d'économie de temps d'analyse.

4.6.2.4. Conclusion sur la méthode SPME

En résumé, les différents tests effectués montrent que le paramétrage optimal de la méthode SPME comprend un temps d'extraction de 14 mn, une agitation de la fibre pendant la phase d'extraction, et un temps de désorption de la fibre de 0,030 mn.

Un test de sensibilité et de précision a été effectué avec ce paramétrage optimal et les résultats comparés aux résultats obtenus avec la méthode d'extraction *Head Space* et présentés dans la suite du document.

4.7. **Études comparatives des méthodes analytiques « *Head space* » versus SPME**

Nous faisons une synthèse des deux méthodes d'injection pour la mesure des ratios isotopiques de chlore des chloroéthènes et chloroéthane. L'objectif est de déterminer la meilleure méthode à appliquer pour les analyses des échantillons de terrain.

4.7.1. Comparaison des limites de détection (LD) et de quantification (LQ)

Une étude comparative entre les limites de détection et de quantification des deux méthodes a été réalisée. Le gain de la méthode SPME par rapport à celle « Head Space » a été calculé comme suit :

$$Gain_{SPME\ vs\ Head\ Space}(\%) = \frac{LQ_{Head\ Space} - LQ_{SMPE}}{LQ_{Head\ Space}} * 100 \quad (13)$$

Les résultats présentés montrent qu'on obtient un gain significatif en passant de la méthode *Head Space* à la méthode SPME ; ce gain varie entre 50% à 98% suivant les composés (Annexe 2).

4.7.2. Comparaison des réponses pour une concentration donnée

Une étude comparative des réponses des pics associés aux différents fragments (m/z) a été réalisée. À cet effet, dix réplicas d'une concentration de 10 µg L^{-1} avec un volume d'espace de tête gazeux de 5 mL ont été analysés. Les résultats sont présentés sur la Figure 18 ci-dessous.

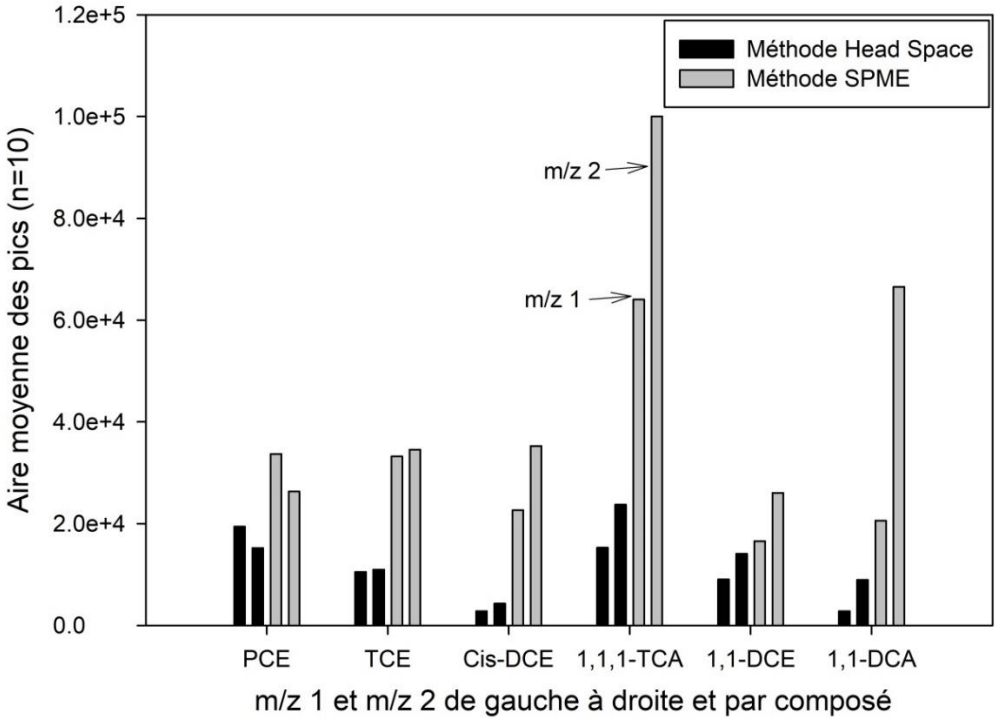


Figure 18 : Comparaison des aires moyennes des pics (n=10) pour les méthodes Head Space et SPME, pour six composés d'intérêt avec une concentration 10 µg L^{-1} dans 15 mL d'eau Milli-Q et 5 mL d'espace de tête gazeux.

La Figure 18 montre clairement que les aires des pics sont plus élevées en SPME qu'en « *Head Space* ». Le gain varie en fonction du composé considéré ; les aires de pics sont environ deux fois plus élevées avec la méthode SPME pour le PCE et de 3 à 4 fois plus élevées pour les chloroéthanes.

4.7.3. Comparaison des écarts type pour une concentration donnée

La Figure 19 résume les écarts type obtenus par les deux méthodes.

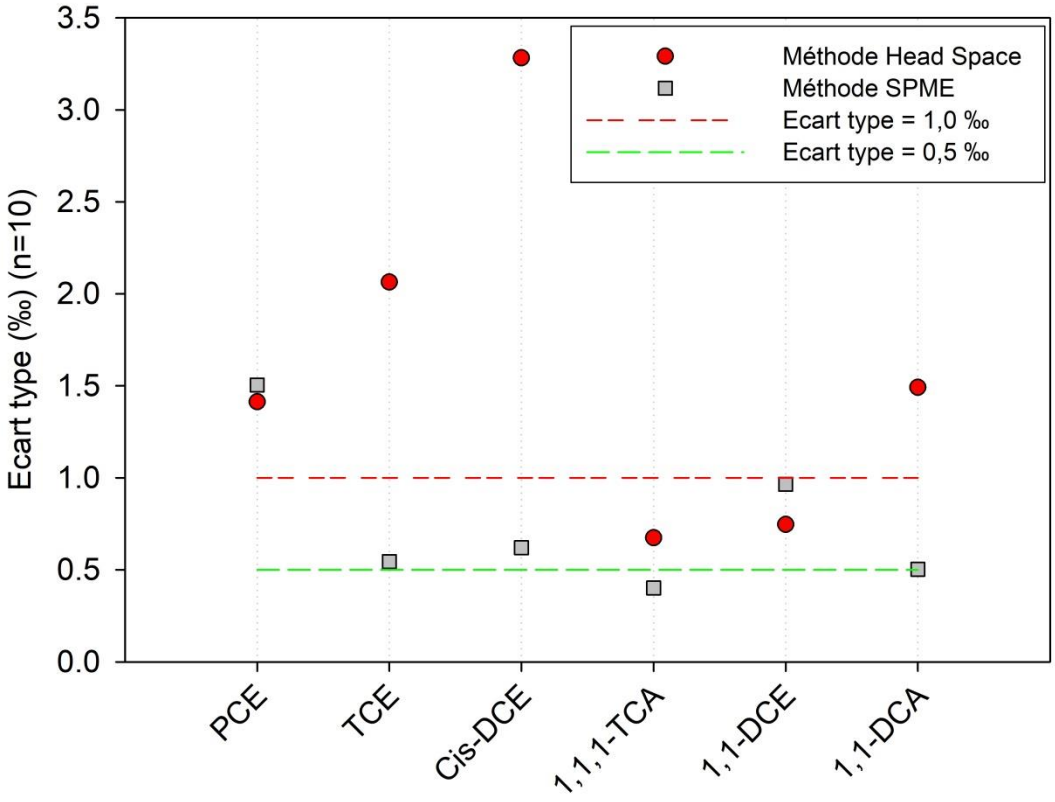


Figure 19 : Comparaison des écarts type des méthodes Head Space et SPME pour six composés d'intérêt, avec une de concentration de 10 µg L^{-1}dans 15 mL d'eau Milli-Q et 5 mL d'espace de tête gazeux (En SPME et pour le PCE, par suite d'une erreur, les paramètres ne sont pas tous ceux optimaux : le *dwell time* est de 30 ms au lieu de 50 ms, et le tune 0,6 uma au lieu 0,4 uma).

La Figure 19 montre que la méthode SPME (sous les conditions : concentration = 10 µg L^{-1}, volume d'espace de tête = 5 mL) permet d'avoir des incertitudes sur les $\delta^{37}Cl$ qui sont au maximum de 1,5 ‰ pour l'ensemble des composés d'intérêt. A l'exception du PCE où il y a eu

une erreur sur le *dwell time* et la valeur du tune (en SPME), les autres composés ont des incertitudes globalement améliorées avec la SPME (inférieures à 1 ‰).

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le 1,1,1-TCA, le 1,1-DCA et le TCE (incertitudes d'environ 0,5‰). Pour le 1,1-DCE, la méthode « *Head Space* » est légèrement meilleure sur les écarts type malgré, là aussi, des aires de pics un peu plus petites.

4.7.4. Test de répétabilité et mesure des δ^{37}Cl des COHV des échantillons de site

A la lumière l'étude comparative des méthodes « *Head Space* » et SPME, nous avons déterminé que la méthode SPME est de loin la meilleure. En effet, en plus de l'amélioration très nette sur les LD/LQ (Annexe 2), elle est la méthode qui permet d'avoir des mesures sur les δ^{37}Cl avec des incertitudes inferieures à 1‰, pour des concentrations de l'ordre de 10 µg L^{-1} (exception faite, du PCE où on n'arrive pas à améliorer les incertitudes à cette concentration).

Pour clore le développement analytique, nous avons réalisé un test de répétabilité sur des échantillons de l'étalon Mégamix60 en appliquant la méthode SPME. Dans la séquence d'analyse, des standards dont les δ^{37}Cl (vs SMOC) pour le PCE et le TCE sont connues (Tableau 9) ont été ajoutés au début, en milieu et en fin de séquence.

Tableau 9 : Valeurs des ratios isotopiques du chlore des standards utilisés pour le test de répétabilité et la mesure des ratios isotopiques du chlore des échantillons de site.

Composé	Standard	δ^{37}Cl±SD (‰) vs SMOC	Référence
PCE	EIL 1	+0,30±N.A	D. Hunkeler, Université de Neuchâtel
	EIL 2	-2,50±N.A	D. Hunkeler, Université de Neuchâtel
TCE	EIL 1	3,05±N.A	D. Hunkeler, Université de Neuchâtel
	EIL 2	-2,70±N.A	D. Hunkeler, Université de Neuchâtel

Pour des raisons de quantité insuffisantes de standard, des échantillons de site ont été rajoutés dans la séquence de test de répétabilité. Chaque standard et échantillon ont été analysés 10 fois comme lors des tests d'optimisation des paramètres présentés précédemment.

Les δ^{37}Cl du PCE et du TCE par rapport au SMOC ont été calculées suivant la méthode d'étalonnage externe en deux points (Ponsin et al., 2019). Pour les autres composés, le calcul des δ^{37}Cl a été fait suivant l'équation ((1)) et en prenant R_{SMOC} = 0,319766 (Hunkeler et al., 2009). Afin d'éliminer les valeurs aberrantes éventuelles, un test de Dixon (test Q) avec un intervalle à 95% a été réalisés sur les ratios isotopiques calculés.

Chapitre 5. Caractérisations des sites étudiés

Ce chapitre décrit les deux sites d'étude et l'ensemble des travaux analytiques réalisés afin de caractériser les contaminations. Pour chacun des deux sites, une discussion générale sur la situation de la contamination des eaux souterraines par les solvants chlorés et les apports de la thèse sur la compréhension des écoulements et de la migration de la pollution sont proposées en conclusion. Ce chapitre sera suivi de travaux de modélisation de transport réactif et de calcul de mélange par optimisation.

5.1. **Le site de Sofrastock**

Le site de Sofrastock est situé à cheval entre les communes de Saint André de l'Eure (27) et Les Authieux (27), à un peu plus de 2 km au sud-ouest du bourg de la commune, dans le bassin versant de l'Eure en rive gauche. L'altitude moyenne du site est comprise entre +145 et +148 m NGF. A environ 4 km à l'est du site se trouve le captage AEP (alimentation en eau potable) de l'Habit (Figure 20).

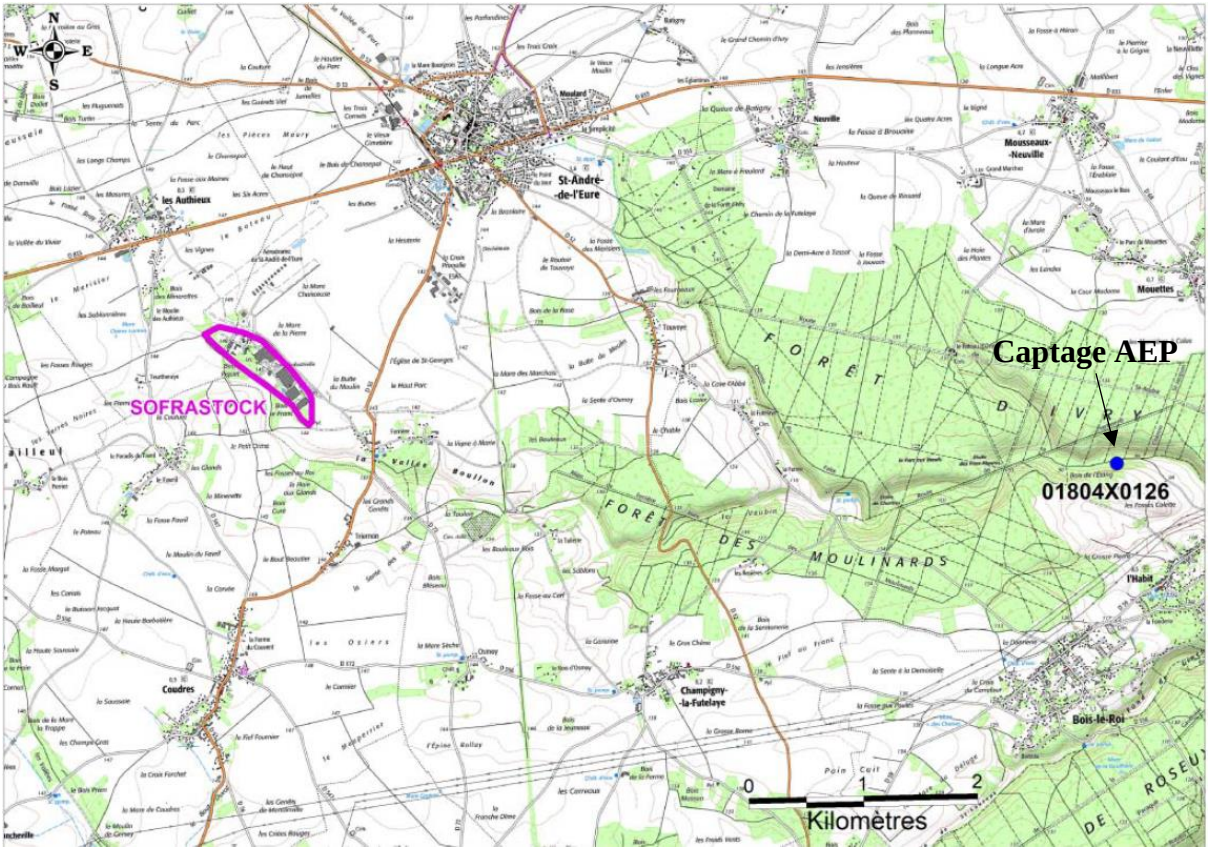


Figure 20 : Localisation du site d'étude et du captage AEP de l'Habit (cartographique IGN, source Géoportail)

5.1.1. Problématique du site de Sofrastock

En 1995, un rapport de diagnostic de sols a indiqué un impact en COHV dans les sols et les eaux souterraines au droit du site de Sofrastock (IDDEA, 2019). Les lieux de ces impacts sont l'emplacement d'une ancienne savonnerie et un fossé à proximité immédiat de cette dernière. En octobre 2016, le BRGM a fourni un rapport d'expertise sur un possible lien entre la source COHV identifiés sur le site de Sofrastock et des solvants chlorés régulièrement quantifiés dans les eaux souterraines du captage AEP de l'Habit (entre 0,5 à 2 µg L^{-1} selon les composés) (Bâlon et David, 2016). Ce rapport a toutefois conclu qu'au vu des différents éléments analysés par le BRGM, il est clair que les éléments existants ne suffisaient ni à avoir une compréhension globale de la migration des solvants chlorés dans l'aquifère crayeux, ni à incriminer ou disculper le site Sofrastock quant à la présence de composés chlorés au droit du captage AEP. Il a donc été recommandé de consolider les informations relatives au sens de l'écoulement de la nappe au droit du site et de réaliser des campagnes synchrones de prélèvements d'eaux pour analyses les composés chlorés sur les ouvrages présents sur le site et à proximité.

Les objectifs de cette thèse sur le site de Sofrastock sont de donner une meilleure caractérisation des écoulements, de la contamination en solvants chlorés et de comprendre l'origine des solvants chlorés dans le captage de l'Habit. Pour ce faire, trois campagnes de mesures piézométriques et de prélèvements des eaux ont été réalisées :

- La première campagne de terrain s'est déroulée le 18 septembre 2018 et a porté sur 6 piézomètres. Les analyses de ces prélèvements ont permis d'identifier la présence de COHV au droit de Pz6, du forage Bavent, et l'ex-AEP de Saint André de l'Eure (ouvrage N°01803X0003/F) (Figure 21).
- Une deuxième campagne de prélèvements a été effectuée les 29 et 30 octobre 2018 sur un ensemble de 13 piézomètres du site et 5 ouvrages hors site. Une analyse des eaux prélevées a montré que les piézomètres situés au milieu et dans la partie nord-ouest du site (Pz3, Pz4, Pz6, Pz7, Pz10 (Figure 21)) présentent des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,4 mg L^{-1} tandis que les piézomètres en aval du site (Pz9, Pz11, Pz13, Puits Fetu (Figure 21)) présentent des concentrations proches des limites de quantification comme celles des résultats des différentes campagnes depuis la mise en place de suivi de la qualité des eaux en septembre 2013. Ce constat fait penser à priori, que la migration de la pollution identifiée sur le site vers l'aval hydraulique est très faible. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris d'investiguer la distribution verticale de la pollution sur les piézomètres en sortie immédiate du site à l'aide du préleveur ciblé (cf Chapitre 3) et d'un sondage diagraphique de conductivité électrique et de température.
- La troisième campagne, de prélèvements ciblés, s'est déroulée du 8 au 12 janvier 2019. Ils ont été réalisés sur 3 niveaux de profondeurs sur Pz 10, et 7 niveaux de profondeurs sur Pz13. Le sondage diagraphique de conductivité électrique et de température a été réalisé sur Pz9, Pz10, Pz12, Pz13 et le puits Fetu (Figure 21).

1.1.3. Réseau piézométrique

En octobre 2018, le site de Sofrastock possédait 16 ouvrages dont 2 (Pz12 et Pz13) réalisés dans le cadre des travaux de la thèse (coupes en Annexe 4 et Annexe 5). L'emplacement des ouvrages est illustré sur la Figure 21.

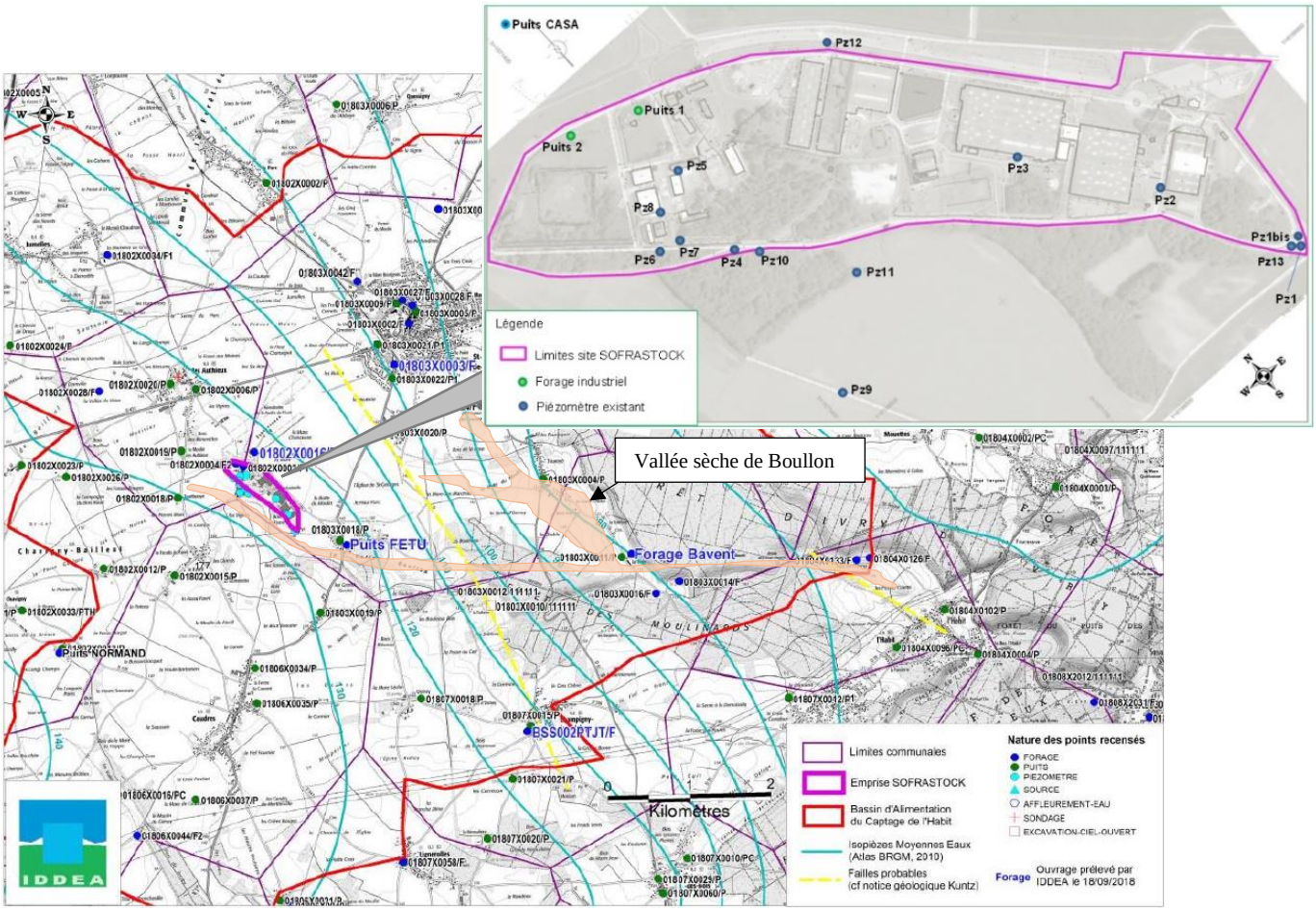


Figure 21 : Localisation des piézomètres présents sur et à proximité du site de Sofrastock (modifiié de IDDEA, 2019)

5.1.2. Contexte géologique et hydrogéologique

Le site de Sofrastock est implanté sur le Roumois, un étroit plateau crayeux qui s'étend sur environ 10 km de large et sur 25 km de long. Il repose sur l'aquifère de la nappe de la Craie. Le substratum de la nappe de la craie est constitué par les argiles du Gault (IDDEA, 2019). Le niveau piézométrique au droit du site est à environ +130 mNGF, soit une profondeur d'environ 15 m par rapport à la surface du sol. L'épaisseur de l'aquifère atteindrait environ 190 m au droit du site.

Le site est dans l'emprise du bassin d'alimentation du captage AEP de l'Habit, situé à 7 km à l'est du site. L'ouvrage de captage est implanté dans le fond de vallée sèche dont l'axe vient longer la bordure sud du site Sofrastock à 3,5 km à l'Ouest en amont topographique (Figure 22). Notons qu'une visite de terrain, corroborant des données géologiques (Figure 22), à mis en évidence que ces vallées sèches correspondent à un niveau marin supérieur à l'actuel. Celles-ci

sont donc différentes des vallées sèches typiques des milieux karstiques sur lesquelles elles sont liées à des zones de fracturation avec écoulement hypodermique (Willems et al., 2007).

Le site est bordé au sud-ouest par la Vallée de Boullon dont l'altitude du fond se situe à environ + 141 m NGF, à la hauteur du site.

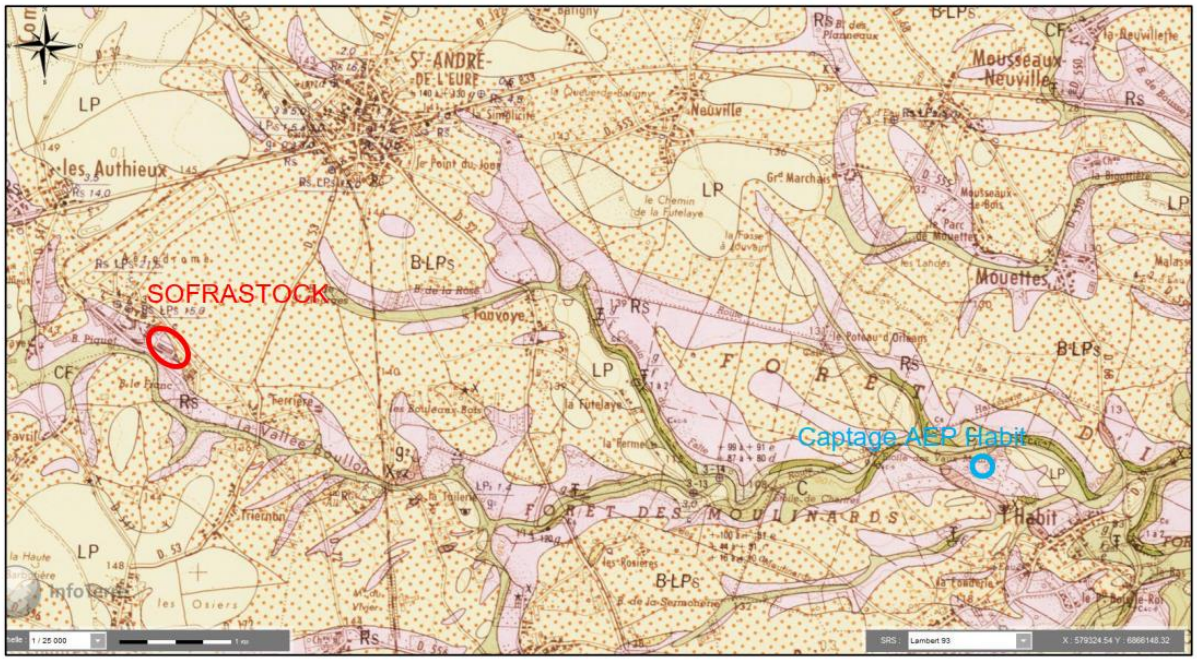


Figure 22 : Carte géologique de surface (http://infoterre.brgm.fr). Les formations sont : Limon des plateaux (LP), Colluvions (C), les argiles à silex (RS), les biefs à silex (B-LPs).

5.1.3. Historiques de la contamination en COHV

L'analyse des chroniques de concentrations en COHV depuis l'année 2002, montre globalement une forte prédominance en 1,1,1-TCA, 1,1-DCE et TCE suivie par le PCE, le cis-DCE, le 1,1-DCA et le chloroforme. Avec le temps, on observe une diminution importante des concentrations de tous les composés de type COHV (Figure 23).

Entre aout 2007 et mai 2018, 15 campagnes de prélèvements ont été effectuées sur le piézomètre Pz9 situé dans les champs, hors du site de Sofrastock et en aval hydraulique. Il a été détecté seulement lors d'une seule campagne (aout 2017) des concentrations quantifiables en PCE (5,6 µg L^{-1}) et TCE (1,8 µg L^{-1}). Les campagnes qui ont suivi cette dernière n'ont mis en évidence aucune trace quantifiable en COHV.

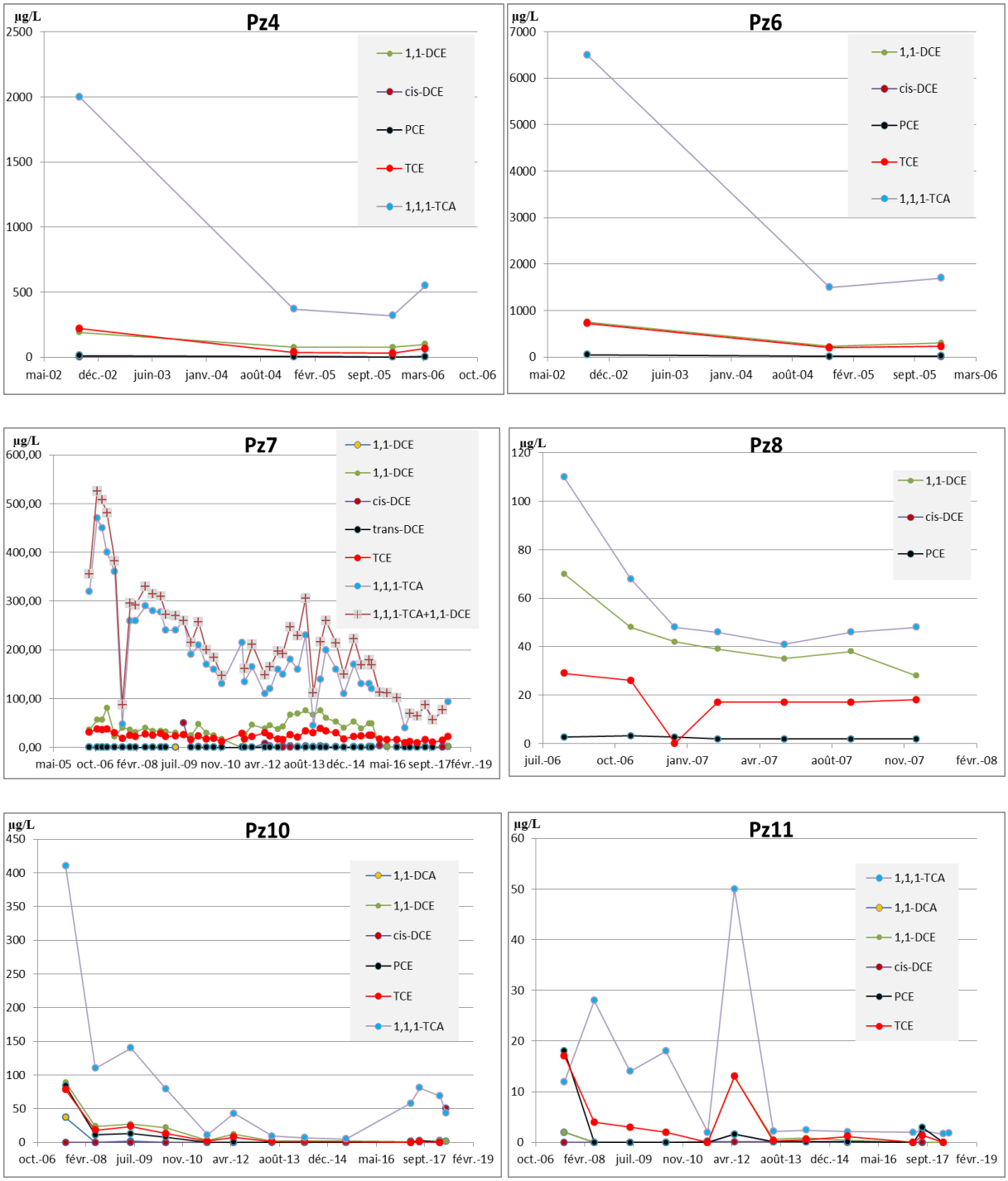


Figure 23 : Chroniques de concentrations des COHV sur le site de SOFRASTOCK entre 2002 et 2019

5.1.4. Caractérisation des écoulements

L'esquisse piézométrique, réalisée sur la base des données de la campagne du 20 et 30 octobre 2018 montre que les écoulements de la nappe se font en direction du sud dans la partie nord du site et dans la direction nord-ouest sud-est dans la partie sud (Figure 24). Ce sens des écoulements est confirmé par les résultats de la campagne du 9 au 12 janvier 2019. Cependant,

on observe une baisse générale du niveau piézométrique d'environ 30 à 50 cm par rapport à la campagne du 29 et 30 octobre 2018 (Figure 25).

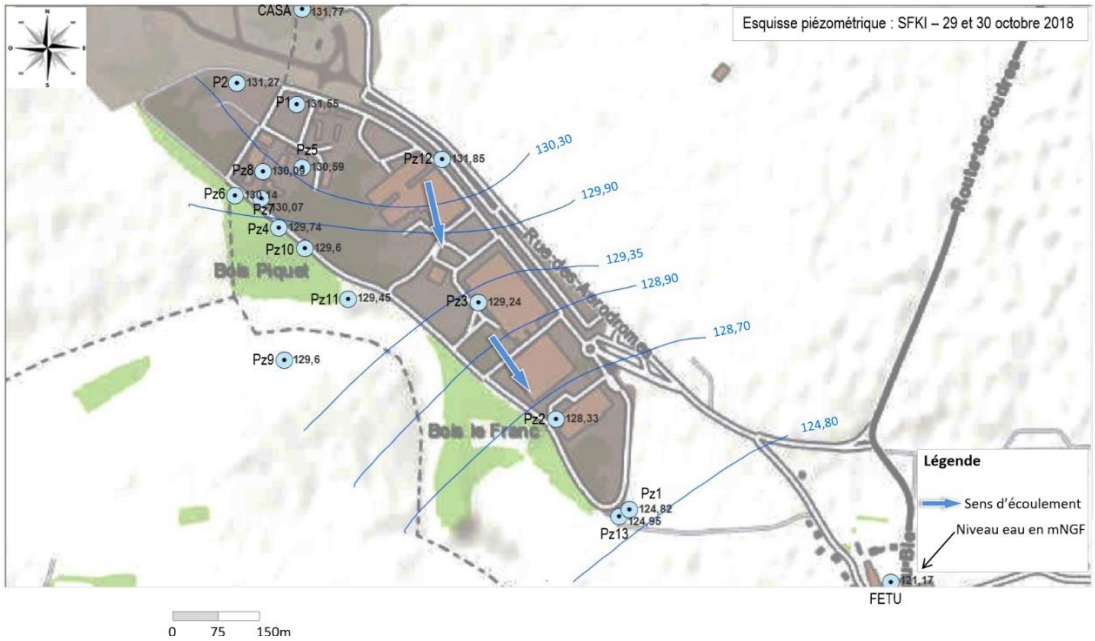


Figure 24 : Esquisse du niveau piézométrique de la nappe de la craie lors de la campagne du 30 octobre 2018

Figure 25 : Esquisse du niveau piézométrique de la nappe de craie lors de la campagne de terrain du 9 au 12 janvier 2019

5.1.5. Caractérisation géochimique de la nappe

- Cations majeurs

Globalement, on retrouve sur l'ensemble des piézomètres échantillonnés, par ordre décroissant en teneur, du Ca^{2+}, du Na^{+}, du Mg^{2+} et du K^{+}. Aucun piézomètre ne présente une teneur détectable en ammonium. La teneur en Ca^{2+} varie de 88 à 155 mg L^{-1} avec une valeur singulière sur Pz10, le Na^{+} de 7 à 16,5 mg L^{-1}, le Mg^{2+} de 2,7 à 10,3 mg L^{-1} et le K^{+} de 0,3 à 2,5 mg L^{-1} pour l'ensemble des piézomètres excepté le puits Fetu pour lequel la concentration en K^{+} est de 38 mg L^{-1}.

- Anions majeurs

Les concentrations des ions hydrogénocarbonates sont les plus élevées dans tous les échantillons et sont comprises entre 180 à 450 mg L^{-1}. Ils sont suivis, par ordre décroissant de concentrations, par les nitrates (entre 22 et 66 mg L^{-1}), les chlorures (entre 13,4 et 60,5 mg L^{-1}) et des sulfates (entre 7,7 et 32,2 mg L^{-1}).

- Balance ionique

Le calcul de la balance ionique des échantillons analysés sur les 3 campagnes montre en général un équilibre entre anions et cations, excepté les échantillons de Pz3 et Pz10 qui présentent des déficits en cations très importantes de −17% et −35%, respectivement. Dans le cas de Pz10, la concentration en hydrogénocarbonates est relativement faible (180 mg L^{-1}) comparée à celle mesurée sur les autres piézomètres du site (en moyenne 350 mg L^{-1}). Il est donc probable qu'une erreur de titration ait eu lieu.

- Faciès des eaux

Il ne se dégage pas une tendance importante sur le diagramme de Piper (Figure 26), le faciès de l'ensemble des eaux est essentiellement carbonaté calcique et magnésien.

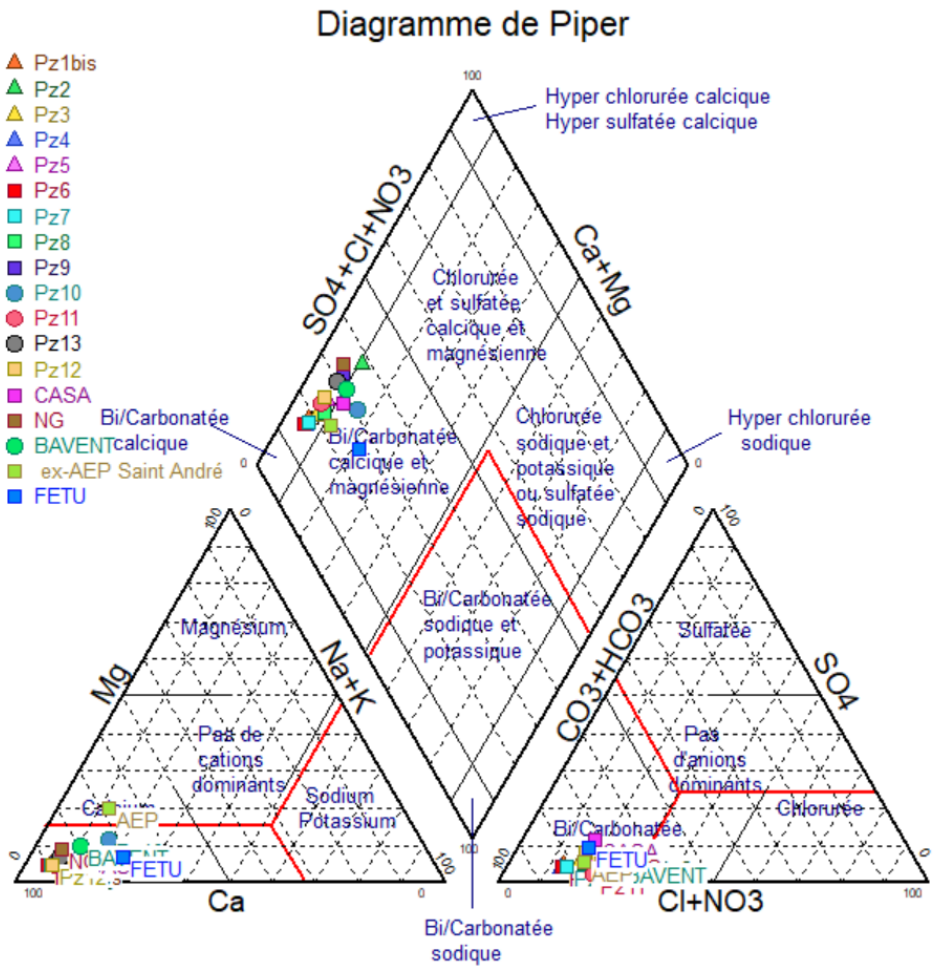


Figure 26 : Diagramme de Piper regroupant les quantifications d'ions majeurs de la campagne n°2 (29-30 octobre 2018)

Les eaux de l'ex-AEP de saint André (ouvrage N°01803X0003/F) se caractérisent par une faible concentration en calcium ; avec sa profondeur totale de 140 m et une crépine située entre 80 et 140 m environ, ce forage capte la partie profonde de la nappe de la craie.

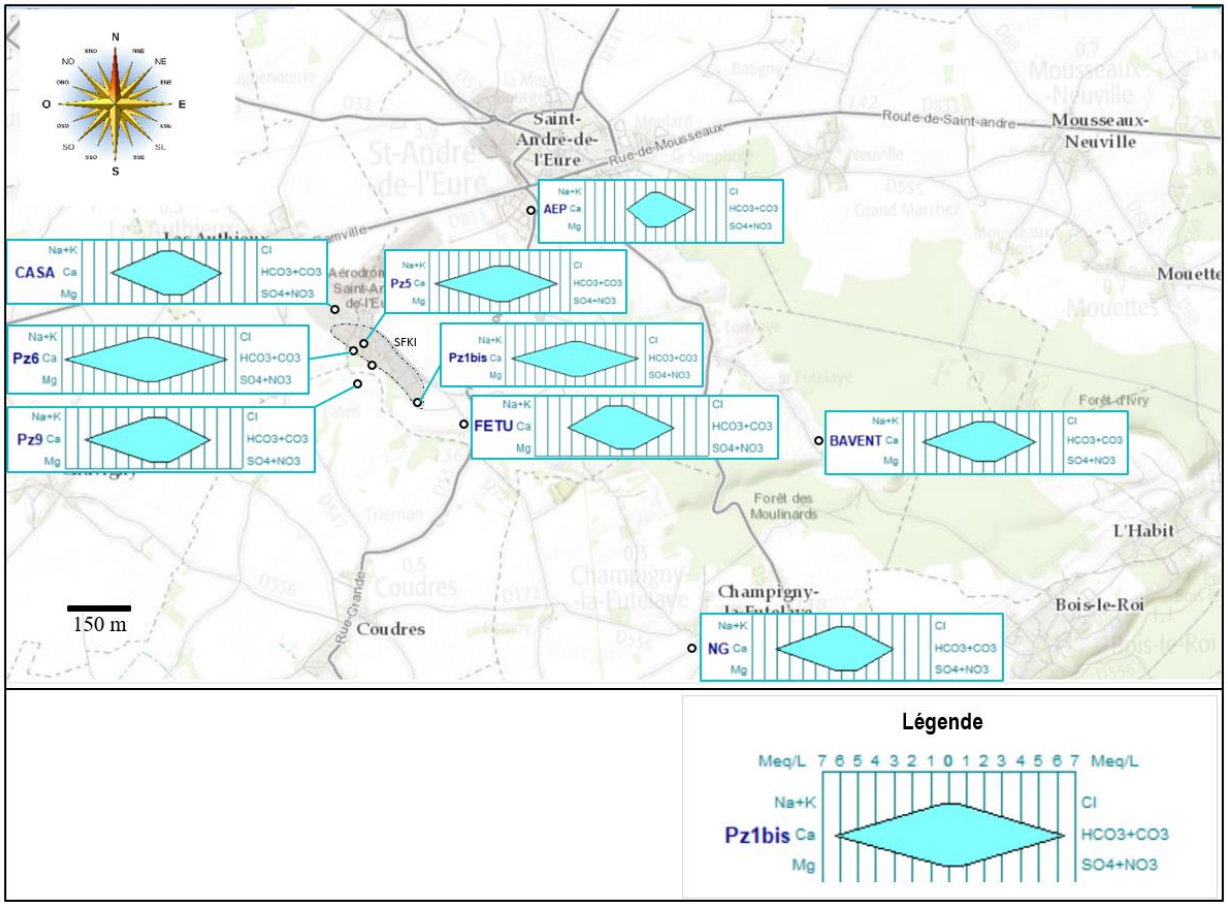


Figure 27 : Diagramme de Stiff (visualisation spatiale) sur les eaux de la campagne n°2 du 29 et 30 octobre 2018.

Le rapport calcium sur potassium, ainsi que le rapport sodium sur potassium, sont remarquablement faibles au niveau du puits Fetu (une forte concentration en potassium a été quantifiée lors des deux campagnes sur le puits Fetu. Ce puits se situe à proximité d'un entrepôt de foin).

L'indice de saturation des eaux par rapport à la calcite a été calculé en utilisant le logiciel Diagramme qui incorpore PHREEQC. La quasi-totalité des échantillons sont dans la zone d'équilibre ; seuls les échantillons de trois piézomètres (Pz11, forage Bavent et le puits CASA) sont légèrement sous-saturés par rapport à la calcite (Figure 28).

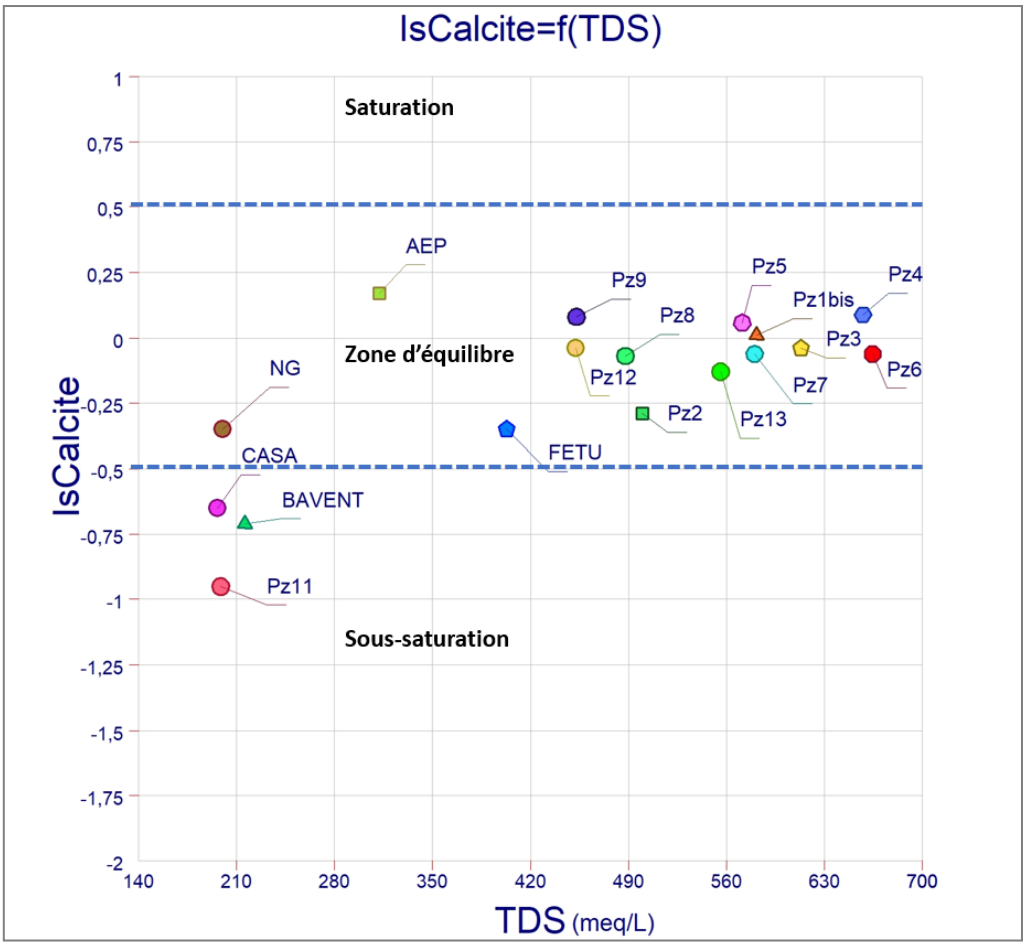


Figure 28 : Indice de saturation par rapport à la calcite

5.1.6. Caractérisation verticale des paramètres géochimiques l'aquifère

La campagne de prélèvement ciblé du 8 au 12 janvier 2019 avait pour but d'investiguer les concentrations sur l'épaisseur de l'aquifère afin de déceler des horizons d'écoulement préférentiels. Les résultats sont présentés dans la Figure 29 ci-dessous.

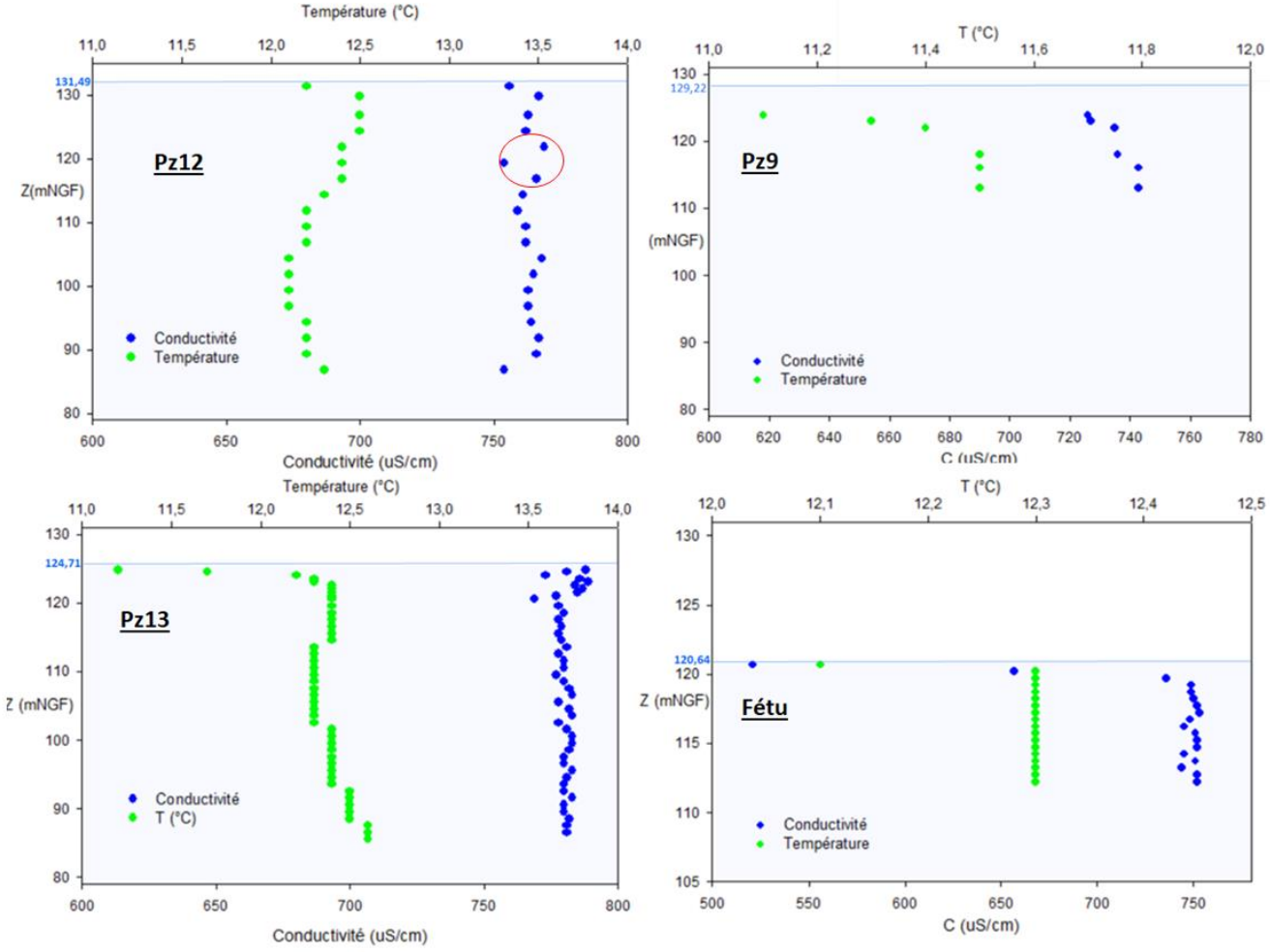


Figure 29 : Sondage diagraphique sur P12, 13, 9 et le puits Fetu

5.1.6.1. Profil de température

Sur Pz9 et Pz13, ainsi que dans la moitié inférieure de Pz12, on observe un accroissement de la température vers le fond du piézomètre. Ce résultat est plutôt logique compte tenu du gradient géothermique d'environ 3°C tous les 100 m (Brian et al., 2009).

5.1.6.2. Profil de conductivité électrique

- ✓ La conductivité électrique sur Pz13 présente, lors des 5 premiers mètres par rapport à la surface piézométrique, une variation sans pour autant montrer une tendance. Cette hauteur correspond à la craie « beigne-blanche » à silex. La variation de la conductivité électrique révèle une hétérogénéité résistive de la strate, probablement liée à la présence de microfissures.

Le reste du profil de conductivité électrique oscille autour de 780 ±5 µS cm^{-1}, indiquant des propriétés physiques assez homogènes sur le reste d'épaisseur de l'aquifère au niveau de la zone de Pz13.

- ✓ Sur Pz12, les variations les plus importantes enregistrées en conductivité électrique se situent à deux niveaux : à 120 mNGF et 87 mNGF environ. Sur le log du forage (Annexe 5), la première altitude (120 mNGF) correspond à une transition entre la « craie blanche-crème » et la « craie-blanche ». La nature exacte n'a pas pu être reconstituée lors de la foration en mode destructif, mais il est possible que cette zone de transition crayeuse présente quelques fissurations révélées par le saut de conductivité électrique. La seconde altitude de 87 mNGF correspond au fond de l'ouvrage. La chute de la conductivité électrique à ce niveau pourrait être liée à une prise de boue par la sonde au fond du piézomètre.
- ✓ Seul le puits Fetu et dans une moindre mesure Pz9 (plusieurs mètres d'eau froide avec un gradient moyen de température d'environ 0,1°C m^{-1} entre 19,1 m et 25 m de profondeur) (Figure 29 à gauche) ont une couche d'eau à faible conductivité électrique et température dans la partie haute de la nappe ; ceci serait éventuellement lié à une recharge d'eaux pluviales depuis la ZNS. Sur la partie basse du puits Fetu (Figure 29, droite et en bas), la conductivité électrique et la température sont très constantes ; cela peut s'expliquer par l'installation d'un équilibre dans la colonne d'eau favorisé par le temps de résidence de l'eau et le grand diamètre du puits.

5.1.6.3. Paramètres physico-chimiques mesurés in-situ

- ✓ Sur Pz13

Le résultat des mesures in-situ des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, température, potentiel redox, pH, oxygène dissous) est récapitulé graphiquement sur la Figure 30 et la Figure 31, pour Pz13 et Pz10, respectivement.

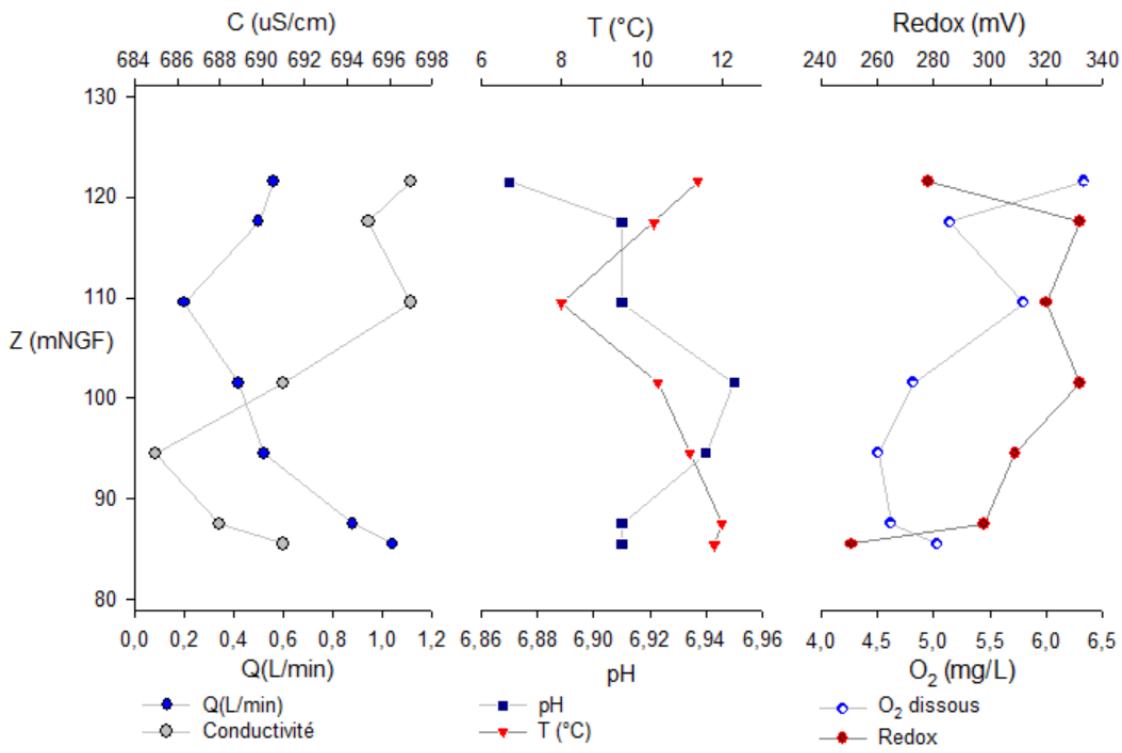


Figure 30 : Profil vertical des paramètres physico-chimiques sur Pz13

On observe sur Pz13 une baisse de 2°C à 110 mNGF par rapport aux points de prélèvements sus et sous-jacent. Cette altitude correspond au début de la « craie blanche à silex ».

La conductivité électrique étant maximum (697 µS cm^{-1}) sur le profil, et le débit de pompage minimum (0,2 L min^{-1}), cela indique la présence d'une strate à perméabilité réduite à 110 m NGF.

- ✓ Sur Pz10

Sur Pz10, on observe une diminution de la conductivité électrique, du potentiel redox et de la température avec la profondeur à l'inverse du débit de pompage et du pH (Figure 31).

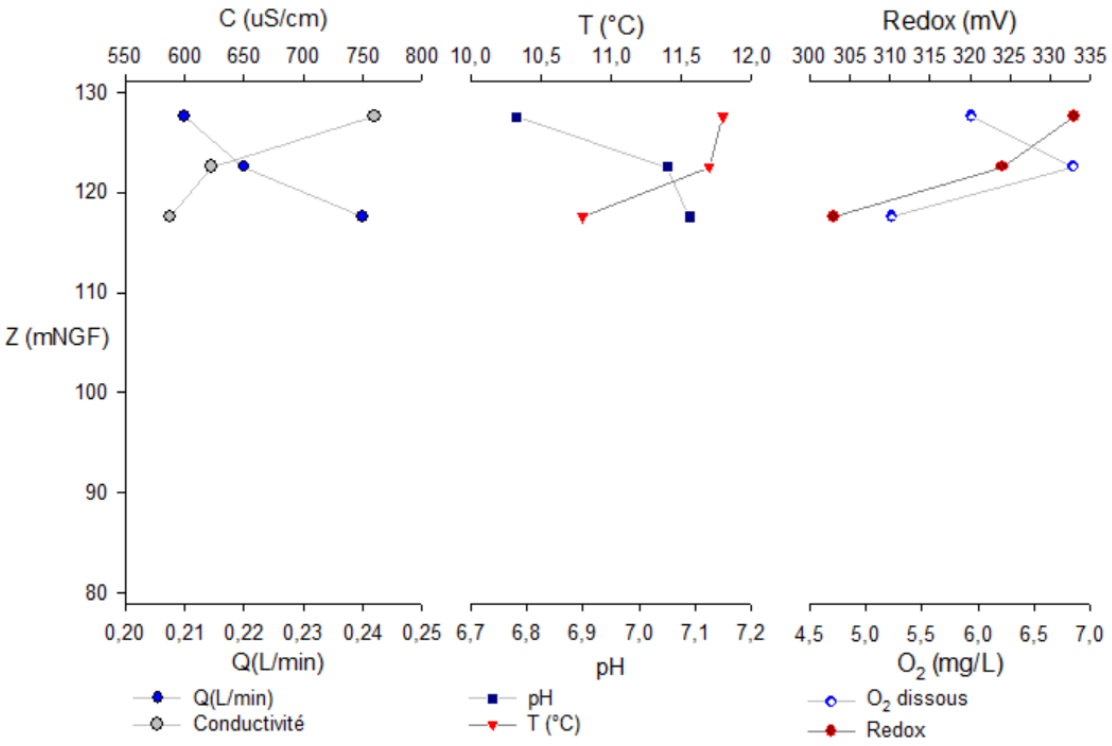


Figure 31 : Profil vertical des paramètres physico-chimiques sur Pz10

- Analyse des ions majeurs

Les eaux souterraines au droit du site présentent un bilan ionique équilibré à l'exception des eaux à 27 m de profondeur sur Pz10 qui présentent un léger déficit en cations (–9 %).

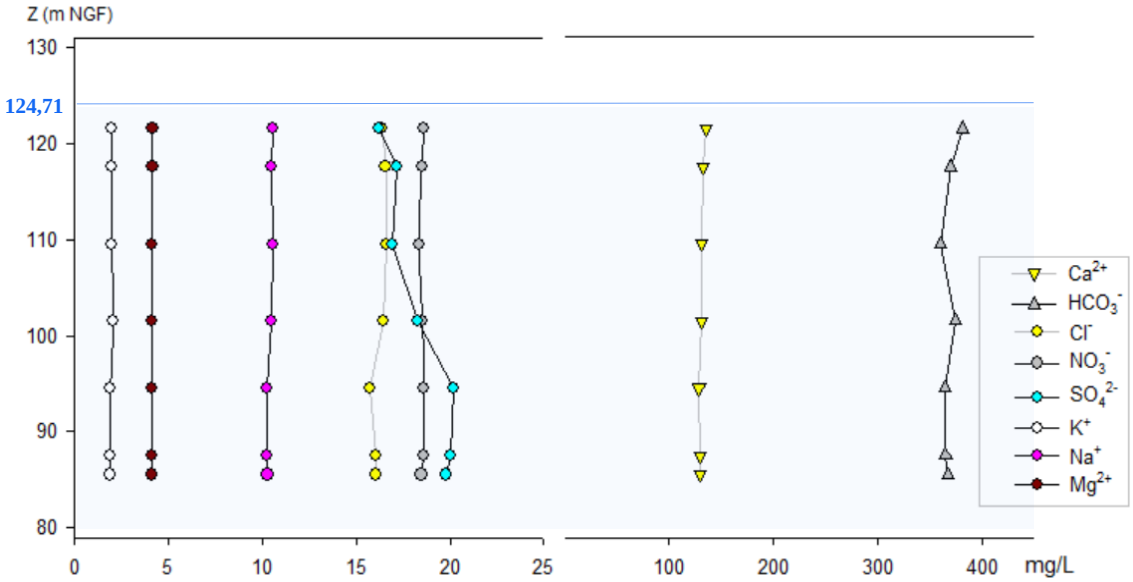


Figure 32: Distribution verticale des ions majeurs sur Pz13

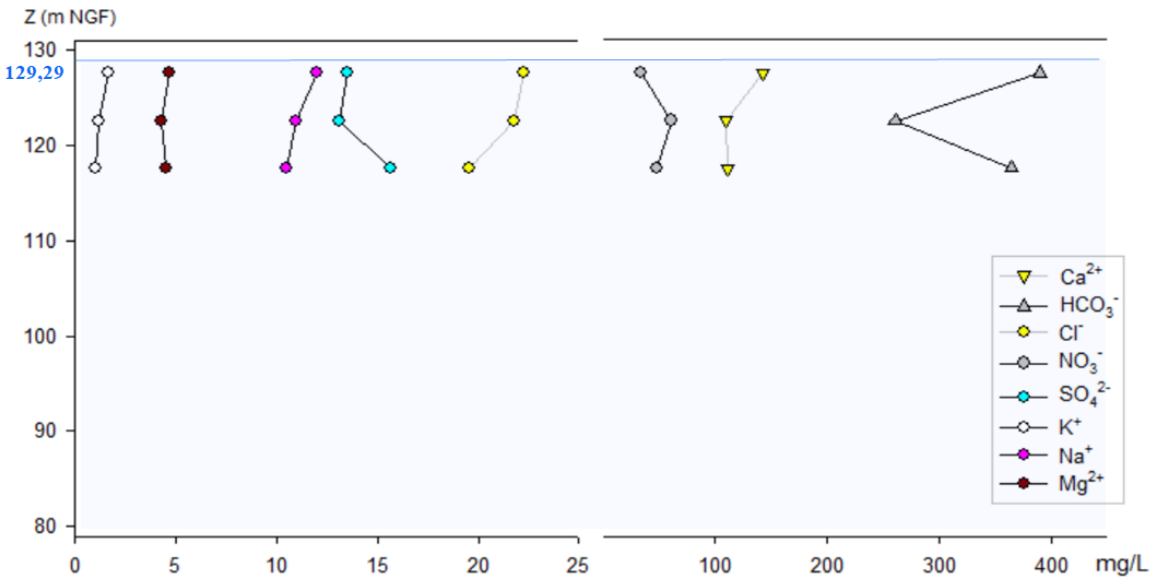


Figure 33 : Distribution verticale des ions majeurs sur Pz10

5.1.7. Caractérisation de la pollution

5.1.7.1. Caractérisation spatiale

- Campagne n°1 du 18 septembre 2018

Lors de la première campagne, 5 ouvrages hors site et un ouvrage présent sur le site de Sofrastock (Pz6) ont été prélevés. Ces prélèvements ont permis d'identifier la présence de COHV sur 2 des 5 ouvrages prélevés hors site : le puits CASA, présentant uniquement du TCE (1,14 µg L^{-1}), et le forage Bavent caractérisé par la présence de 4 composés (0,47 µg L^{-1} de PCE, 0,80 µg L^{-1}de TCE, 1,66 µg L^{-1} de trans-DCE, et 1,13 µg L^{-1}de 1,1,1-TCA) (Figure 34).

Les résultats d'analyses de la première campagne ont également permis de confirmer les concentrations en COHV mesurées dans le passé sur l'ouvrage Pz6.

- Campagne n°2 du 29 au 30 octobre 2018

La Figure 34 récapitule la distribution spatiale des chloroéthènes et chloroéthanes sur l'ensemble des 18 ouvrages dont les 5 hors site. On observe que la zone la plus impactée en COHV est la partie nord du site autour des piézomètres Pz6, Pz7, Pz4, Pz8 et Pz10. Exceptionnellement, on trouve en milieu de site sur Pz3 une forte concentration de PCE (491 µg L^{-1}) et du cis-DCE à (10 µg L^{-1}).

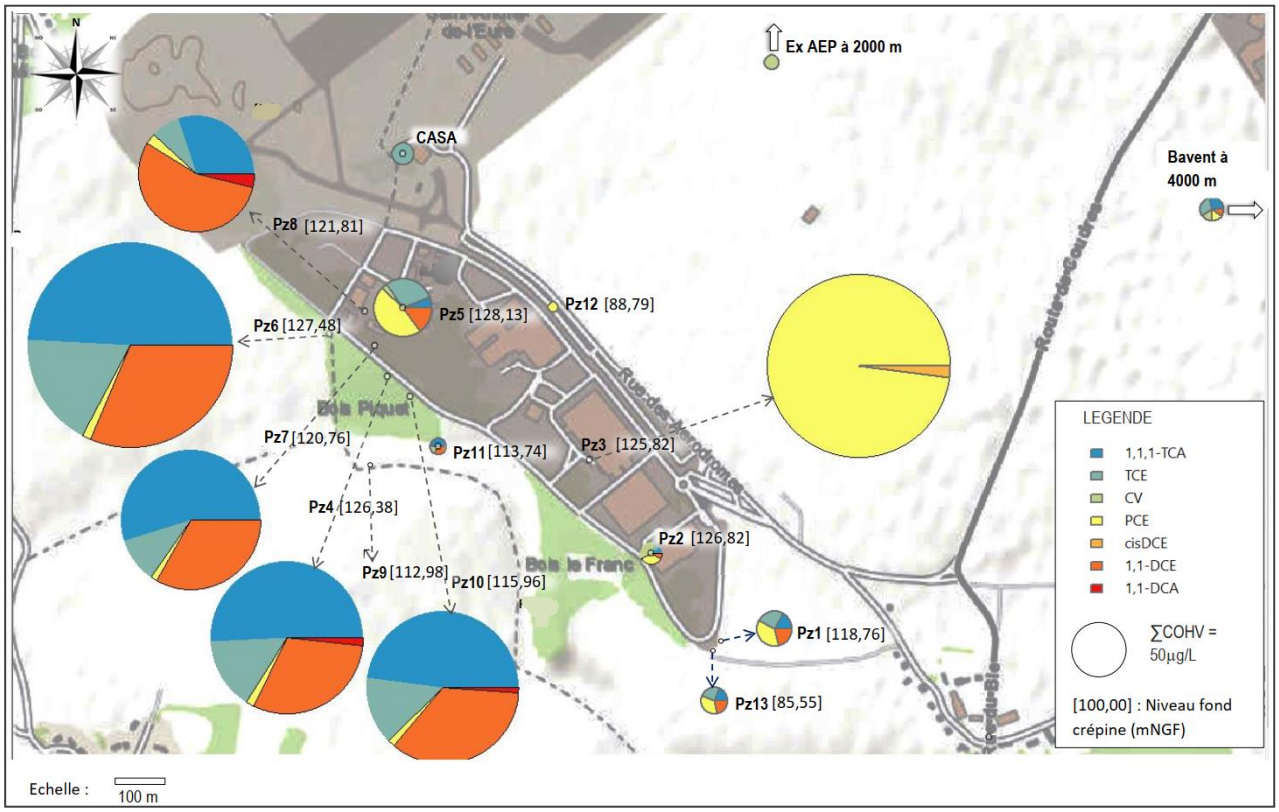


Figure 34 : Synthèse des résultats d'analyses sur les chloroéthènes et chloroéthanes (campagne n°2 du 29 au 30 octobre 2018)

En fonction de la composition en COHV, on peut distinguer 2 zones de pollutions :

- D'une part la zone Pz6, Pz4, Pz7, Pz10 où le rapport TCE/PCE est supérieur à l'unité ;
- D'autre part, la zone Pz5, Pz3, Pz2, Pz1, Pz13, Pz1bis où le rapport TCE/PCE est inférieur à l'unité.

On observe sur la Figure 34 que les piézomètres présentant une forte concentration en TCE présentent une faible concentration en cis-DCE. Cela signifie très probablement que le TCE ne se dégrade pas en cis-DCE ; le milieu n'étant pas réducteur.

Toutefois, on observe la présence de cis-DCE dans les eaux de Pz3, alors même que la concentration en TCE y est très faible et celle en PCE proche de 0,5 mg L^{-1}.

- 1,1,1-TCA et 1,1-DCE

Au droit de Pz4, 6, 7, 8 et 10, on observe une concentration en 1,1-DCE comprise entre 80 et 200 µg L^{-1}. Ces concentrations de 1,1-DCE indiquent une dégradation abiotique importante du 1,1,1-TCA par hydrolyse en 1,1-DCE et Cl^- (Palau et al., 2014 ; Scheutz et al., 2011).

Pour tous les composés (primaires, comme fils), les concentrations en COHV en aval du site sont très faibles par rapport aux concentrations au droit du site.

Cette observation est en contraste avec l'hypothèse du BRGM que la vallée sèche draine les eaux dans la direction nord-ouest, sud-est, et serait la voie de contamination du forage AEP.

5.1.7.2. Caractérisation verticale de la contamination de la nappe

- Répartition verticale des contaminants au droit de Pz13

Au droit du piézomètre Pz13, 3 composés ont été quantifiés : le 1,1,1-TCA (concentration maximale de 0,5 µg L^{-1}), le CCl_4 (concentration maximale 10 µg L^{-1}) et du chloroforme (concentration maximale de 0,75 µg L^{-1}). Comme l'indique la Figure 35, le 1,1,1-TCA et le chloroforme (et le CCl_4 dans une certaine mesure) ont une concentration homogène sur toute la profondeur du piézomètre.

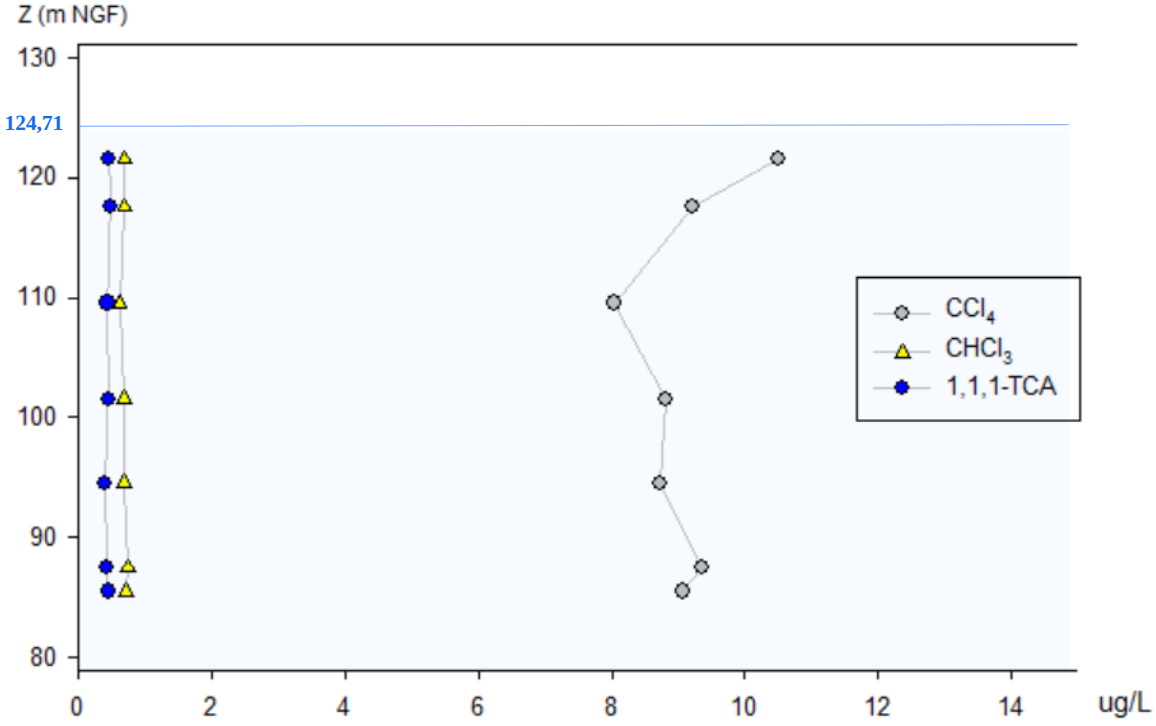


Figure 35 : Répartition verticale des COHV sur Pz13 pendant la campagne de prélèvement ciblé du 8 au janvier 2019

- Répartition verticale des contaminants au droit de Pz10

Toute la chaine des chloroéthènes excepté le cis et trans-DCE et le chlorure de vinyle a été mesurée dans les échantillons d'eaux au droit de Pz10. Le 1,1,1-TCA est quantitativement le composé le plus important (104 µg L^{-1} à 127,60 mNGF). On quantifie également du tétrachlorométhane à environ 1 µg L^{-1}.

La Figure 36 synthétise la répartition de ces composés en fonction de l'altitude au droit de Pz10.

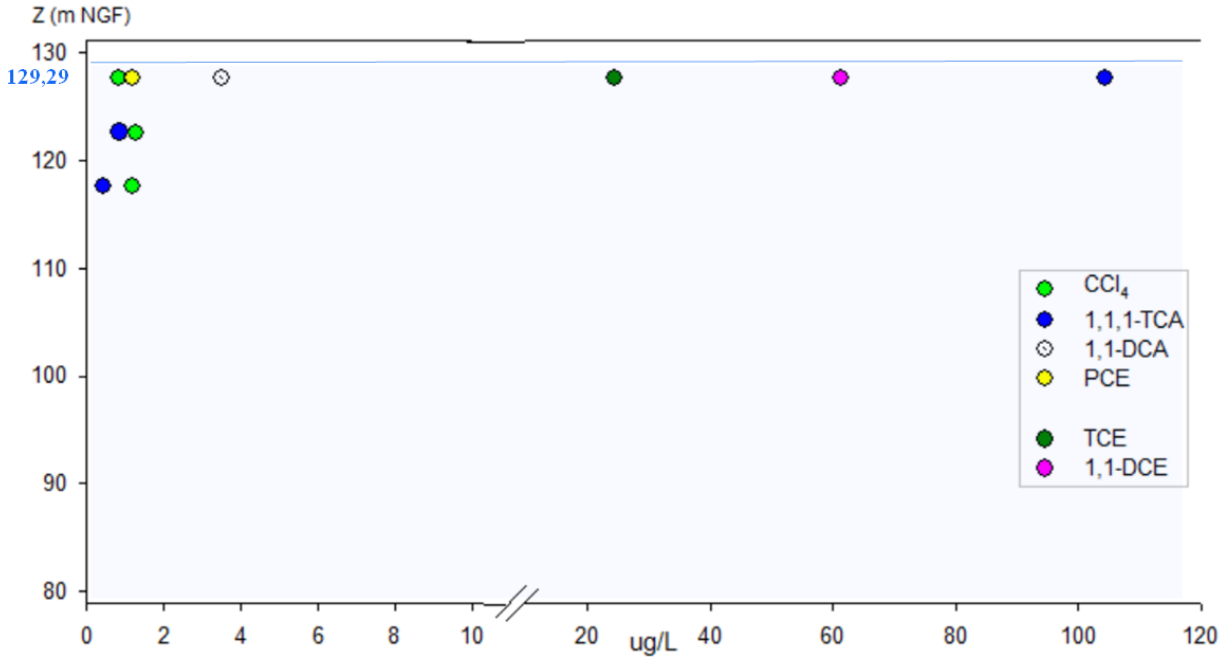


Figure 36 : Répartition verticale des COHV sur Pz10 (campagne de prélèvement ciblé du 8 au 12 janvier 2019)

On observe sur cette figure que la contamination est plutôt localisée dans la partie supérieure de la nappe indiquant une faible migration verticale des COHV. La présence de couches d'argiles à silex caractérisées par une très faible perméabilité constitue un obstacle à la migration verticale des phases pures des COHV. Cette configuration stratigraphique explique très probablement les faibles concentrations en COHV dans les profondeurs de l'aquifère.

5.1.8. Caractérisation isotopique

Les ratios isotopiques du carbone des COHV ont pu être mesurés pour quatre composés : PCE, TCE, 1,1,1-TCA et 1,1-DCE. Pour les autres COHV, les concentrations étaient inférieures aux limites pour la quantification des rapports isotopiques (Figure 37). Le $\delta^{13}C$ du CO_2 est toujours

d'environ −20 ‰, exception faite de l'échantillon du forage de Normandie Gazon (NG) où il se situe vers −11 ‰.

L'erreur analytique est de plus ou moins 0,5 ‰ si la réponse de composé est supérieure à 600 mV, dans le cas contraire l'erreur est de 0,8 ‰.

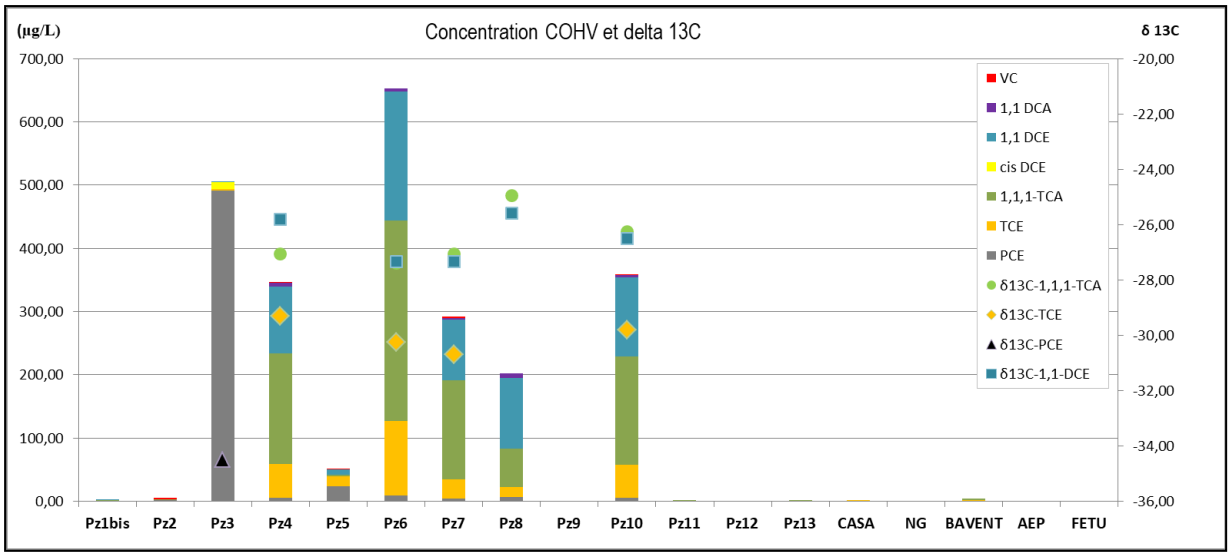


Figure 37 : Composition isotopique en carbone des COHV sur le site de Sofrastock. Les barres représentent les concentrations des COHV, et les points (ronds, carrés, et losanges) représentent les ratios isotopiques du carbone des COHV.

On observe que sur tout le site de Sofrastock, les valeurs de $\delta^{13}C$ sont assez homogènes et peuvent donc être considérées comme caractéristiques du site.

Comparativement à la littérature, la composition isotopique du 1,1,1-TCA sur le site Sofrastock est très proche de celle du fabriquant ICI (*Imperial Chemical Industries*) qui est de −26,64±0,09‰. Quant au TCE, sa composition en carbone 13 (proche de –30‰) est plutôt très proche de celle fabriquant *Sprayway*, un fournisseur important des constructeurs automobiles (Jendrzejewski, Eggenkamp, et Coleman, 2001 ; McHugh et al., 2011 ; Van Warmerdam et al., 1995).

On remarque que les $\delta^{13}C$ du 1,1-DCE sont proches de ceux du 1,1,1-TCA ; ceci peut s'expliquer par le fait que le fractionnement isotopique du carbone lors de l'hydrolyse du 1,1,1-TCA est relativement faible (entre –2,5 et –1,6‰ selon Palau et al., (2016)).

5.1.9. Recherches de composés traceurs

Les échantillons des campagnes de prélèvements globaux ont été analysés en mode SCAN suivant la méthode décrite dans la section (3.4). Il ressort, en plus des COHV quantifiés en SIM (PCE, TCE, 1,1,1-TCA, DCE), du n-hexane et du dichlorométhane (DCM) sur la plupart des piézomètres prélevées.

5.1.10. Discussion et conclusion sur le site de Sofrastock

Nous savons grâce aux mesures piézométriques effectuées sur les 15 ouvrages (sur site et à proximité) qu'au droit du site de Sofrastock, les écoulements de la nappe de la craie s'effectuent globalement du nord-ouest vers le sud-est. Ce résultat est important car il permet d'être prudent sur les hypothèses que l'on pourrait être tenté de faire sur la base du sens régional des écoulements (Figure 38).

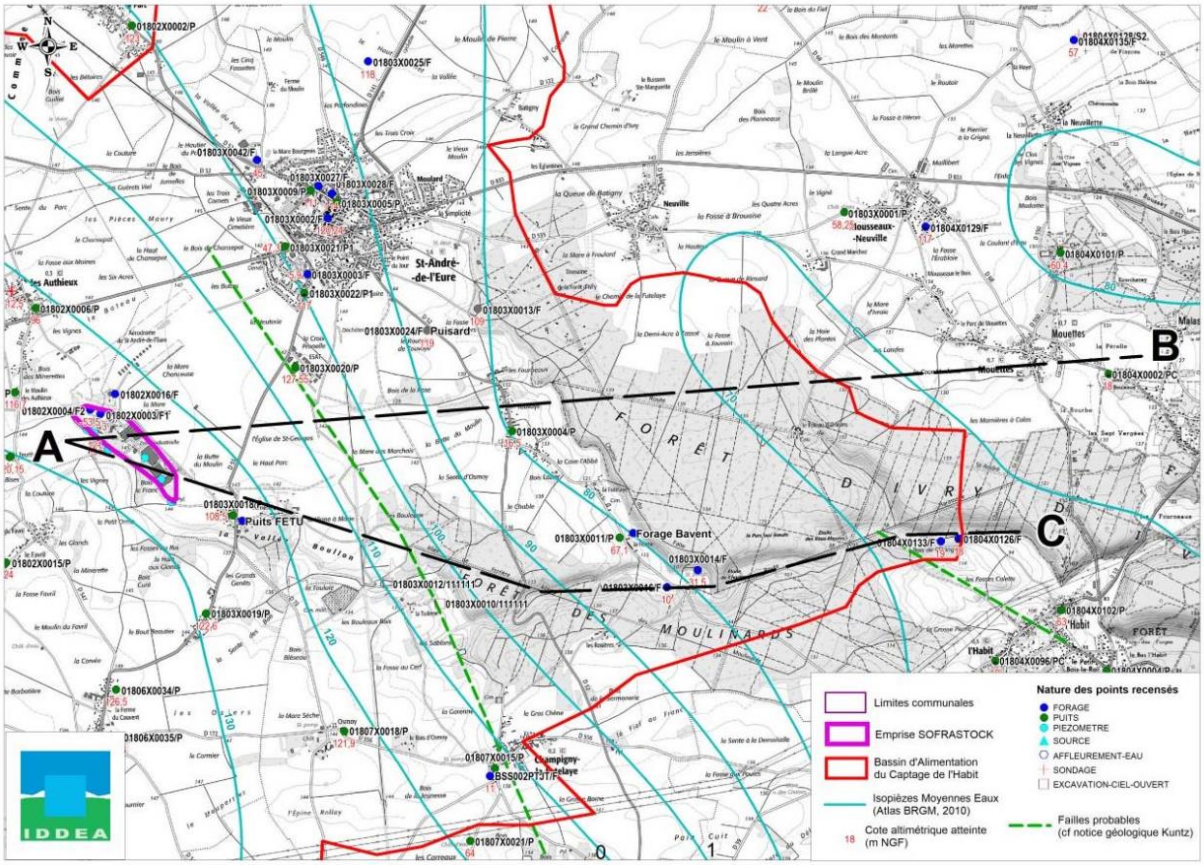


Figure 38 : Schéma conceptuelle du site de Sofrastock jusqu'au secteur du captage de l'Habit réalisé par la société IDDEA dans le cadre des investigations communes de la thèse. Les lignes AB et AC sont des coupes montrées dans la suivante

Ainsi, le forage Bavent n'est pas en aval hydraulique du site de Sofrastock comme le laissait croire le sens général des écoulements ; ce qui soulève naturellement la question de l'origine des COVH quantifiés sur le forage Bavent (1,49 µg L^{-1}de 1,1,1-TCA, 1,55 µg L^{-1}de TCE et 0,76 µg L^{-1} de PCE, 1,5 à 2 µg L^{-1} de trans-DCE). On peut constater l'absence de 1,1-DCE dans les échantillons d'eaux du forage Bavent, alors même que le 1,1-DCE accompagne toujours le 1,1,1-TCA sur le site de Sofrastock. Une source possible de la contamination du forage Bavent pourrait être l'aérodrome suivant l'axe A-C (Figure 39).

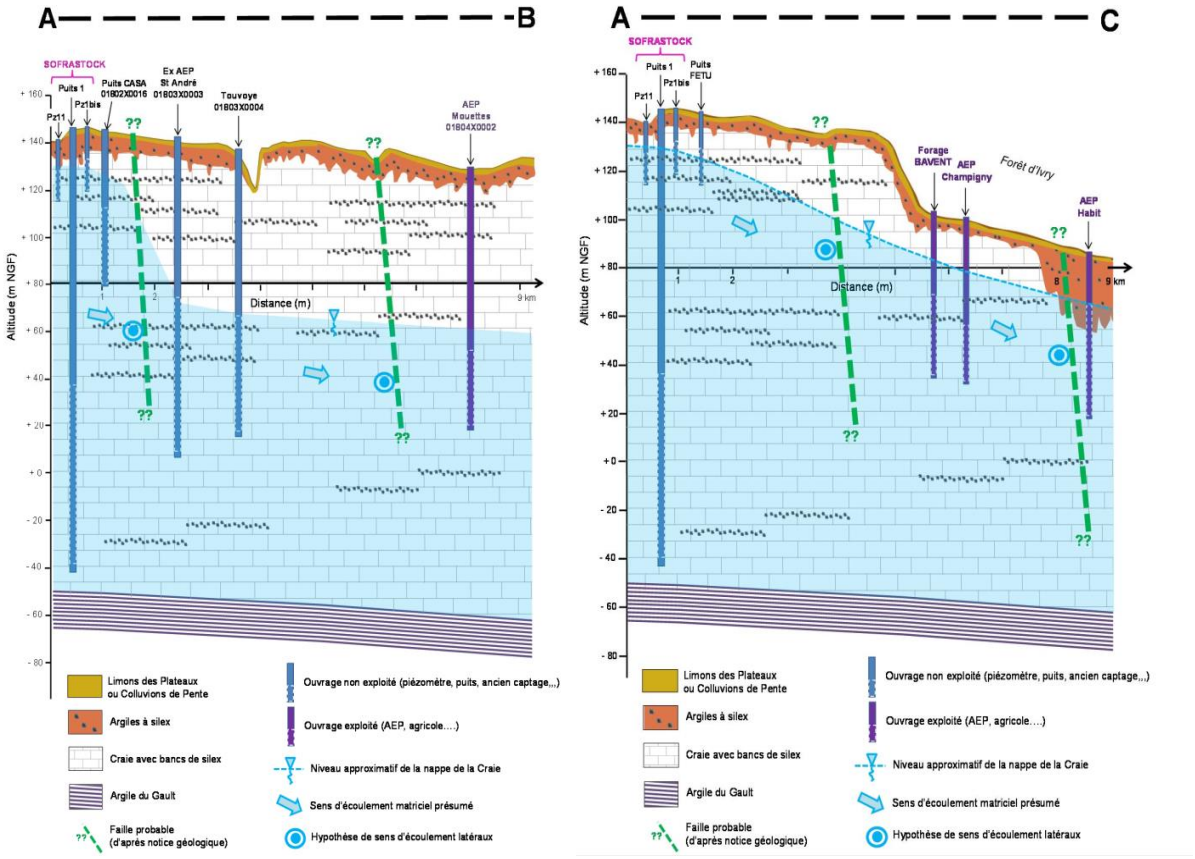


Figure 39 : Schéma conceptuel du site de Sofrastock jusqu'au secteur du captage de l'Habit réalisé par la société IDDEA dans le cadre des investigations communes de la thèse. Coupes transversales de l'aquifère au droit de la zone d'étude.

À l'échelle du site de Sofrastock, les piézomètres situés au milieu et dans la partie nord-ouest du site (Pz3, Pz4, Pz6, Pz7, Pz10) présentent des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,4 mg L^{-1}, tandis que les piézomètres en aval du site (Pz9, Pz11, Pz13, Puits Fetu) présentent des concentrations proches des limites de quantification, et ce depuis la mise en place du suivi qualitatif en septembre 2013. D'autre part, les résultats des prélèvements réalisés sur les piézomètres en sortie de site montrent que l'impact par les COHV reste localisé dans la partie

supérieure de la nappe. Ceci est probablement lié aux couches d'argiles et de silex dans les 20 premiers mètres sous le sol. En résumé, les faibles concentrations en aval direct et immédiat du site, en plus de la faible migration verticale mise en évidence par les prélèvements ciblés, suggèrent que le panache de contaminants migre très peu en direction de l'AEP de l'Habit. La seule incertitude sur cette conclusion réside dans la proximité de la vallée sèche, où des écoulements préférentiels peuvent constituer un vecteur des contaminants. Elle reste cependant très faible, puisque le piézomètre Pz13, foré à 60 m de profondeur sur la vallée sèche a montré des concentrations en chloroéthane inférieures à 2 µg L^{-1}, et des chloroéthènes en dessous des limites de quantification.

5.2. **Site de l'UGB (Usine Georges Besse de Douai)**

L'UGB est localisée sur la commune de Lambres-lez-Douai (59), à une altitude moyenne de 33 m NGF. L'usine est située à environ 3,5 km à l'ouest du centre-ville de Douai. Elle est bordée au Nord Est par la route départementale D621 et par la D950 au Sud Est.

La zone d'étude comprend principalement trois secteurs que sont le site de l'UGB, la parcelle Prémines (ancienne décharge) et les captages AEP et AEI situés au nord et au nord-ouest de l'UGB (Figure 40), respectivement.

Figure 40 : Plan de localisation de la zone d'étude incluant le site de l'UGB et les anciennes décharges de Prémines et Sénéchal (source image : google earth ; consulté en mars 2020)

5.2.1. Description du réseau piézométrique et des captages

Deux réseaux de piézomètres sont présents dans la zone d'étude :

- Le réseau UGB :

Ce réseau a été implanté par le service environnement de l'usine dans le cadre du suivi de la qualité des eaux au droit de l'usine et en aval immédiat. Tous les piézomètres captent la nappe de la craie. Les localisations géographiques des piézomètres sont présentées dans la Figure 41.

- Le réseau Prémines :

Ce réseau a été implanté par l'ADEME dans le cadre de la surveillance du site orphelin Prémines. Ce réseau compte 3 piézomètres opérationnels au début de la thèse (Pz1, Pz2, Pz4 de la parcelle Prémines). En juillet 2009 et janvier 2010, l'ADEME a mis en place des piézomètres multi-niveaux, dans le cadre de l'arrêté préfectoral du 25 mars 2008. Ces piézomètres sont formés de 2 groupes de 3 piézomètres forés côte à côte. Ce sont des

« piézomètres multi-niveaux » car ils sont disposés en « flûte de pan », c'est-à-dire que leurs profondeurs et niveaux de crépines sont différents, permettant ainsi de capter des niveaux différents de la nappe. Ils seront appelés groupes 1, 2 et 3 par la suite. La localisation des piézomètres est présentée dans la Figure 41.

- Les captages AEP et AEI

Il existe deux captages d'eau de la nappe de craie situés à moins de 2 km du site de l'UGB : un captage AEI appartenant à Nestlé et situé en aval du site de l'UGB. A moins d'un kilomètre au Nord-Ouest de l'UGB se trouvent deux captages AEP en activité. Ces captages sont gérés par la société Veolia, sur la commune d'Esquerchin.

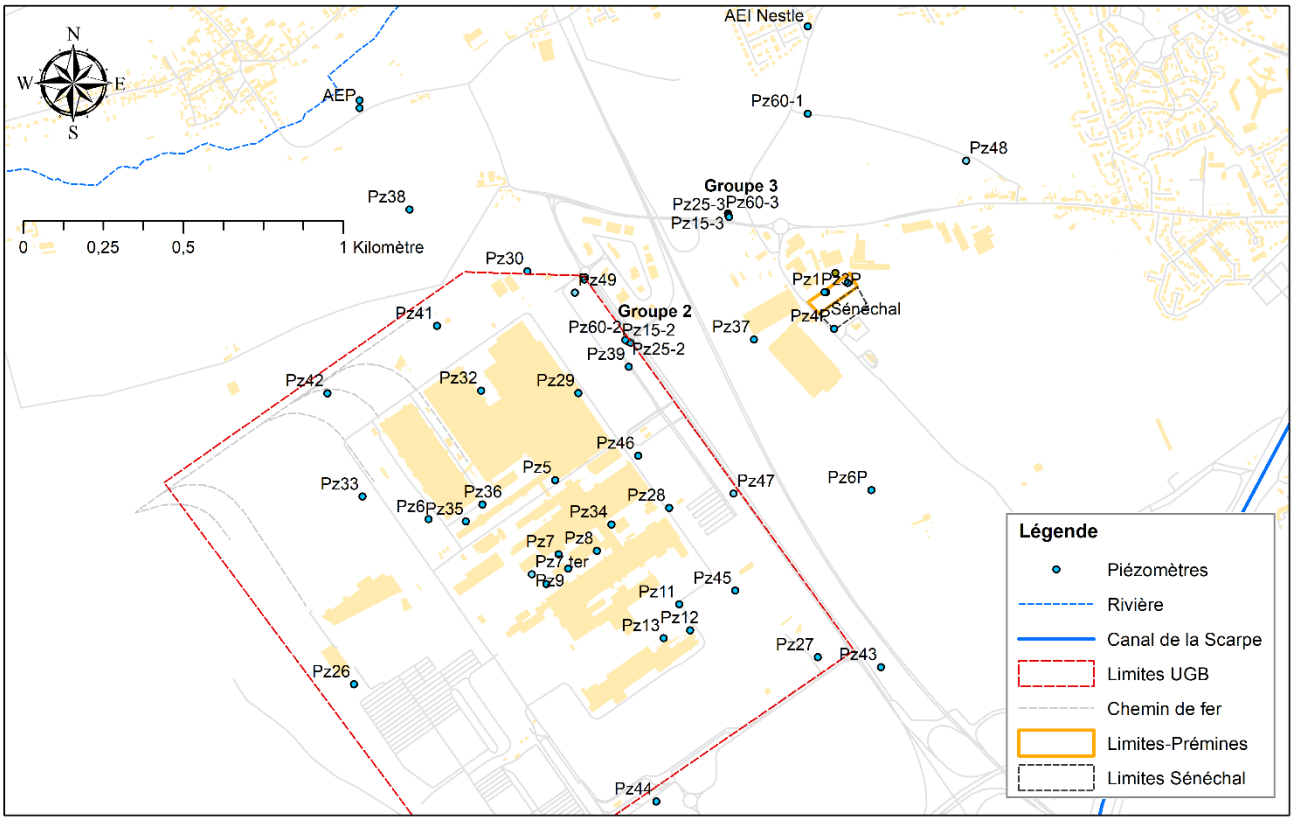


Figure 41 : Localisation des piézomètres de la zone d'étude

5.2.2. Problématique du site de l'UGB

À la suite d'un constat de la présence de composés chlorés dans les eaux souterraines au droit de l'UGB, de la parcelle Prémines et de la présence historique de traces de 1,1,1-TCA, PCE et TCE dans des captages AEP et AEI présents en aval hydraulique, l'industriel a souhaité acquérir une meilleure compréhension sur les origines et l'extension de la pollution.

Les objectifs de la thèse pour le site de l'UGB sont :

- D'améliorer la compréhension sur le fonctionnement hydrogéologique de l'aquifère de la craie dans le secteur de l'UGB ;
- De délimiter et quantifier les flux de contaminants qui sortent du site ;
- De différencier du point de vue chimique et isotopique le site de l'UGB de celui de la parcelle Prémines qui a un historique de pollutions multiples.

Pour atteindre ces objectifs, 3 campagnes de mesures piézométriques et de prélèvements des eaux de la nappe de la craie ont été menées en juin 2019, mars 2020 et juillet 2020.

5.2.3. Synthèse des campagnes de terrain réalisées sur le site de l'UGB

La première campagne a eu pour but d'acquérir une connaissance globale de l'état de la contamination au droit et à l'extérieur du site, de confirmer le sens des écoulements mis en évidence par les campagnes semestrielles de surveillance, de déterminer le faciès chimique des eaux et les paramètres physico-chimiques de la nappe. À cet effet, 17 ouvrages ont été prélevés sur le site de l'UGB et 9 ouvrages hors site. Ces prélèvements ont permis d'identifier la présence de COHV au droit de certains piézomètres du site de l'UGB et des piézomètres positionnés en aval hydraulique de celui-ci. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur mais parfois supérieures aux valeurs limites admissibles fixées par le décret n° 2007-49 du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de la qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine.

La deuxième campagne s'est focalisée sur les parcelles Prémines et Sénéchal ainsi que sur les autres ouvrages présents hors site entre l'UGB et les captages AEP et AEI. L'objectif était de déterminer les paramètres physico-chimiques des eaux au droit de ces parcelles, le facies des eaux et les concentrations en COHV des eaux souterraines. En effet, les résultats les plus récents sur les sites de Prémines et Sénéchal datent de 2013. Enfin, des carottes d'arbres situés à proximité d'ouvrages présentant des concentrations quantifiables de COHV dans les eaux souterraines sur le site de Prémines, de Simastock, et de l'UGB ont été prélevées pour rechercher des traces COHV.

La troisième campagne avait pour objectif de comparer les concentrations mesurées dans un intervalle d'une année (entre juin 2019 et juillet 2020), et d'effectuer des digraphies conductivité électrique et température et des prélèvements ciblés sur les ouvrages profonds afin de représenter la migration en profondeur des contaminants.

Après une description du contexte environnemental et historique du site, nous présentons le contexte hydrogéologique et géochimique de la nappe, puis les résultats d'analyses quantitative et qualitative des COHV.

5.2.4. Contexte géologique et hydrogéologique

Le contexte géologique régional est caractérisé par les formations du bassin Artois Picardie, c'est-à-dire les formations crayeuses du secondaire (C4/C3C) recouvertes par des limons quaternaires (L) et/ou des alluvions modernes (Fz). L'épaisseur de la craie Séno-turonienne est d'environ 65 m. L'ensemble repose sur un substratum imperméable représenté par les marnes du Turonien moyen et inférieur d'une épaisseur d'environ 60 m.

Dans la zone d'étude, 5 secteurs géologiques peuvent être identifiés selon les formations recouvrant la formation crayeuse turono-sénonienne (C3c-C4) ;

- à l'ouest, la craie (C4) est recouverte par les limons des plateaux (Lp) d'épaisseur variable ;
- au centre-est, la craie est recouverte de bas en haut par l'Argile de Louvil (e2a) puis les Limons des plateaux (Lp) ;
- à l'est, la craie est recouverte de bas en haut par l'argile de Louvil (e2a), les sables d'Ostricourt (e2b) puis les Limons des plateaux (Lp) ;
- au nord, au sud et à l'est dans les vallées de l'Escrebieux et de la Scarpe, les alluvions modernes (Fz) recouvrent les précédents profils. Leur épaisseur peut atteindre 5,0 m dans la vallée de l'Escrebieux (au nord du secteur d'études) et 12,0 m dans la vallée de la Scarpe (au sud du secteur d'études) ;
- localement, la craie (C4) peut être directement présente sous la terre végétale. La localisation de ces formations est présentée sur la Figure 42.

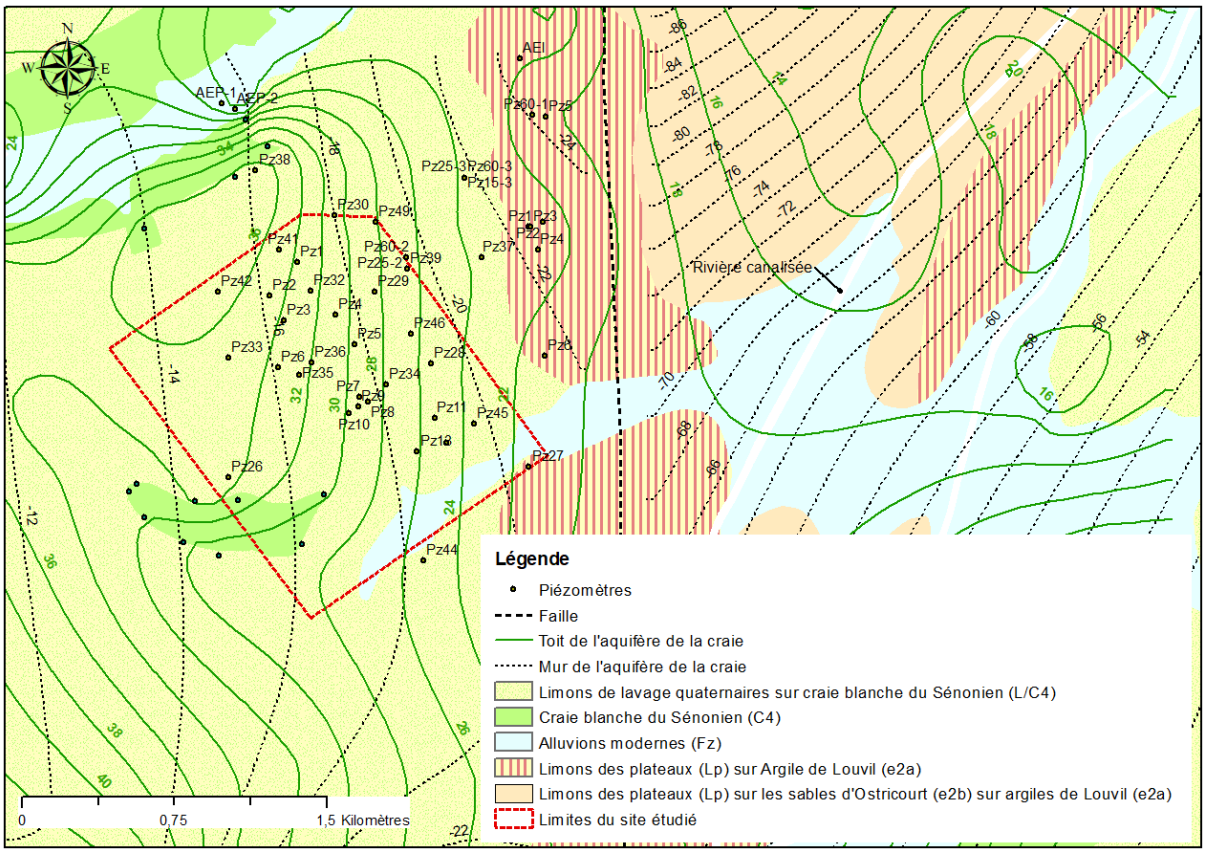


Figure 42 : Formations géologiques présentes au droit de la zone étudiée (source des données de cartographie: Lexman, 2016)

Au niveau régional, plusieurs nappes d'eau souterraine peuvent être distinguées sur la zone d'étude, du haut vers le bas : la nappe des sables d'Ostricourt, la nappe des alluvions, et la nappe de la craie située dans les assises du crétacé supérieur (Sénonien). Au niveau de la zone d'étude, il n'existe pas de nappe souterraine dans les limons car ceux-ci reposent sur des formations perméables. Ainsi, la première nappe rencontrée au droit du site est la nappe de la craie. Dans le secteur d'étude, la nappe de la craie est libre et donc vulnérable aux pollutions.

5.2.5. Caractéristiques hydrodynamiques de la nappe de la craie au droit de la zone d'étude

L'estimation des paramètres hydrodynamiques de la craie est issue des résultats d'un essai de pompage réalisé le 3 avril 2003 (Tableau 10) (Haskoning France SARL, 2008) et confirmés par les essais de pompages réalisés dans le cadre de la présente thèse par la société Golder.

Tableau 10 : Caractéristiques hydrodynamique de la nappe de la craie (Haskoning France SARL, 2008)

Paramètre	**Secteur d'études**
Transmissivité (m^2/s)	$3,5.10^{-3} – 1,0.10^{-2}$
Conductivité hydraulique (m/s)	$4,26.10^{-5}$ - $2,5.10^{-4}$
Emmagasinement (%)	0,08 – 1,00

5.2.6. Historique de la zone d'étude

5.2.6.1. Historique de l'UGB

Des études réalisées par des bureaux d'études ont permis d'identifier des zones susceptibles de renfermer des pollutions au regard des activités menées au droit de l'usine depuis 1970 (ATE-GEOCLEAN, 2001 ; Fondasol, 2004). En aout 2018, une visite de site réalisée par Golder (Golder Associates sarl, 2018) a permis d'identifier 2 zones sources supplémentaires. La Figure 43 présente l'ensemble des zones à risques du site de l'UGB.

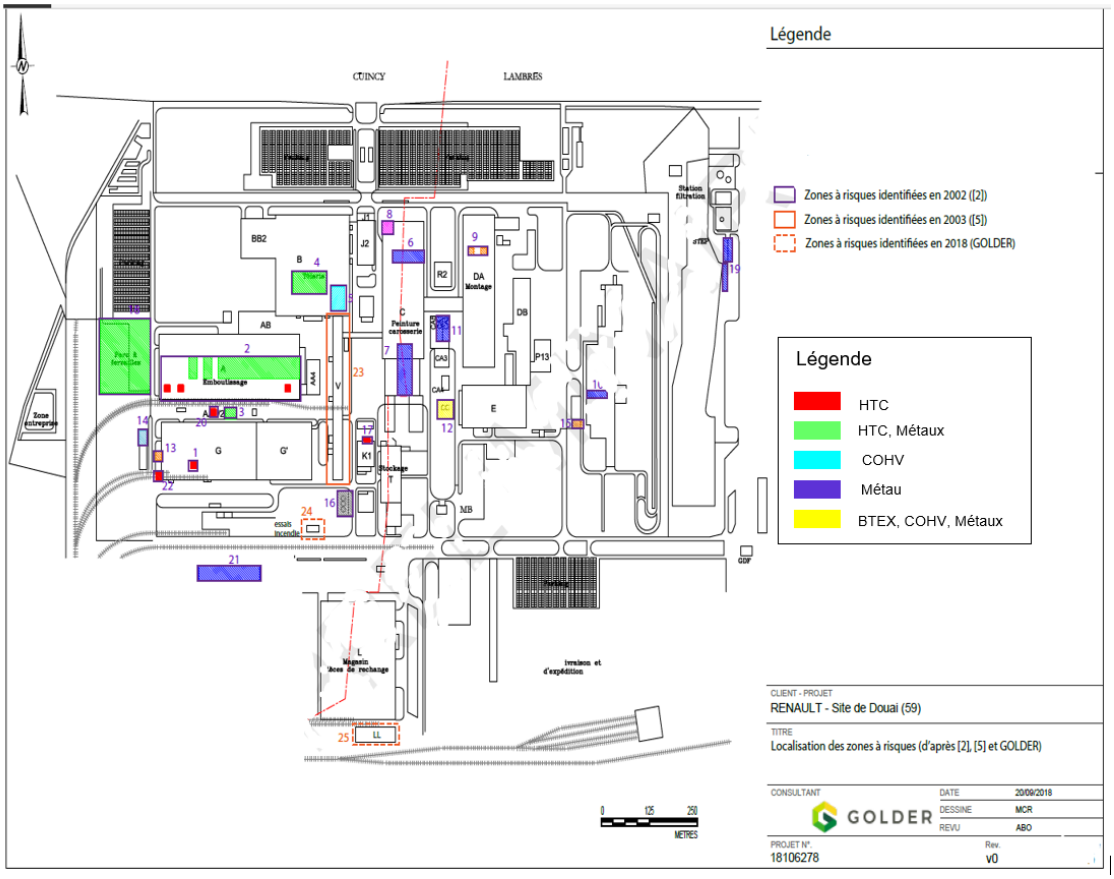


Figure 43 : Zones à risque identifées sur le site de l'UGB entre 2002 et 2018

5.2.6.2. Activités antérieures et historique des sites Prémines et Sénéchal

Le site de Prémines occupe 7 830 m^2 et a été exploité de janvier 1964 à 1984. C'est une ancienne carrière d'argile utilisée par l'ancienne société Prémines pour le stockage de déchets essentiellement issus de la fabrication de papiers abrasifs (TAUW Environnement SAS, 1998) Les déchets sont constitués de « papiers de verre » et de résines diverses (phénoliques, urée-formol, glycérophtalique) plus ou moins polymérisées. En 1985, les déchets déposés ont été recouverts de gravats. Le site est référencé sur BASIAS (sous le numéro 59.0059, BASOL 1996 et 00272X9001 EPF/BDFI 1997). Il est considéré comme site orphelin et pris en charge par l'ADEME.

5.2.7. Caractérisation des écoulements

5.2.7.1. Sens des écoulements et variations saisonnières

Sur l'ensemble des piézomètres concernés par la première campagne, du 3 au 7 juin 2019, le niveau piézométrique varie entre +24,46 m NGF et +21,97 m NGF, avec un sens des écoulements orienté du sud-ouest vers le nord-est (Figure 44). Le gradient hydraulique est d'environ 1,2‰ entre l'amont et l'aval de la zone d'étude.

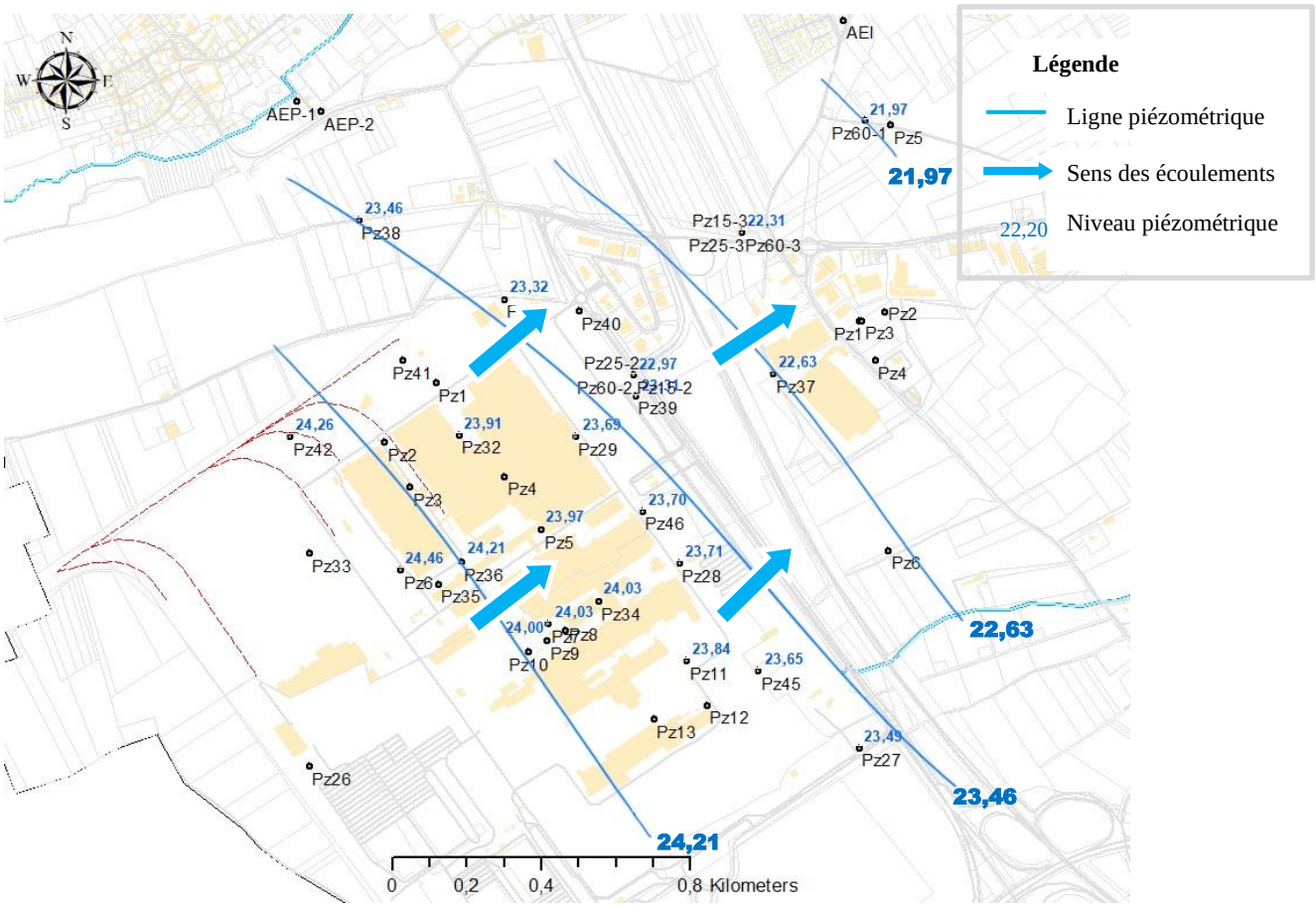


Figure 44 : Carte piézométrique tracée avec quelques isopièzes, sur la base des mesures piézométriques de la campagne du 3 au 7 juin 2019

Le sens des écoulements sud-ouest, nord-est est cohérent avec les résultats de la deuxième campagne, réalisée en février 2020.

Une troisième campagne de mesure piézométrique synchrone a été effectuée le 10 mars 2020. Ces données montrent que le niveau de la nappe de la craie était plus haut qu'au 17 février. La montée du niveau piézométrique entre le 17 février et le 10 mars varie de 1 m à 50 cm de l'amont de la zone d'étude vers l'aval (Figure 45).

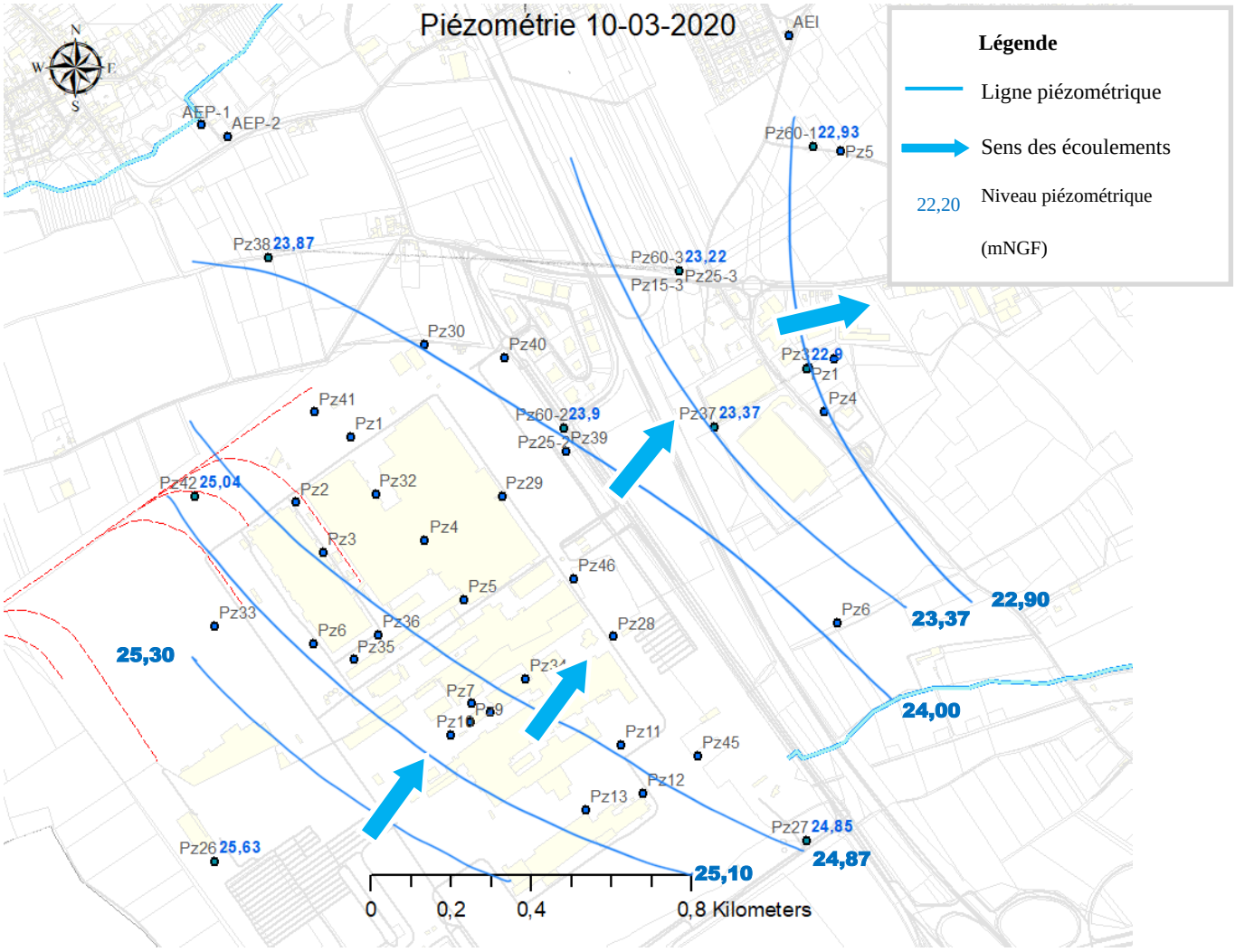


Figure 45 : Carte piézométrique tracée avec quelques isopièzes, sur la base des mesures piézométriques synchrones de la campagne du 10 mars 2020

5.2.7.2. Conclusions sur les écoulements au droit de la zone d'étude

L'ensemble des cartes piézométriques montre que les écoulements dans la zone d'étude sont complexes avec comme paramètres d'influence les précipitations saisonnières et les débits de pompages des captages. Le sens global des écoulements reste cependant le même sur toutes les campagnes et cohérents avec les données historiques du suivi semestriel réglementaire de la qualité des eaux souterraines.

5.2.8. Caractérisation géochimique de la nappe de craie

5.2.8.1. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont la conductivité électrique, la température, le taux d'oxygène dissous, le potentiel redox et le pH.

La conductivité électrique est hétérogène spatialement. Elle est comprise entre 343 µS cm^{-1} (Pz6 en amont hydraulique des bâtiments) et 1 487 µS cm^{-1} (Pz28 aval hydraulique des bâtiments). On distingue globalement deux zones de conductivités électriques :

- Une première zone s'étalant du nord-ouest du site de l'UGB jusqu'à Pz60-1 (pointillé vert, Figure 46), caractérisée par une conductivité électrique inférieure à 600 µS cm^{-1} ;
- Une seconde zone couvrant le centre, le centre-est et le sud-est du site ainsi que le périmètre entre le site et la parcelle Prémines (pointillé orange, Figure 46), caractérisée par une conductivité électrique relativement élevée (supérieure 700 µS cm^{-1}). La zone à forte conductivité électrique couvre les piézomètres présentant les concentrations en COHV les plus élevées et une teneur en chlorures élevée.

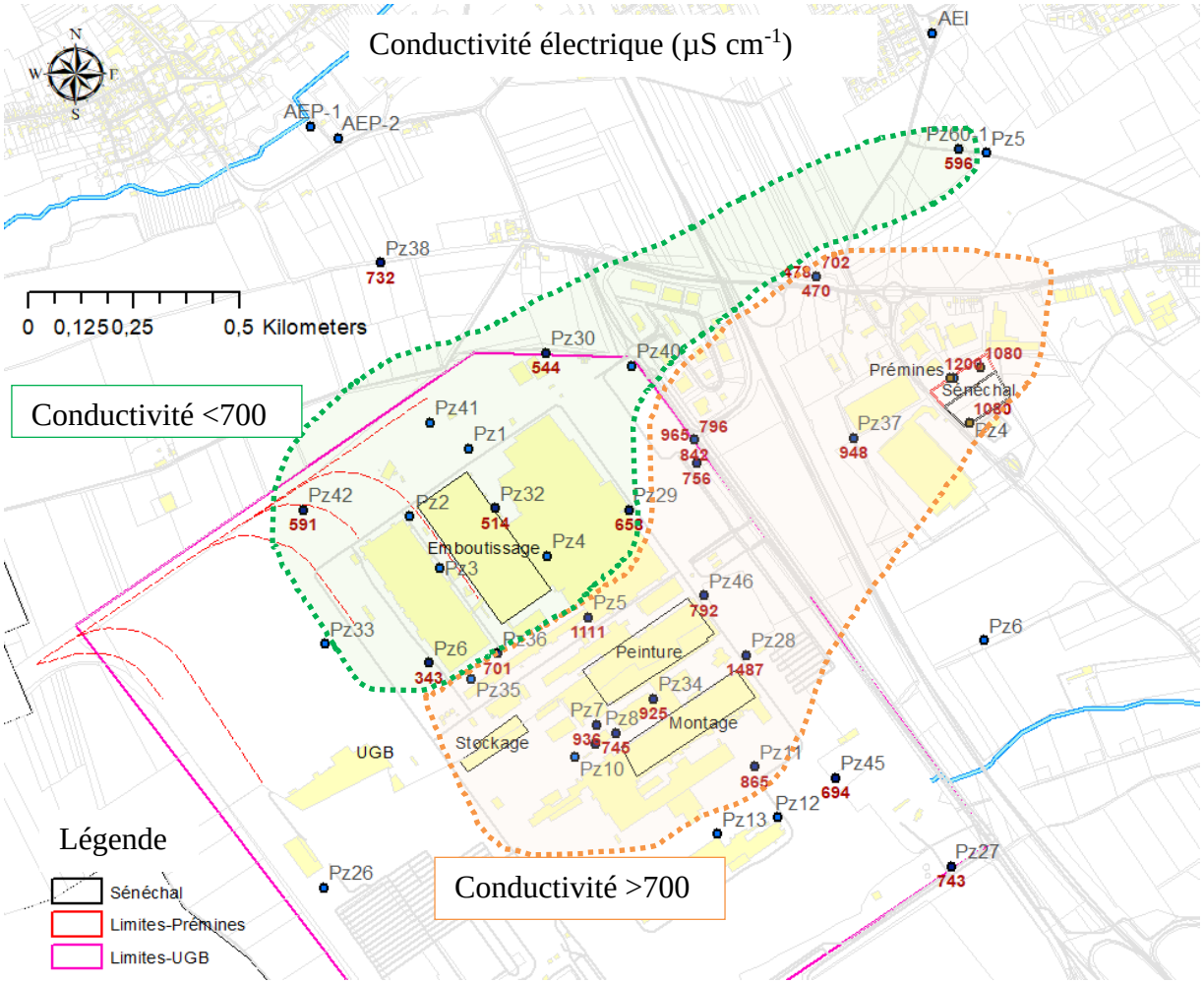


Figure 46 : Répartition spatiale de la conductivité électrique.

La température des eaux souterraines lors des échantillonnages est comprise entre 11,46 °C et 15,64 °C (Figure 47). Ces données de températures dépendent néanmoins du débit de pompage et de la longueur de tuyau posé en surface, ce qui rend leur interprétation délicate.

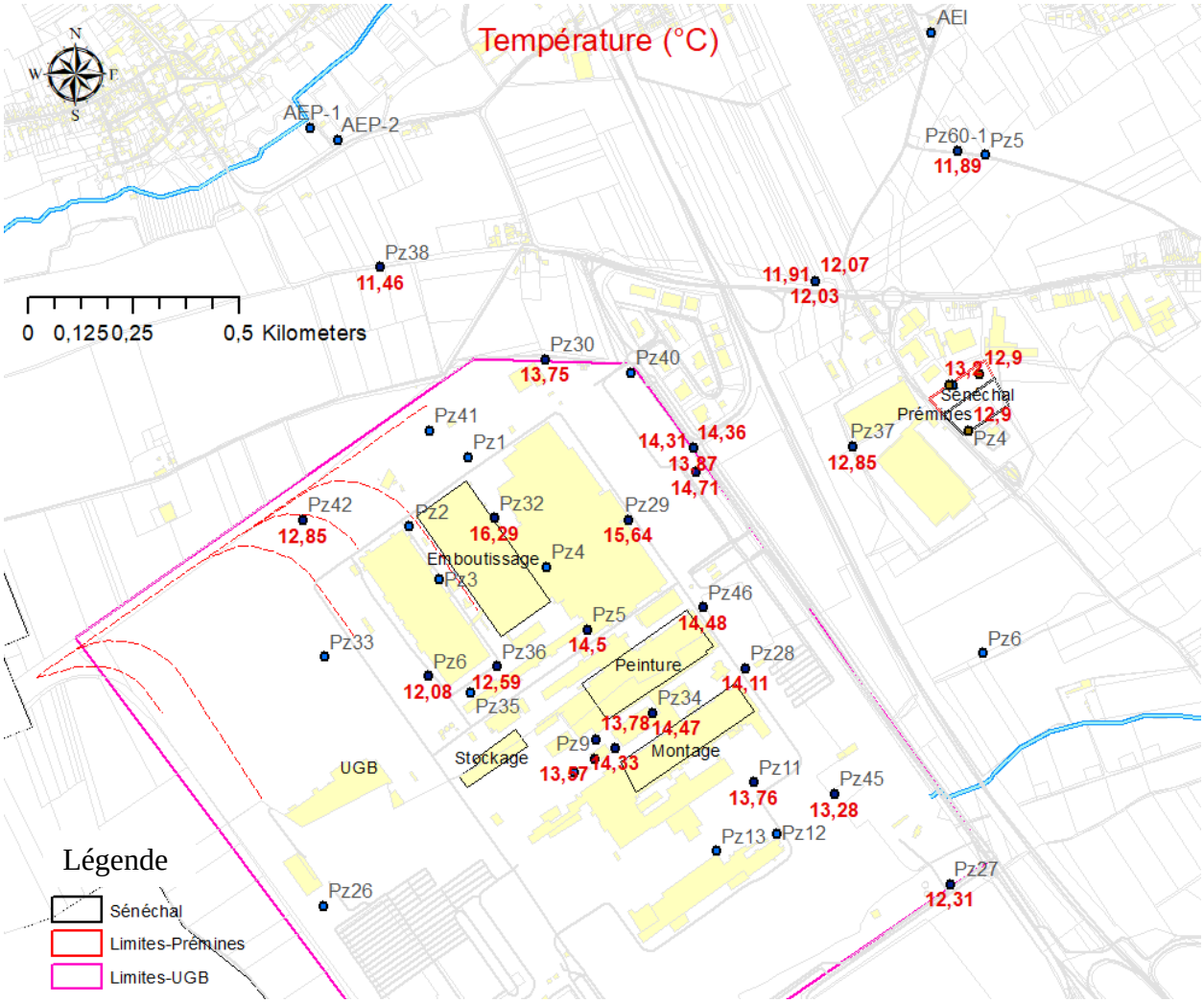


Figure 47 : Répartition spatiale de la température des eaux souterraines

Les teneurs en oxygène dissous varient de 3,1 mg L^{-1} (Pz34) à 10,6 mg L^{-1} (Pz38), à l'exception des eaux au droit des ouvrages Pz9, Pz8 et Pz27 qui sont peu oxygénées avec des concentrations de 1,14, 1,07 et 1,68 mg L^{-1}, respectivement (Figure 48).

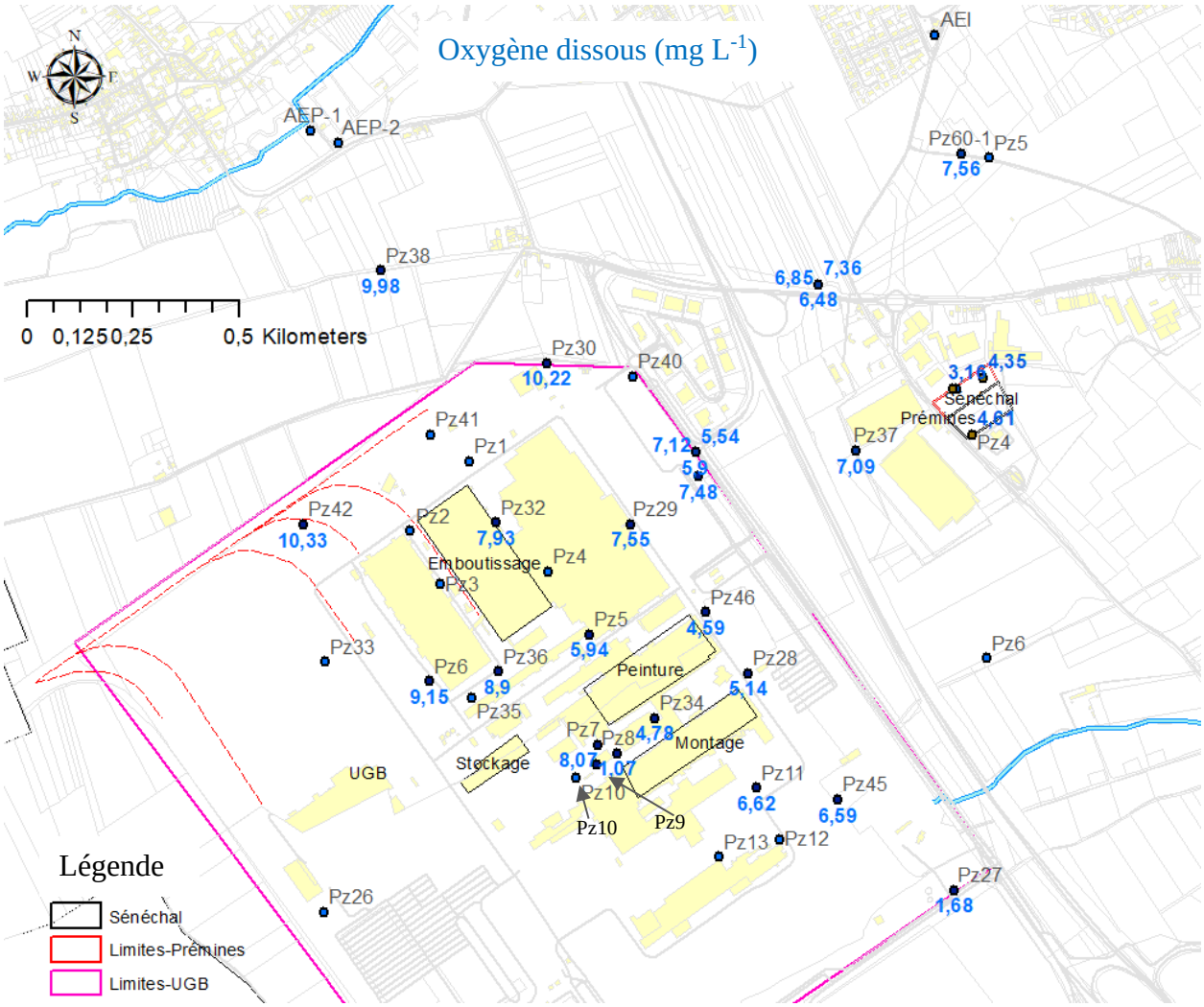


Figure 48 : Répartition spatiale de l'oxygène dissous

Le potentiel d'oxydo-réduction varie entre 110 et 140 mV sur l'ensemble des piézomètres échantillonnés, excepté le piézomètre Pz9 où la valeur est proche de zéro (3,3 mV) (Figure 49).

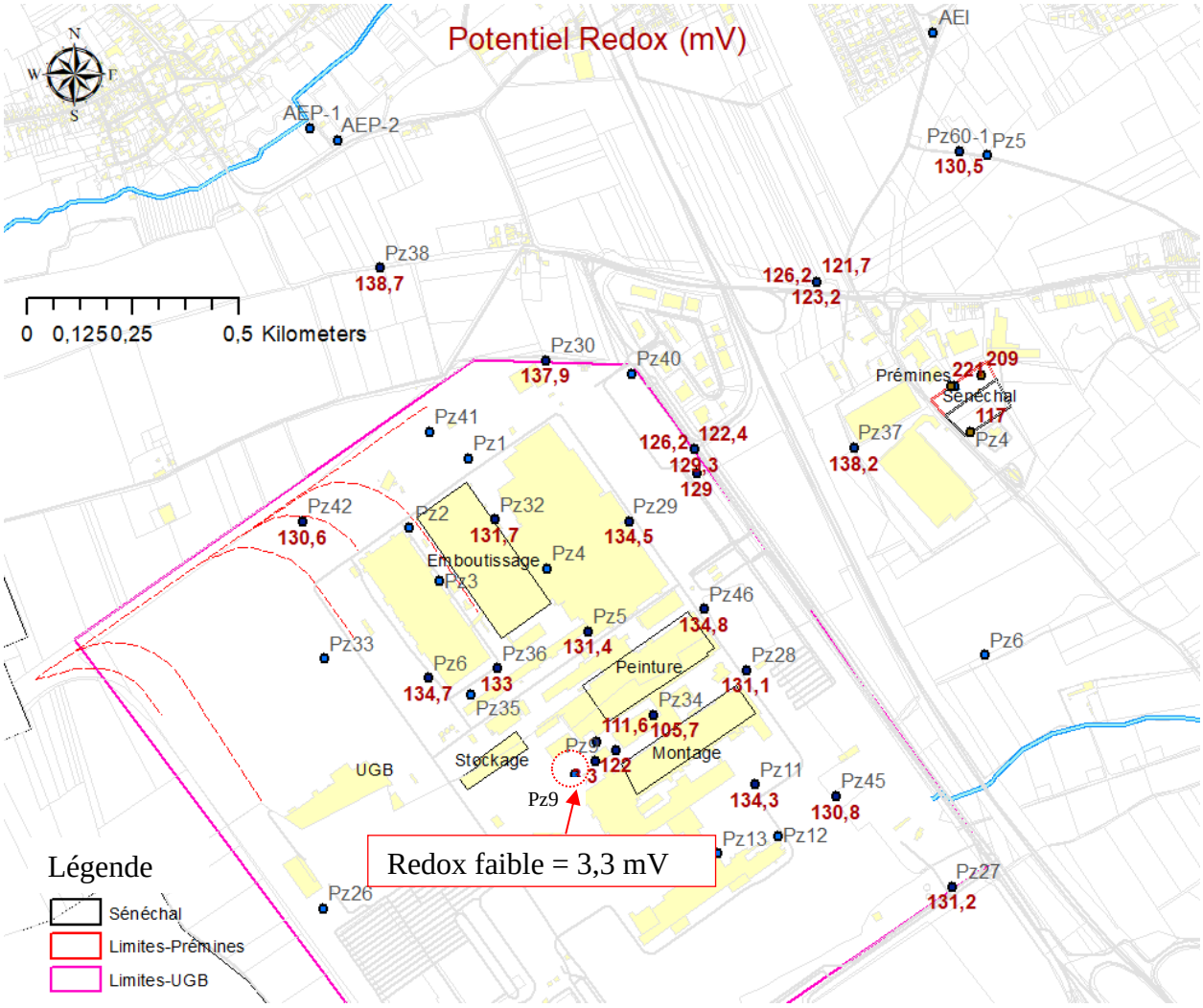


Figure 49 : Répartition spatiale du potentiel d'oxydo-réduction

Le pH sur toute la zone d'étude est assez identique et plutôt neutre (compris entre 6,7 et 7,7) (Figure 50).

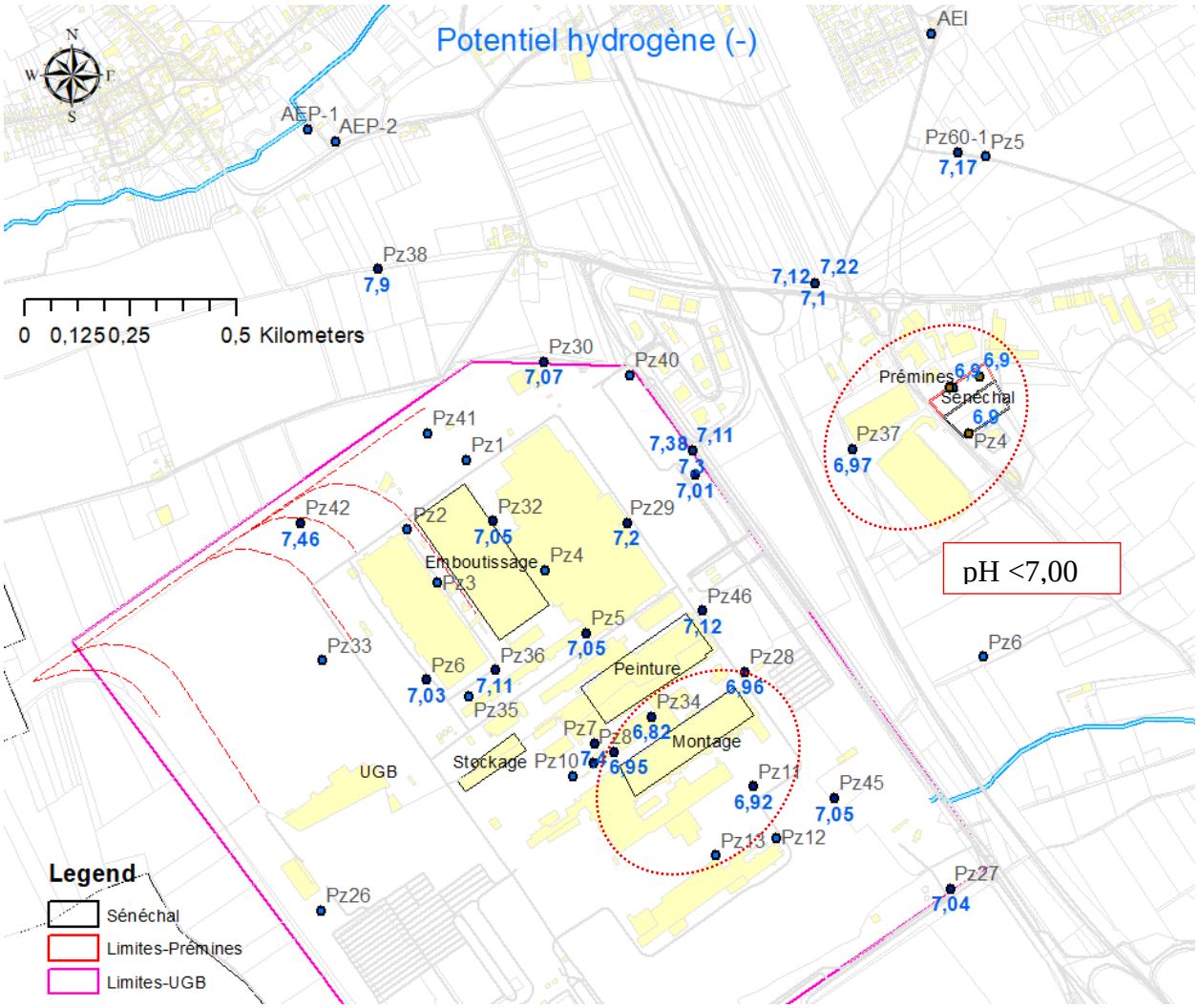


Figure 50 : Répartition spatiale du pH des eaux souterraines dans la zone d'étude. La zone mise en évidence en pointillé rouge est caractérisée par un pH inférieur à 7,0.

5.2.8.2. Quantification des ions majeurs

- Balance ionique

L'erreur sur la balance ionique en valeur absolue est inférieure ou égale à 5%.

- Faciès des eaux

Le diagramme de Piper permet de représenter graphiquement la composition chimique d'une eau. La position relative d'un résultat analytique sur chacun des deux triangles inférieurs (cations à gauche, anions à droite) permet de déterminer leur dominance ionique. L'intersection, dans le losange supérieur, des deux lignes issues des points représentés sur chaque triangle permet d'obtenir le faciès chimique des eaux.

Comme l'indique la Figure 33, le facies de l'ensemble des eaux est essentiellement carbonaté calcique.

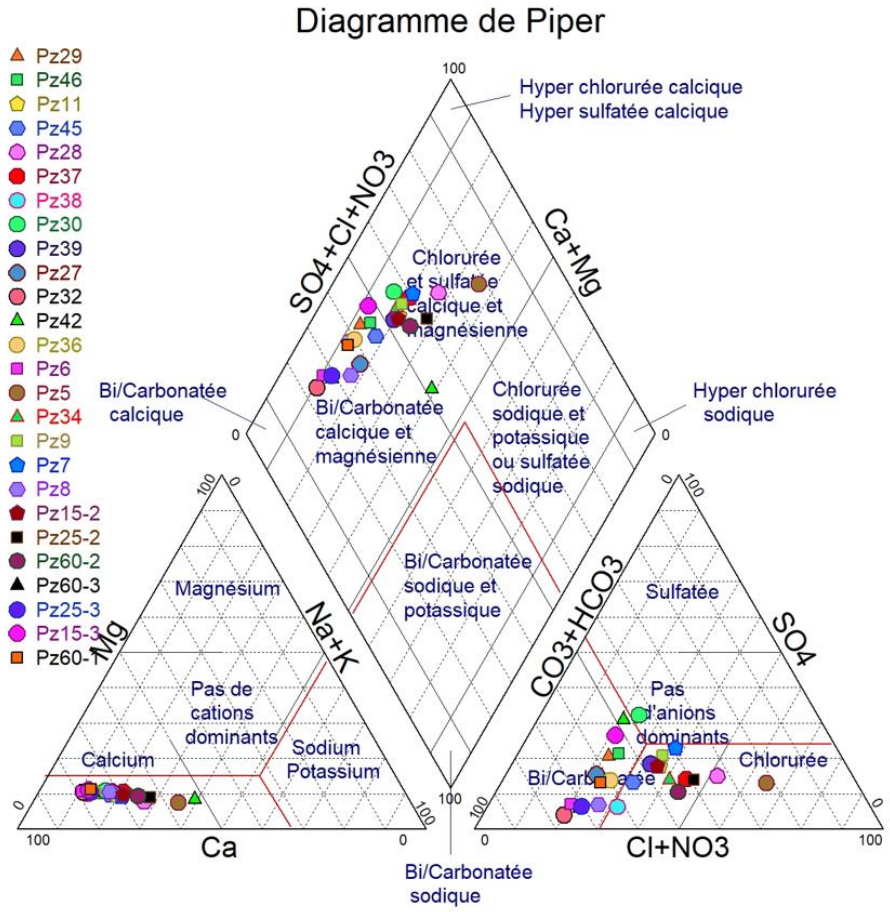


Figure 51 : Diagramme de Piper regroupant les quantifications d'ions majeurs de la campagne n°1 (3 au 7 juin janvier 2019). Le triangle de gauche représente les cations, celui de droite représente les anions, tandis que le losange représente la totalité des ions

Le diagramme de Stiff met facilement en évidence, deux zones en fonction de la teneur en chlorure. La zone mise en évidence par les pointillés rouge comporte une teneur en chlore plus élevée que la zone en pointillés gris (Figure 52). Ces zones sont similaires à celles observées pour la conductivité électrique. Par ailleurs, l'ensemble des données de géochimie est cohérent avec les zones sources de pollution de l'UGB et la direction des écoulements.

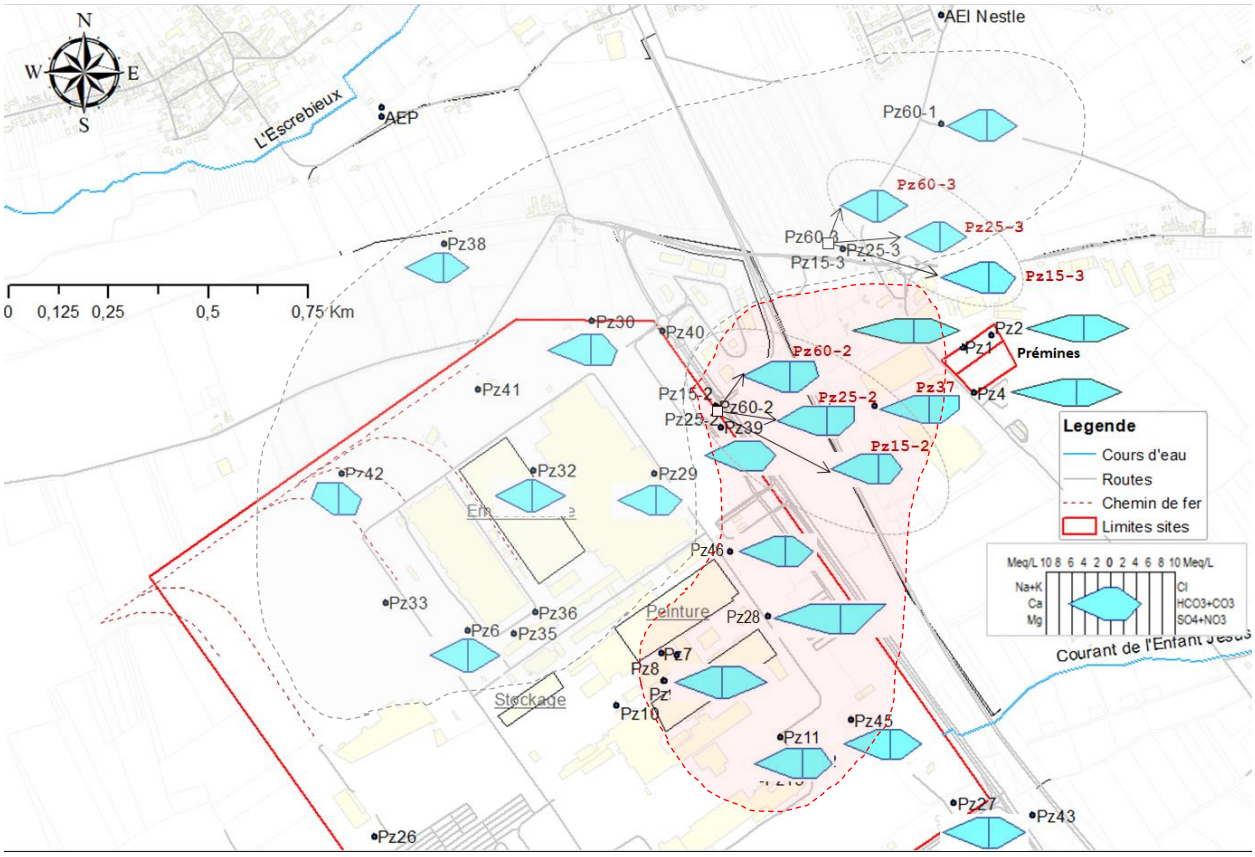


Figure 52 : Répartition spatiale du faciès chimique des eaux (diagramme de Stiff)

- Indice de saturation par rapport à la calcite

Les valeurs d'indice de saturation sont proches de zéro, indiquant des eaux globalement en équilibre avec la calcite.

5.2.9. Caractérisation spatiale et verticale de la pollution en COHV

5.2.9.1. Caractérisation spatiale

- Campagne N°1 du 3 au 7 juin 2019

Les résultats de quantification des COHV sur les 26 échantillons de la campagne de 3 au 7 juin 2019 ont permis d'établir la cartographie spatiale des COHV de la Figure 53 ci-dessous.

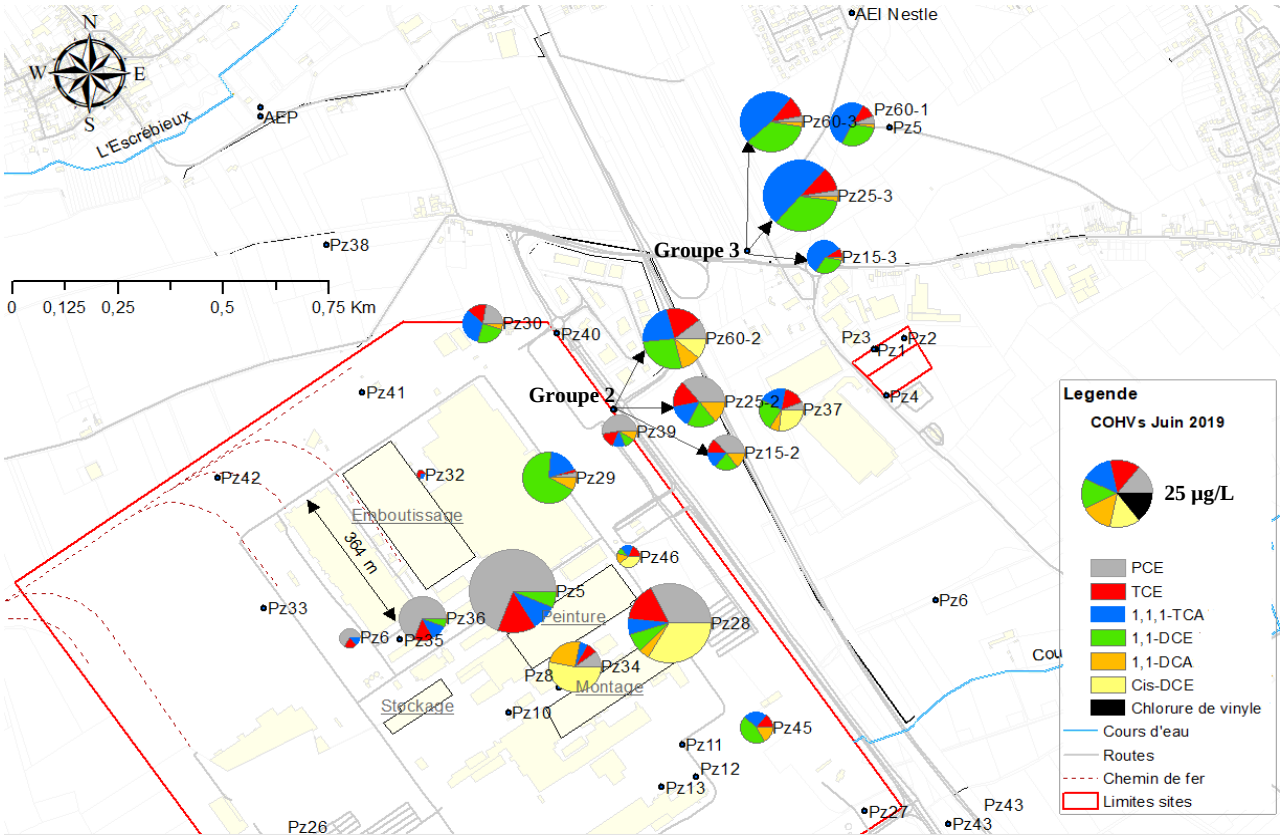


Figure 53 : Répartition spatiale des concentrations en COHV sur la campagne du 3 au 7 juin 2019

On constate que les piézomètres Pz26, Pz42 en amont et amont-latéral du site ne sont pas contaminés. Il en est de même pour les piézomètres Pz27, Pz38 en latéral hydraulique. A l'exception de Pz28 et Pz5 (à l'intérieur du site UGB), les concentrations en chloroéthènes dans le reste des piézomètres du site de l'UGB sont inférieures aux limites règlementaires (10 µg L^{-1} pour la somme PCE+TCE) sur cette première campagne de la thèse.

Si on regarde les diagrammes en secteurs des COHV en Figure 53, on trouve qu'au droit Pz60-1 et des piézomètres du Groupe 3, il y a une prédominance en 1,1,1-TCA et 1,1-DCE. Sur le Groupe 2, les concentrations en 1,1,1-TCA et 1,1-DCE sont 50% plus faibles que dans le Groupe 3. En outre, on y quantifie aussi du 1,1-DCA, du PCE, du TCE et du Cis-DCE à peu près dans les mêmes proportions.

- Campagne N°2 des 4 et 5 février 2020

Les résultats de quantification des COHV sur les 7 échantillons de la campagne de février 2020 ont permis d'établir une cartographie spatiale des COHV de la Figure 54 ci-dessous.

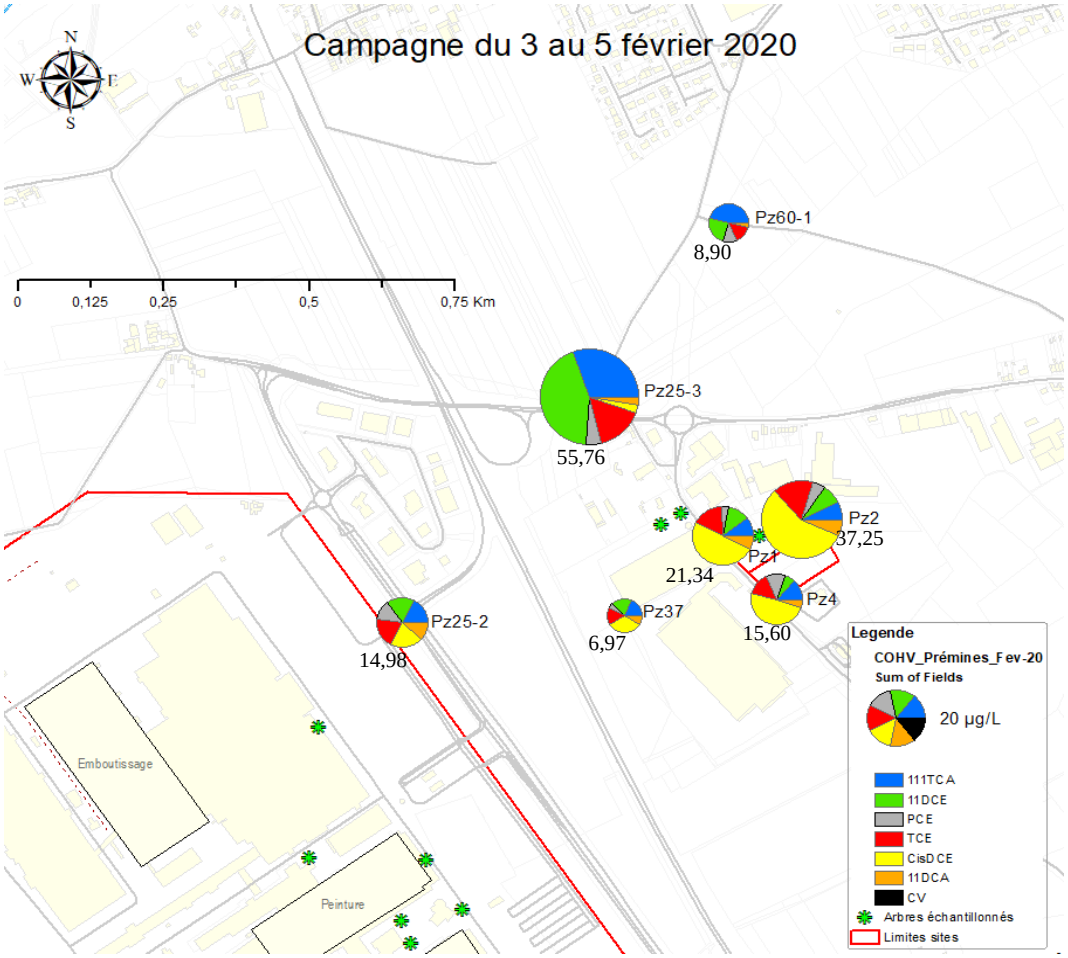


Figure 54 : Répartition spatiale des concentrations en COHV en µg L^{-1} sur la campagne de février 2020

On observe qu'au droit de la parcelle Prémines (Pz1, Pz2) et de la parcelle Sénéchal (Pz4), les concentrations sont dominées par du Cis-DCE et du TCE. Les eaux les plus concentrées en composés chlorés sont celles de Pz2, tandis que les eaux les moins concentrées sont celles de Pz37 situé en amont des parcelles Prémines et Sénéchal. De la première et la deuxième campagne, on observe que la somme des concentrations en COHV au droit de Pz25-3 à presque doublée, avec une concentration en 1,1-DCE plus importante lors de la deuxième campagne.

- Campagne N°3 du 6 au 10 juillet 2020

La Figure 55 montre la distribution spatiale des concentrations en COHV dans la zone d'étude sur l'ensemble des piézomètres échantillonnés lors de la campagne de prélèvements globaux du 6 au 10 juillet 2020. On constate, comme lors des dernières campagnes, que les eaux de la nappe de la craie au droit des piézomètres Pz26, Pz42, Pz27 et Pz38 en amont et latéral hydraulique sont globalement soit non contaminées, soit le sont mais à des concentrations inferieures aux limites de quantification (Figure 55).

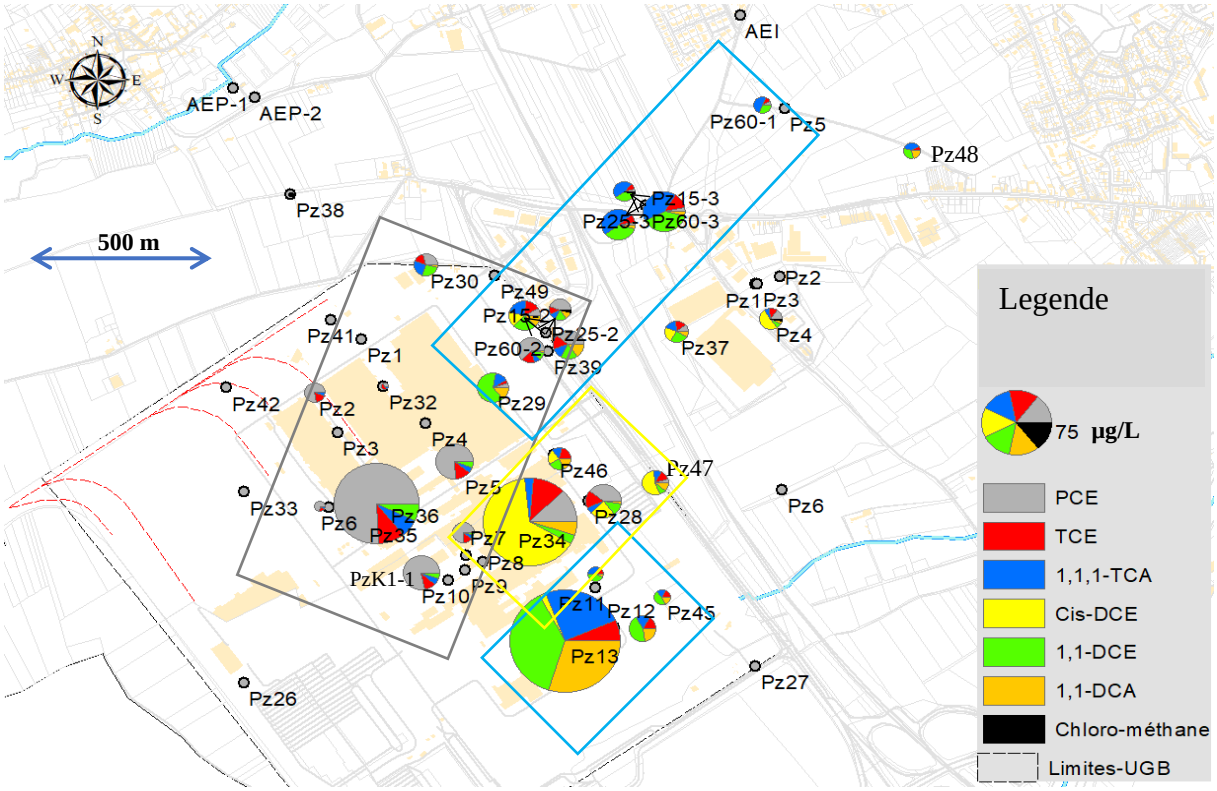


Figure 55 : Répartition spatiale des COHV lors de la campagne du 6 au 10 juillet 2020. Les rectangles aux contours en couleur désignent les zones de prédominance des différents composés conformément au code couleur de la légende

A l'intérieur du site UGB, les concentrations les plus importantes ont été quantifiées sur trois piézomètres : Pz36bis, Pz34ter et Pz13 ; les composés quantifiés sont essentiellement des chloroéthènes et chloroéthanes avec des concentrations maximales de 90 µg L^{-1}. Sur les autres piézomètres du site, les mêmes composés sont quantifiés mais restent à des concentrations inférieures à 20 µg L^{-1}.

On observe qu'au droit de la partie centrale du site (où sont implantés Pz2, 5, 7, 36bis, K1-1), la nappe est caractérisée par une prédominance en PCE à près de 75% du total. Le quart « nord-est » est quant à lui marqué par la prédominance en cis-DCE qui proviendrait de la dégradation du PCE du secteur ouest.

Dans la partie sud-est du site de l'UGB (Pz45) ainsi qu'au droit des groupes de piézomètres 2 et 3 à l'extérieur du site, on note une prédominance en chloroéthanes et secondairement en TCE sans qu'un lien entre les deux zones soit visible. Toutes ces observations sont en accord avec les résultats des campagnes précédentes.

- Composés aromatiques

Seuls les piézomètres Pz8, Pz9 et Pz34 (qui sont géographiquement très proches les uns des autres) présentent des concentrations en BTEX supérieures aux limites de quantification. À l'extérieur du site, des traces d'éthylbenzène et de xylènes (m, p) sont retrouvées sur le Groupe 2 à 15 et 25 m de profondeurs mais à des concentrations inférieures aux limites de quantification. En revanche, sur le Groupe 3, seules des traces de xylènes (m, p) inférieures aux limites de quantification sont retrouvées.

En milieu oxydant, la biodégradation conduit à des temps de demi-vie des BTEX plus courts (El-Naas et al., 2014), ce qui expliquerait leur absence dans les eaux souterraines en aval du site.

5.2.9.2. Investigation de la distribution verticale des COHV par des prélèvements ciblés

Les résultats d'analyses des COHV de la campagne de prélèvement ciblé ont été représentés en fonction de la profondeur en mNGF dans les figures suivantes afin de permettre une comparaison entre les différents piézomètres et les profondeurs.

La Figure 56 ci-dessous montre la répartition verticale des COHV sur Pz47 et Pz49 situés en bordure aval du site. Au droit de Pz47, on observe une prédominance en Cis-DCE avec une concentration maximale de 11 µg L^{-1} vers 10 mNGF. Les concentrations diminuent ensuite avec la profondeur pour ne donner que 6 µg L^{-1} au fond du piézomètre (–25 mNGF). Les concentrations des autres COHV sont faibles et assez homogènes sur toute la profondeur. En contraste, au droit de Pz49, ce sont les chloroéthanes qui prédominent et les concentrations sont globalement constantes sur toute la profondeur du piézomètre.

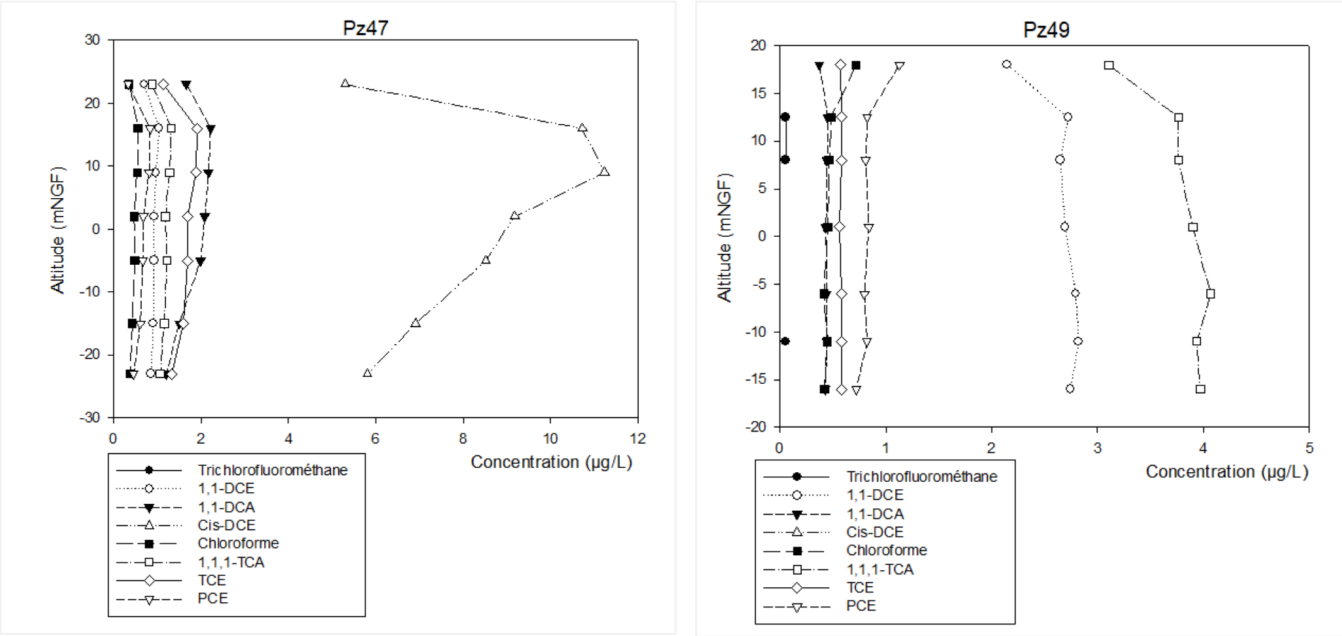


Figure 56 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz47 et Pz49 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020)

La Figure 57 montre la répartition verticale des COHV au droit de Pz60-2 et Pz60-3. Au droit de Pz60-2, les concentrations sont comprise entre 0,2 et 4 µg L^{-1} et sont assez constantes pour chaque composé. Au droit de Pz60-3, les concentrations en chloroéthanes sont comprises entre 0,2 et 9 µg L^{-1} ; soit environ deux fois plus élevées que sur Pz60-2, en amont.

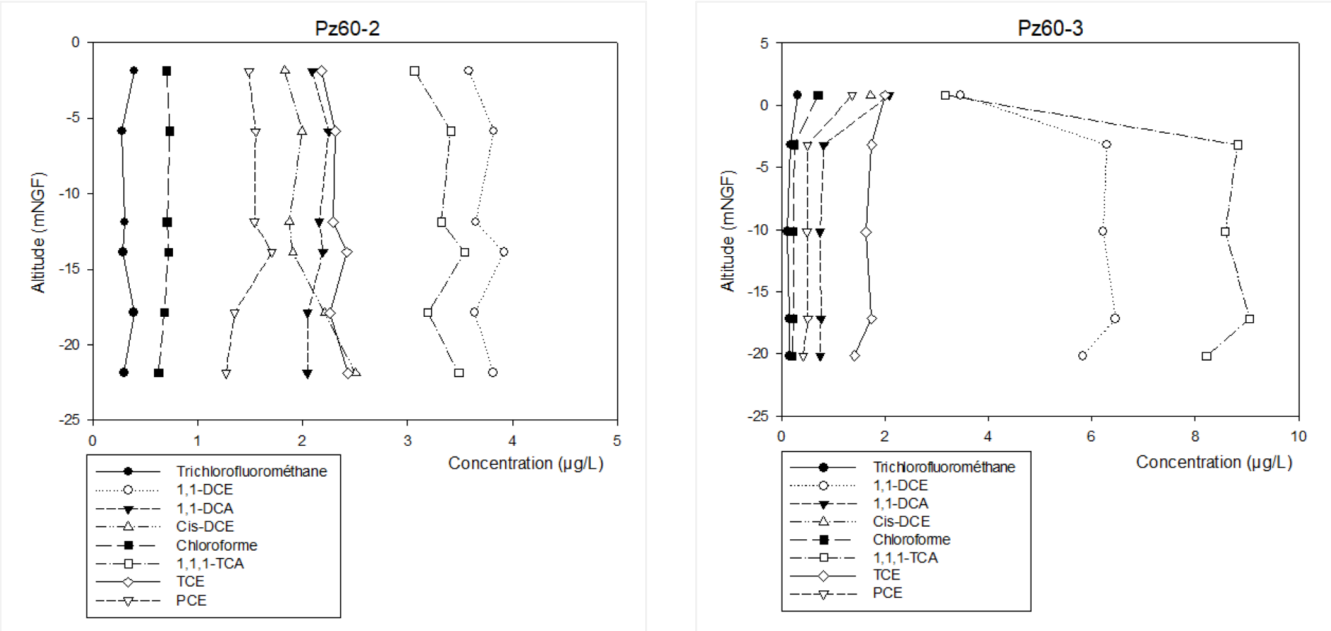


Figure 57 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz60-2 et Pz60-3 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020)

La Figure 58 montre la répartition verticale des COHV au droit Pz60-1 et Pz48, situés le plus en aval du site et à proximité du forage AEI cible. On observe qu'au droit de Pz60-1, les composés prédominants sont le 1,1,1-TCA et le 1,1-DCE. Les concentrations, pour chaque composé pris individuellement, sont inférieures à 4 µg L^{-1} avec la concentration maximale mesurée vers 8 mNGF. Au droit de Pz48, les concentrations sont encore plus faibles (inférieures à 2 µg L^{-1}).

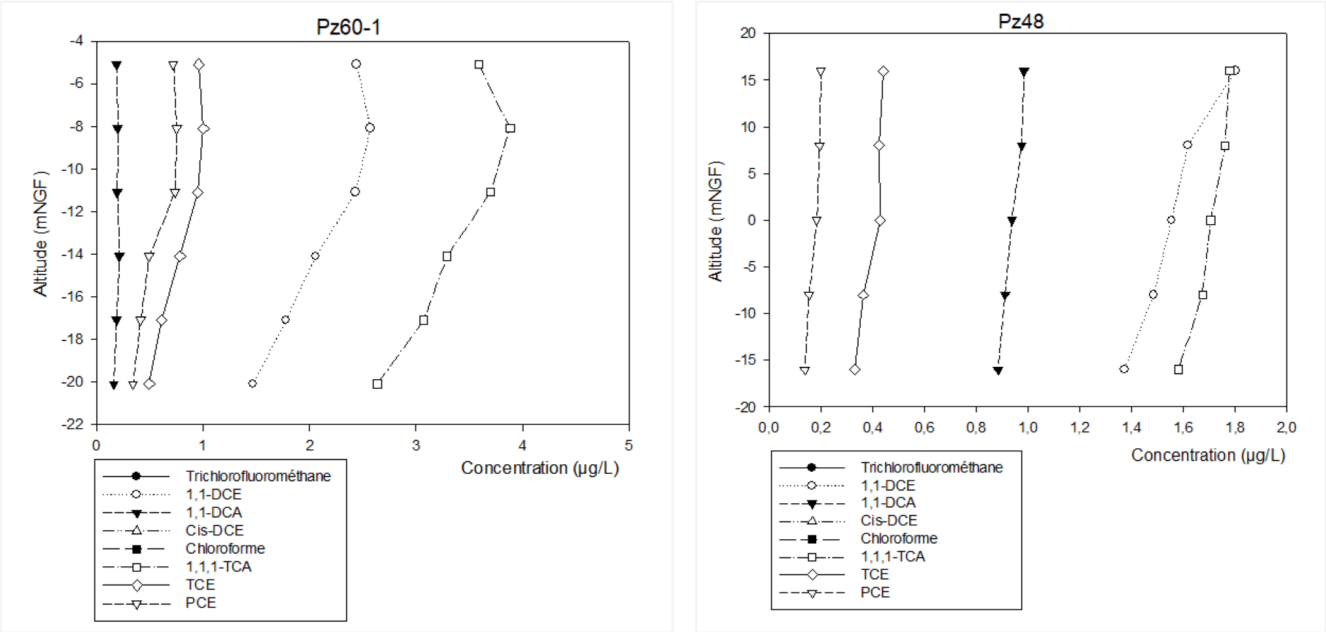


Figure 58 : Répartition verticale des COHV sur le piézomètre Pz60-1 et Pz48 (Campagne de prélèvement ciblé du 13 au 16 juillet 2020)

5.2.10. Résultats des analyses des ratios isotopiques du carbone et du chlore des COHV

Les résultats des mesures des ratios isotopiques du carbone des COHV pour les échantillons recueillis sur le site UGB et le réseau Prémines sont cartographiés sur la Figure 59.

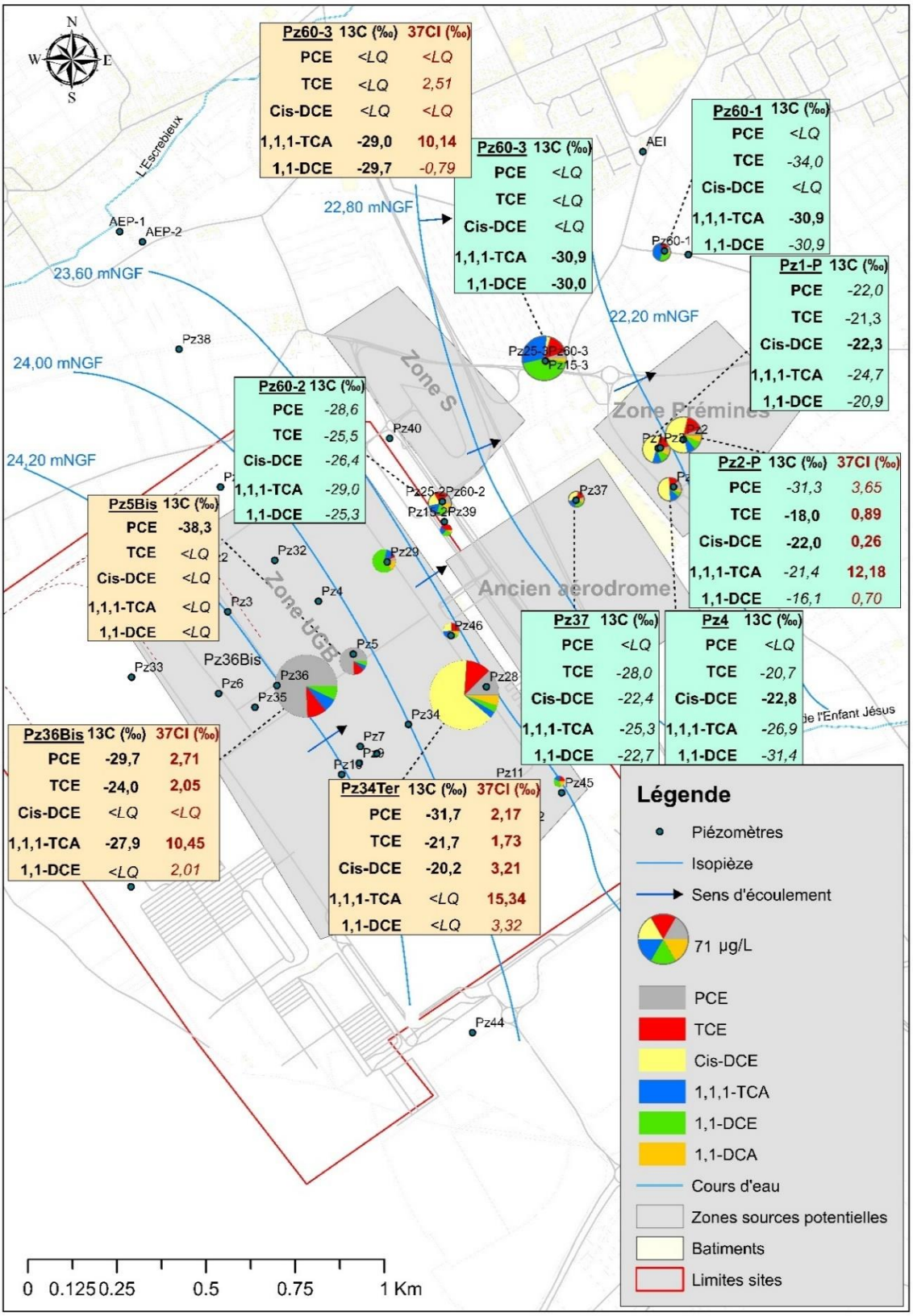


Figure 59 : Résultats des ratios isotopiques du carbone et du chlore des eaux prélevées lors de la campagne de février 2020 (fond vert) en en juillet 2020 (fond orange). L'erreur standard est comprise entre **0,5 ‰** pour les valeurs en **gras** et 2% pour les autres valeurs.

Pour la campagne de juillet 2020, les analyses des ratios isotopiques de carbone ont été réalisées sur les échantillons les plus concentrés (valeurs en fond orange). On observe que le $\delta^{13}C$ du Cis-DCE au droit de Pz34-ter est de –20,2±1,0‰ ; cette valeur est légèrement plus positive que celle déterminée au droit du site de Prémines (–22 ‰). Pour le PCE au droit de Pz36-bis, le $\delta^{13}C$ est beaucoup plus négatif (–29,7±1,0 ‰) avec une intensité de pic relativement élevée, ce qui garantit l'incertitude de 1 ‰. Si l'on s'autorise à interpréter les résultats de $\delta^{13}C$ avec une incertitude de plus de 1‰, on constate que le PCE au droit de Pz34-ter a la même valeur que celui de Pz2 au droit de Prémines (–31,7 et –31,3 ‰ respectivement sur Pz34-ter et Pz2-Prémines). De même pour le TCE, on constate que le $\delta^{13}C$ au droit de Pz34-ter est le même au droit de Pz1-Prémines (–21,7 ‰ et –21,3 ‰ respectivement sur Pz34-ter et Pz1-Prémines).

La valeur de $\delta^{13}C$ pour le 1,1,1-TCA au droit de Pz36-bis est la même que celle au droit de Pz60-2, dans la limite des incertitudes près (≈–28 ‰). Cette valeur est cependant légèrement plus positive que celle au droit de Pz60-3 (–30,9 ‰). En principe, si le 1,1,1-TCA au droit de Pz60-3 provenait uniquement du site de l'UGB (en transitant par Pz36-bis et Pz60-2), on devrait avoir les mêmes valeurs de $\delta^{13}C$ ou au mieux, des valeurs plus positives en aval du fait de l'enrichissement lié à la dégradation.

Nous faisons remarquer que les valeurs $\delta^{37}Cl$ du 1,1,1-TCA que nous avons déterminées apparaissent un peu plus élevées que la gamme de valeurs généralement rencontrées dans les eaux souterraines (entre +2,4 et +7,6‰ selon Palau et al., (2016)).

5.2.11. Modélisation de l'évolution des concentrations, des ratios isotopiques du carbone et du chlore induite par l'hydrolyse du TCA

Dans cette section, nous utilisons les données de concentrations et des ratios isotopiques du carbone pour modéliser l'hydrolyse du 1,1,1-TCA en 1,1-DCE. Cette modélisation se base sur la connaissance du facteur d'enrichissement isotopique du 1,1,1-TCA dans la littérature scientifique.

Dans un premier temps nous présenterons la théorie, les hypothèses et les données d'entrée du modèle. Ensuite nous présenterons et discuterons les résultats obtenus par le modèle en relation avec les données mesurées sur le site.

5.2.11.1. Théorie

Au cours de nombreuses réactions chimiques, les molécules plus riches en isotopes légers (par exemple ^{1}H, ^{12}C, ou ^{35}Cl) ont tendance à réagir plus vites. Par conséquent, la fraction non encore réagie va s'enrichir progressivement en isotopes lourds au fur et à mesure que la réaction avance. Le changement du ratio isotopique est appelé le fractionnement isotopique. Il est conventionnellement noté α et exprimé dans le cas des isotopes stables du carbone par l'équation (14) ci-dessous :

$$\alpha = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{t=0}}{(^{13}C/^{12}C)_{t>0}} = \frac{1000 + \delta^{13}C_{t=0}}{1000 + \delta^{13}C_{t>0}} \quad (14)$$

ici $(^{13}C/^{12}C)_{t=0}$ et $(^{13}C/^{12}C)_{t>0}$ désignent respectivement le ratio isotopique à la source et à un point donné du panache.

Dans le but de faciliter la lecture et l'inter-comparaison des données dans la littérature scientifique, le facteur d'enrichissement isotopique (ε) est plus souvent utilisé en lieu et place du facteur de fractionnement isotopique α. Le premier est lié au deuxième par l'équation (15) :

$$\varepsilon = (\alpha - 1) * 1000 \quad (15)$$

L'équation de Rayleigh permet de relier la fraction non dégradée au changement des ratios des isotopes. Il peut s'exprimer en fonction du facteur d'enrichissement isotopique ε par l'équation (16).

$$(^{13}C/^{12}C)_{t>0} \approx (^{13}C/^{12}C)_{t=0}\, f^{\frac{\varepsilon}{1000}} \quad (16)$$

Comme le montre l'équation (16), lorsqu'on veut prédire le changement des ratios isotopiques à partir de la fraction non dégradée, les paramètres clé à connaitre sont le facteur d'enrichissement isotopique qui dépend du composé et des voies de dégradation, et la fraction de masse restante, *f*. Pour le TCA, le facteur d'enrichissement est connu grâce à des expérimentations au laboratoire (Palau et al., 2016 ; Palau, Shouakar-Stash et Hunkeler, 2014).

5.2.11.2. Données utilisées dans le modèle

Le TCA dissous dans la nappe à partir de la dissolution d'une source organique se dégrade abiotiquement en produisant du 1,1-DCE avec un rendement de 0,25 (Ellenrieder et Reinhard, 1988 ; Gerkens et Franklin, 1989 ; Haag et Mill, 1988 ; Vogel et McCarty, 1987 ; Wing, 1997). La constante de dégradation est de 3.10^{-4} d^{-1} (déterminée dans le paragraphe 7.3.1) avec un facteur d'enrichissement isotopique ε^{c}_{bulk} pour le carbone égal à –1,6‰ et ε^{cl}_{bulk} pour le chlore égal à –4,8‰ (Palau et al., 2016).

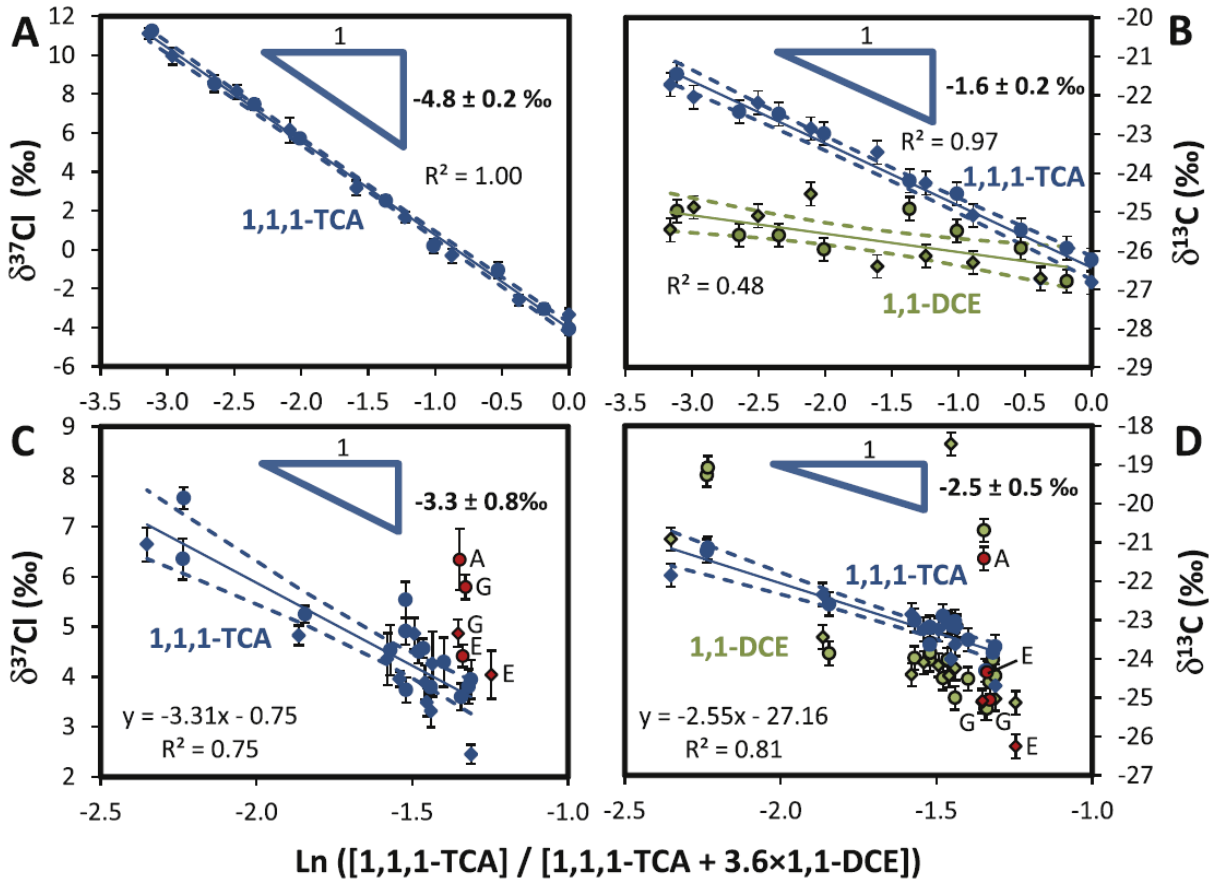


Figure 60 : Facteurs d'enrichissement isotopiques du carbone et du chlore lors de l'hydrolyse du TCA obtenus expérimentalement (graphes A, B) et sur des données de terrain (graphes C,D) (Palau et al., 2016)

5.2.11.3. Hypothèses de modélisation

On considère, sur la base des concentrations mesurées, que la zone source la plus en amont est proche du piézomètre Pz36-bis du site UGB. Par rapport à cette source, le piézomètre le plus en aval est Pz60-1 qui est situé à 1760 m. La vitesse moyenne de pore des écoulements est prise égale à 0,5 m d^{-1} en accord avec les résultats du modèle de transport du TCA du Chapitre 6.

La durée totale de simulation est fixée à 20 ans, soit environ la durée entre le début du suivi des concentrations et le moment de la réalisation des campagnes de mesures. Le pas de temps de simulation est de 66,36 jours. Les concentrations au temps présent à proximité de la source sont égales à 0,06 µM et 0,02 µM pour le TCA et le 1,1-DCE, respectivement. On fait également l'hypothèse que les ratios isotopiques du carbone et du chlore du TCA au temps zéro sont égaux à -30 ‰ vs VPDB et 0‰ vs SMOC.

5.2.11.4. Résultats et discussion

Les graphes de modélisation de l'hydrolyse du 1,1,1-TCA (Figure 61, graphes à gauche) montrent l'évolution des concentrations, du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{37}Cl$ dans le temps. A droite de ces graphes, sont représentées les données de concentrations, du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{37}Cl$ mesurées sur le site UGB sur un transect d'amont en aval.

Les résultats de modélisation montrent une évolution monotone des concentrations et des ratios isotopiques dans le temps. On observe d'une part que les concentrations au droit du Groupe 3 sont plus élevées par rapport aux concentrations au droit du Groupe 2 situé en amont. D'autre part, contrairement à ce que prédit le modèle, les valeurs des ratios isotopiques sont plus faibles dans le Groupe 3 et Pz60-1 par rapport aux valeurs dans le Groupe 2 en amont. Ceci pourrait suggérer qu'il y a une autre source à l'origine de la contamination de la nappe.

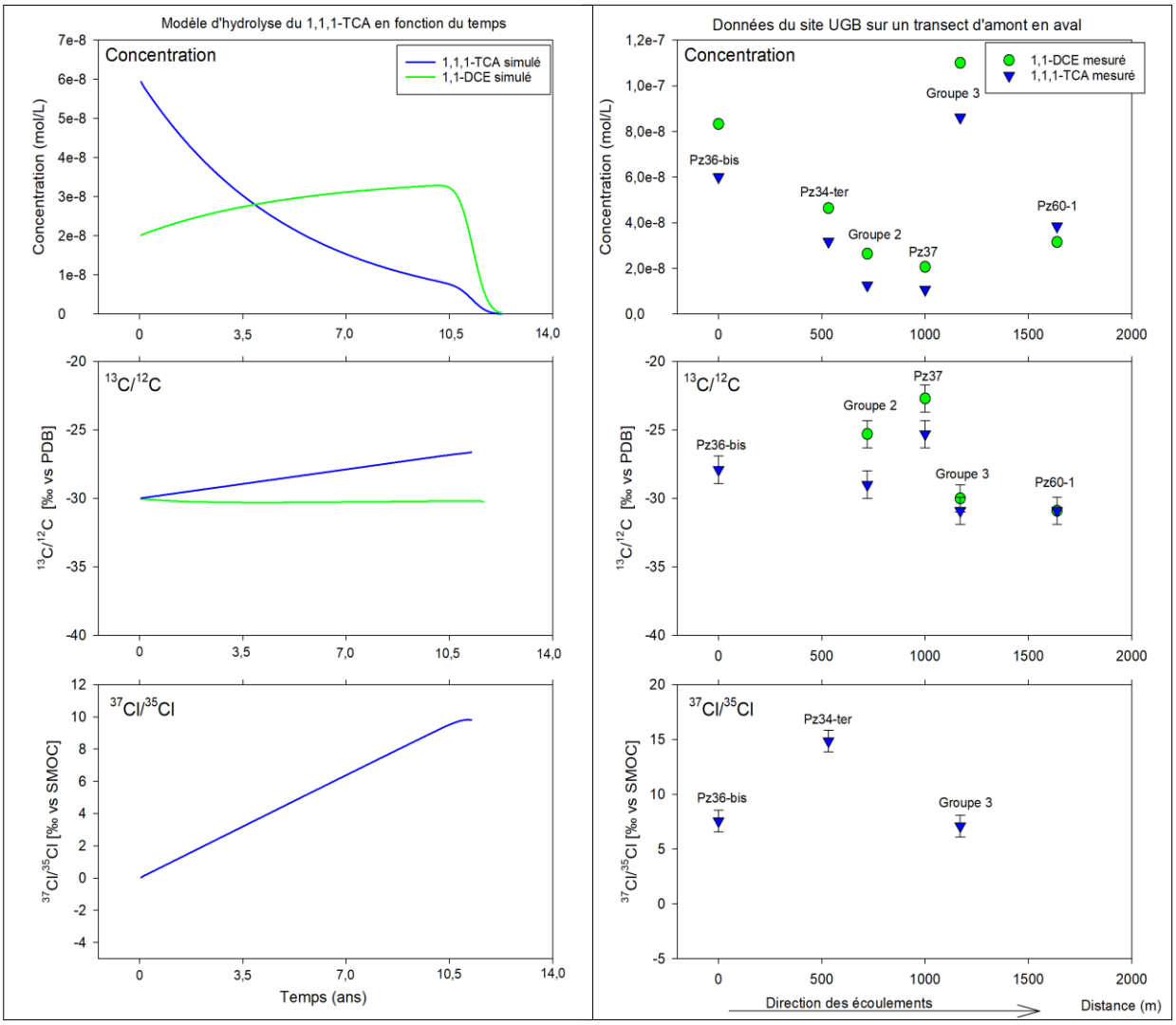


Figure 61 : Comparaison entre le modèle d'hydrolyse de TCA (figures à gauche) et les données du site sur un transect de l'amont à l'aval (figures à droite). Les données de ratios avec une incertitude supérieure à 2‰ ne sont pas représentées.

A la suite de ce constat, nous avons jugé utile d'étudier, dans le Chapitre 6 qui va suivre, les chroniques de concentrations du TCA et du 1,1-DCE en sortie aval du site de l'UGB pour tenter de dater la contamination et comprendre l'évolution de source de TCA. Ensuite, dans le Chapitre 6 nous avons adopté une approche globale de calcul de mélange par optimisation où nous prenons en compte non seulement les données de concentrations et de ratios isotopiques, mais aussi les concentrations des chlorures des eaux souterraines. Cette approche est appliquée à des groupes de piézomètres relativement proches les uns des autres dans le but de déceler la contribution d'une éventuelle source de contaminant comme le suggèrent les données présentées ci-dessus.

Chapitre 6. Modèle de mélange et approche globale d'identification de sources de COHV

Comme vu dans la section (5.2.11), l'analyse des ratios et des concentrations suggère que les concentrations des chloroéthanes en aval du site de l'UGB ne proviennent pas entièrement du site. En effet, les courbes simulées ne correspondaient pas aux données mesurées, rendant l'interprétation basée sur le modèle isotopique incomplète.

Dans ce chapitre, nous avons intégré les données de concentrations des polluants, des chlorures et les données isotopiques quand elles sont disponibles pour tenter d'identifier des zones sources potentielles à partir des similarités des composés quantifiés dans les eaux souterraines au droit des piézomètres et sur la base des connaissances de la direction des écoulements.

6.1. **Introduction**

Dans la littérature scientifique, il existe des approches d'identification et de localisation de sources de contaminants basées sur des modèles de transport. Parmi ces dernières, la modélisation inverse est souvent utilisée en résolvant des équations d'advection-dispersion, et en exploitant les données de concentration mesurées aux piézomètres. En particulier, dans le cas d'aquifères de structures homogènes avec des écoulements relativement simples à simuler, des solutions analytiques permettent non seulement de localiser une source de pollution et de la quantifier, mais aussi de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de la nappe telles que les vitesses et coefficients de dispersion (Ala et Domenico, 1992 ; Butcher et Gauthier, 1994 ; Sidauruk et al., 1998).

Dans le cas d'aquifères hétérogènes, les approches d'identification des sources sont plus complexes et combinent la modélisation inverse avec des méthodes géostatistiques et

probabilistes (Bagtzoglou et al., 1991 ; Hwang et al., 2020 ; Liu et Wilson, 1995 ; Michalak et Kitanidis, 2004 ; Neupauer et Wilson, 2005 ; Neupauer et Wilson, 2001 ; Snodgrass et Kitanidis, 1997 ; Wilson et Liu, 1994).

Les limitations majeures de ces approches sont que (i) elles supposent des sources apparaissant simultanément, et (ii) nécessitent parfois (pour les modèles bayésiens) une connaissance a priori des localisations potentielles. Contrairement aux approches probabilistes, il existe des approches déterministes qui s'appuient sur des méthodes d'optimisation (régressions multiples, minimisation d'une fonction linéaire ou non linéaire) couplées également à une modélisation inverse avec des équations d'advection-dispersion (Essouayed et al., 2020 ; Gorelick et al., 1983 ; Liu et Ball, 1999 ; Mahar et Datta, 2001 ; Mahar et Datta, 1997 ; Samarskaia, 1995 ; Skaggs et Kabala, 1994 ; Wagner, 1992).

Dans ce chapitre, nous adoptons ce dernier type d'approche et formulons le problème de l'identification des sources et du calcul de leurs contributions comme un problème d'optimisation non linéaire (Aral et Guan, 1996 ; Aral et al., 2001 ; Datta et al., 1989 ; Gorelick et al., 1983 ; Mahar et Datta, 2001), dans lequel les variables à déterminer sont les similarités des eaux des piézomètres situés en amont du piézomètre considéré pour le calcul. Lorsque l'on essaie de déterminer ces similarités, il est possible d'éviter de modéliser la dispersion par advection en supposant simplement qu'un échantillon est un mélange de différents types d'eau. Cela ne permettra pas de remonter directement aux flux massiques émis par chaque source, mais de déterminer si les sources connues peuvent conduire à l'échantillon d'eau concerné. Une nouveauté de cette méthode est qu'elle intègre des données isotopiques comme paramètres de la méthode d'optimisation et permet de distinguer les mêmes composés de différentes sources.

Dans un premier temps, nous présentons la méthode d'optimisation adoptée avec un développement argumentatif sur le choix des paramètres de calcul. Ensuite, nous rappelons synthétiquement les données hydrogéologiques et chimiques du site qui servira de cas pour l'application de la méthode d'identification de source développée. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus par les calculs de mélange.

6.2. **Méthodologie**

6.2.1. Sommes conservatives de composés chlorés

Les paramètres d'optimisation pour le calcul sont définis de manière à être des quantités conservatives dans les conditions géochimiques de la nappe (Palau et al., 2016 ; Scheutz et al.,

2011). Ainsi, lorsque le 1,1-DCA est produit par dégradation anaérobie dans la source et transporté dans la nappe où les conditions sont aérobies, il ne se dégrade plus. Il devient alors un traceur de pollution pour le TCA. De plus, il n'y a pas d'autres voies pour la production de 1,1-DCA à partir d'autres solvants chlorés qui pourraient interférer avec le 1,1-DCA de la zone source. D'autre part, les sommes de 1,1,1-TCA+1,1-DCE et PCE+TCE+Cis-DCE sont conservées en conditions aérobies. En effet, la dégradation du 1,1-DCE ou du Cis-DCE (producteur de chlorure de vinyle) n'a lieu que dans des conditions fortement anaérobies (Palau et al., 2016).

Par conséquent, les quantités « conservatrices » suivantes peuvent être définies pour les substances organiques :

- $C_{1,1-\mathrm{DCA}}$ (mol L^{-1})
- $C_{1,1,1-\mathrm{TCA}} + 4 * C_{1,1-\mathrm{DCE}}$ (mol L^{-1})
- $C_{\mathrm{PCE}} + C_{\mathrm{TCE}} + C_{\mathrm{Cis-DCE}}$ (mol L^{-1})

6.2.2. Traceur ionique

Les ions chlorures ont été ajoutés comme paramètres de la méthode de calcul du mélange en raison de leurs propriétés non réactives et essentiellement conservatrices (Datta et Tyagi, 1996 ; Olmez et al., 1994 ; Olmez et Hayes, 1990 ; Schemel et al., 2006). En effet, si la dégradation produit du Cl, les quantités produites (quelques µmol L^{-1}) seront négligeables par rapport au fond géochimique (FG) des chlorures qui est de 0,25 mmol L^{-1} environ, et correspond à la valeur moyenne en dehors de la zone contaminée.

6.2.3. Les ratios isotopiques

La pollution par les solvants chlorés dans les zones industrielles implique souvent plusieurs sources du même composé (Aral et al., 2001 ; Wycisk, 2003). L'utilisation des rapports isotopiques comme paramètre supplémentaire du calcul de mélange permettrait de rendre la méthode plus robuste en prenant en compte les signatures isotopiques lorsqu'elles sont distinctes (Beneteau et al., 1999 ; Jendrzejewski et al., 2001 ; Shouakar-Stash et al., 2003 ; Van Warmerdam et al., 1995).

Pour tenir compte du fait que l'hydrolyse d'un composé primaire comme le 1,1,1-TCA modifie le rapport isotopique, le paramètre à considérer sera la quantité totale de carbone 13 du 1,1,1-TCA et du 1,1-DCE. Pour les mélanges où tous les points considérés ne disposent pas de

données isotopiques, le calcul a été effectué uniquement sur la base de sommes conservatrices de COHV et des concentrations de chlorures.

La concentration totale en carbone d'un composé *i* en un point *j* est donnée par l'équation (17) suivante :

$$C_{i,j} = C_{i,j}^{13C} + C_{i,j}^{12C}, \tag{17}$$

où $C_{i,j}^{13C}$ et $C_{i,j}^{12C}$ sont respectivement les concentrations de carbone 12 (^{12}C) et de carbone 13 (^{13}C) d'un composé *i* au point *j*.

Le ratio isotopique $R_{i,j}^{\frac{13C}{12C}}$ du composé *i* à un point *j*, correspond au rapport de concentration des deux isotopes, donné par :

$$R_{i,j}^{\frac{13C}{12C}} = \frac{C_{i,j}^{13C}}{C_{i,j}^{12C}} \tag{18}$$

Les équations (17), (18) permettent de calculer la concentration de ^{13}C avec l'équation suivante :

$$C_{i,j}^{13C} = C_{i,j} \frac{\left(1 + \delta_{i,j}^{\frac{13C}{12C}}/1000\right) R_{std}}{1 + \left(1 + \delta_{i,j}^{\frac{13C}{12C}}/1000\right) R_{std}} \tag{19}$$

Enfin, le bilan isotopique s'écrit :

$$^{13}C_{\sum(TCA+1,1-DCE)} = {}^{13}C_{TCA}\, \chi_{TCA} + (4 - \Delta_{Ac}^{c})\, {}^{13}C_{1,1-DCE}\, \chi_{1,1-DCE} \tag{20}$$

où : χ est la fraction molaire aqueuse du composé, et Δ_{Ac}^{c} l'écart de concentration en carbone 13 dû à la différence de fractionnement entre l'acide acétique et le 1,1-DCE ; nous l'avons estimé égal à environ 0,5 à partir de la Figure 60 issue de (Palau et al., 2016).

6.3. **La méthode d'optimisation**

Étant donné un point de la zone d'étude, on souhaite déterminer les proportions d'eau souterraine provenant de points donnés en amont. Pour ce faire, nous utilisons les données de concentration de plusieurs composés chimiques quantifiées en ces points de la nappe sur les 3 campagnes. On recherche alors les valeurs des fractions de mélange qui minimisent les écarts entre les concentrations simulées et celles réellement observées.

6.3.1. Contraintes du problème d'optimisation

Les variables du problème d'optimisation sont soumises aux lois de conservation de la masse et sont contraintes par les données de concentrations observées.

6.3.1.1. Fractions et sommes des fractions de mélange

Chaque fraction de mélange pour chaque point doit être comprise entre 0 et 1, ce qui donne la contrainte suivante :

$$0 \leq X_j \leq 1 \tag{21}$$

où X_j est la fraction de mélange provenant d'un point j donné.

Pour la somme des fractions de mélange, deux options sont possibles :

- Option 1 : On considère que toute l'eau arrivant au point aval provient des points en amont considérés. Par conséquent, la somme des fractions de mélange aux n points amont doit être égale à 1 :

$$\sum_{j=1}^{n} X_j = 1 \tag{22}$$

- Option 2 : On considère qu'une partie de l'eau arrivant au point aval provient de points en amont non pris en compte dans le calcul. La somme des fractions de mélange aux n points en amont doit alors être inférieure à 1 :

$$\sum_{j=1}^{n} X_j < 1 \tag{23}$$

L'option 2 a été retenue dans cette étude en raison de la complexité des écoulements dans l'aquifère de la craie. En effet, il existe parfois des zones d'écoulements préférentiels qui ne sont pas toujours compatibles avec les directions générales des écoulements obtenues à partir des cartes piézométriques globales.

6.3.1.2. Concentrations calculées

La concentration estimée au point aval $\overline{C_i^{av}}$ pour chaque espèce *i* ou groupe d'espèces est calculée selon l'équation (24) :

$$\overline{C_i^{av}} = \sum_{j=1}^{n} C_{i,j}^{am} X_j \tag{24}$$

où $C_{i,n}^{am}$ sont les concentrations mesurées au point amont, X_j la fraction de mélange à chaque point amont *j* et *n* le nombre total de points considérés.

La valeur de la concentration calculée $\overline{C_i^{av}}$ pour l'espèce *i* doit être inférieure à la concentration calculée C_i^{av}:

$$\overline{C_i^{av}} \leq C_i^{av} \tag{25}$$

6.4. **Description du solveur utilisé**

Pour résoudre le problème d'optimisation, nous utilisons le solveur Excel. Il permet de trouver un ensemble de solutions optimales pour une fonction objectif donnée. Le solveur agit sur toutes les fractions de mélange indirectement liées à la fonction objectif qui respecte les contraintes définies. Le solveur a 3 méthodes de résolution : (1) la méthode non linéaire GRG pour les problèmes non linéaires simples (Lasdon et al., 1978 ; Murtagh et Saunders, 1978 ; Smith et Lasdon, 1992), (2) la méthode Simplex PL pour les problèmes linéaires et (3) la Méthode évolutive pour les problèmes non linéaires complexes (Grosan et Abraham, 2008 ; Van Hentenryck et al., 1997). Nous avons choisi la méthode évolutive car nous avons un problème d'optimisation non linéaire avec plusieurs variables et paramètres. En effet, la méthode évolutive traite chaque paramètre (espèce ou groupe d'espèces) comme une fonction objectif et

minimise l'écart entre la concentration mesurée et la concentration calculée. L'avantage de cette méthode de résolution est que le résultat est moins sensible aux valeurs initiales des variables.

La fonction objectif à minimiser s'exprime comme suit :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{m} \mathrm{dff}_i \,, \tag{26}$$

où m représente le nombre total d'espèces, ou groupe d'espèces, considéré et dff_i défini comme :

$$\begin{cases} \mathrm{dff}_i = \dfrac{\left|C_i^{av} - \overline{C_i^{av}}\right|}{C_i^{av} + \overline{C_i^{av}}}, & \text{if } \overline{C_i^{av}} < C_i^{av} \\ \mathrm{dff}_i = 5 * \dfrac{\left|C_i^{av} - \overline{C_i^{av}}\right|}{C_i^{av} + \overline{C_i^{av}}}, & \text{if } \overline{C_i^{av}} \geq C_i^{av} \end{cases} \tag{27}$$

Le poids de 5 mis sur la partie inférieure de l'équation est une pénalisation, en effet en raison des incertitudes analytiques il est possible que les concentrations estimées soient supérieures à celles mesurées, mais nous considérons ce cas comme moins probable. La valeur de cette pénalisation est arbitraire. La Figure 62 illustre la méthode d'optimisation.

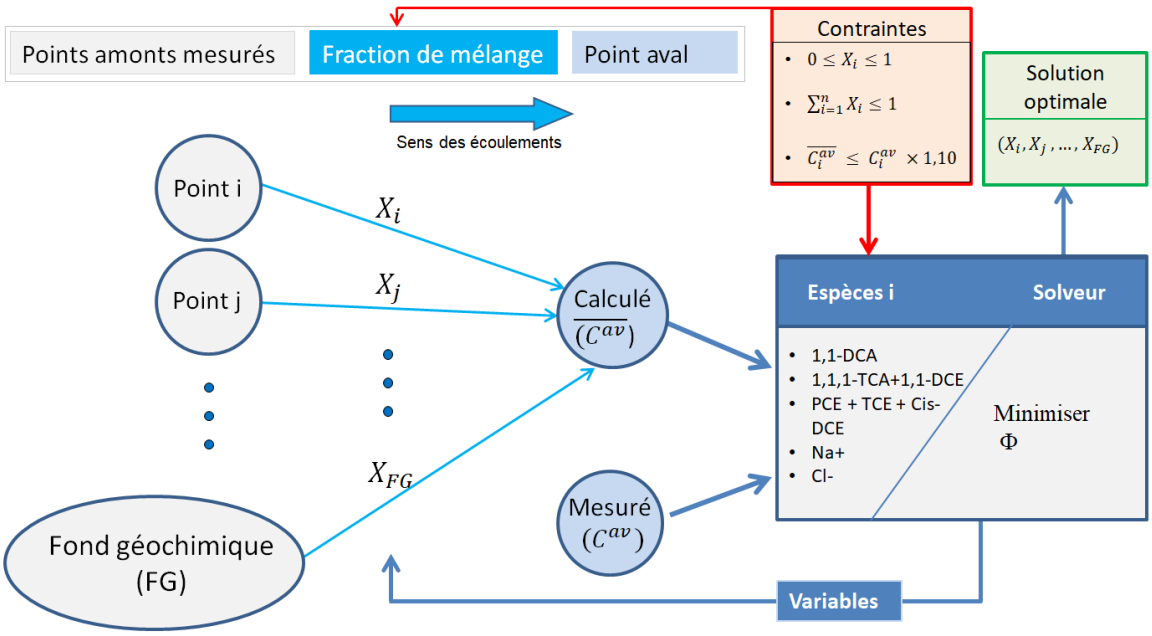


Figure 62 : Illustration de la stratégie d'optimisation utilisée

Afin d'augmenter la robustesse de la méthode, les valeurs moyennes des différentes campagnes d'échantillonnage ont été prises en compte pour les calculs.

6.5. **Validation du modèle de mélange**

Pour valider le modèle de mélange, un jeu de données synthétiques avec des fractions de mélange fixées a créé avec le modèle analytique BIOCHLOR (Höhener, 2016) . Le modèle BIOCHLOR fait l'hypothèse d'un transport en milieu homogène avec advection/dispersion. Les paramètres du modèle sont les suivants : coefficient de dispersion longitudinal = 0,2 m ; coefficient de dispersion latéral = 0,1m ; vitesse de transport = 36,5m an^{-1}, porosité effective = 0,2 ; décalage entre les sources et l'axe de la cible suivant la direction du transport est fixé à 10 m ; la durée totale de simulation est de 20 ans). La Figure 63 illustre le modèle de validation BIOCHLOR et compare ses résultats avec ceux de modèle de calcul de mélange par optimisation.

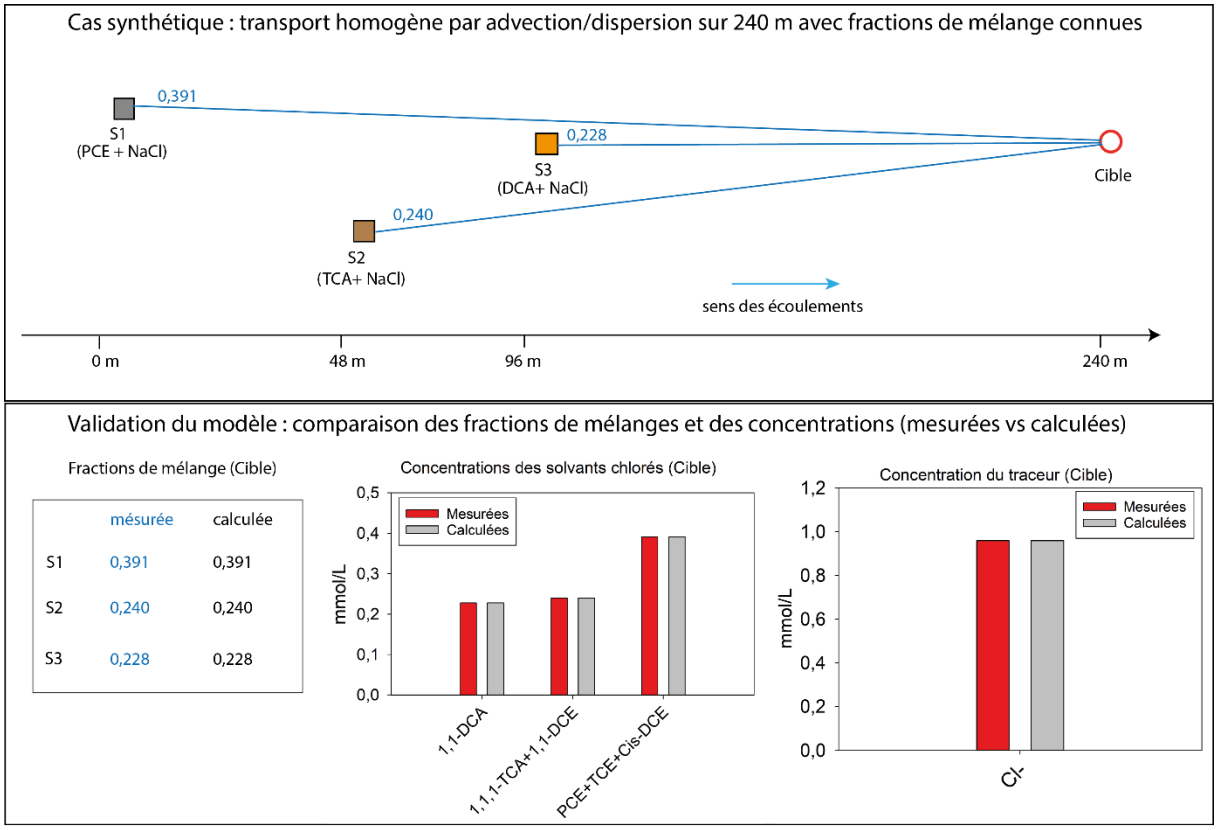


Figure 63 : Validation du modèle de calcul de mélange par un jeu de données connues

Comme le montre le tableau des fractions de mélange et les graphes des concentrations de la Figure 63, les résultats simulés par le calcul de mélange sont les mêmes que les données du cas synthétique BIOCHLOR.

6.6. **Application**

6.6.1. Rappel synthétique sur le site d'étude

La zone étudiée est le site UGB à Douai, siège de plusieurs activités historiques pouvant être la source de la pollution par les COHV détectés dans les eaux souterraines. Des cartes piézométriques de la zone réalisées grâce aux mesures piézométriques synchrones montrent des écoulements d'eau orientés du sud-ouest vers nord-est avec un gradient hydraulique moyen de 1,2 ‰. L'analyse des paramètres physico-chimiques montre pour tous les piézomètres (à l'exception d'un piézomètre nommé Pz34 situé dans le périmètre de la zone source connue) un taux d'oxygène dissous compris entre 1 et 10 mg L^{-1} et un potentiel redox qui varie entre 100 et 220 mV.

L'analyse des concentrations de solvants chlorés dans tous les piézomètres montre la présence des composés suivants : PCE, TCE, cis-DCE, 1,1,1-TCA, 1,1-DCE et 1,1-DCA. Le piézomètre Pz34 montre des concentrations exceptionnellement élevées de chloroéthane (CA) et de BTEX.

La Figure 64 ci-dessous montre la zone étudiée avec le réseau piézométrique et les zones sources potentielles et connues.

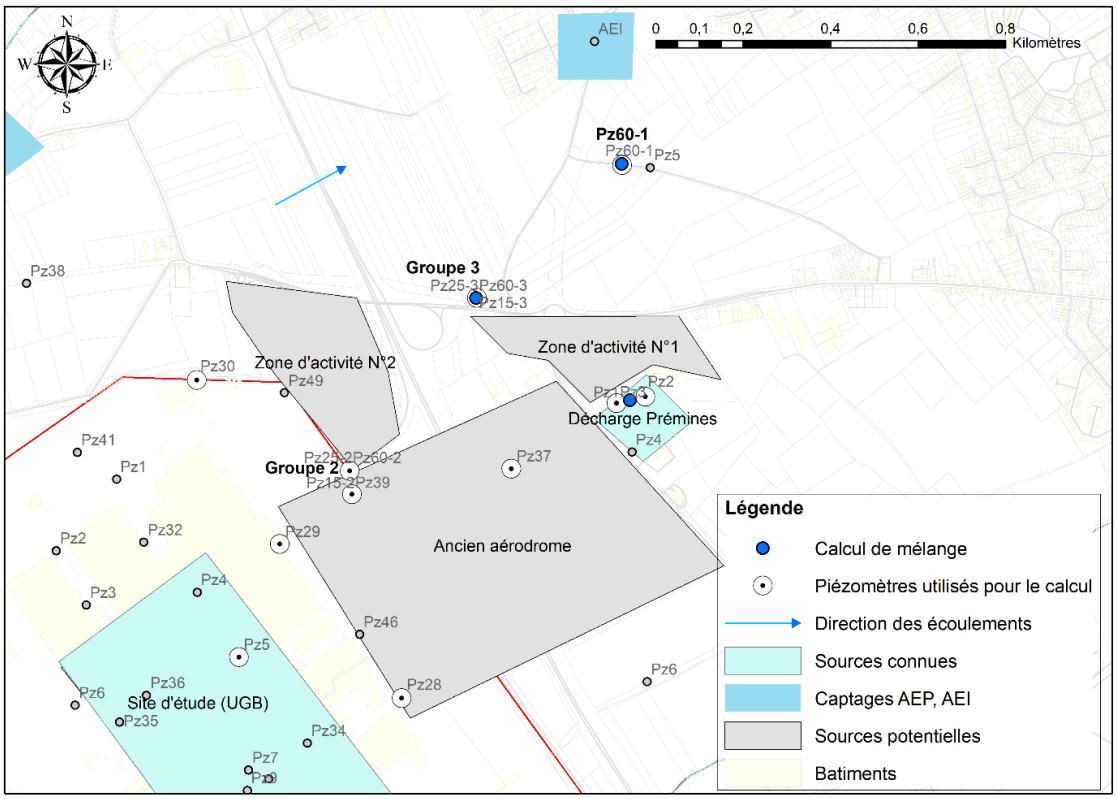


Figure 64 : Carte de la zone étudiée montrant les sources potentielles de COHV, et piézomètres

6.6.2. Piézomètres utilisés pour le calcul de mélange

Trois piézomètres en aval du site ont été pris en compte pour les calculs de mélange. Le premier point, Pz60-1, a été choisi en raison de sa proximité avec le forage cible sur lequel on souhaite calculer les contributions des différentes sources de pollution. Le deuxième point, le Groupe 3, a été considéré en raison de la présence de chloroéthanes à des concentrations élevées. Enfin, le troisième point de calcul est le site de la décharge Prémines, du fait de sa position en aval du site et de la présence de fortes concentrations des COHV.

Les mélanges étudiés sont présentés dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : Mélanges étudiés (pour le Groupe 3, plusieurs configurations ont été étudiées selon la profondeur)

	Piézomètres aval	Piézomètres amonts
Mélange atteignant Pz60-1	Pz 60-1	Groupe 3 – Pz37– Pz2P – FG
Mélange atteignant la décharge	Moyenne Pz2-Pz1(Prémines)	Pz39, Pz29, Pz5, Pz28 – FG
Mélange atteignant le groupe 3	Pz15-3	Pz15-2 – Pz30 –Pz39- FG
	Pz25-3	Pz25-2 – Pz30 –Pz39- FG
	Pz60-3	Pz60-2 – Pz30 –Pz39- FG
	Groupe 3 (moyenne)	Groupe 2 (moyenne) – Pz30 –Pz39- FG

6.7. **Résultats des calculs de mélange par optimisation**

6.7.1. Mélange atteignant le piézomètre Pz60-1

Les résultats d'optimisation sur Pz60-1 (Figure 65) montrent que les eaux au droit de ce piézomètre sont un mélange des eaux provenant de Pz25-3 et Pz37, avec des similitudes de 0,10 et 0,18 respectivement et une dilution de 0,72 par de l'eau non polluée.

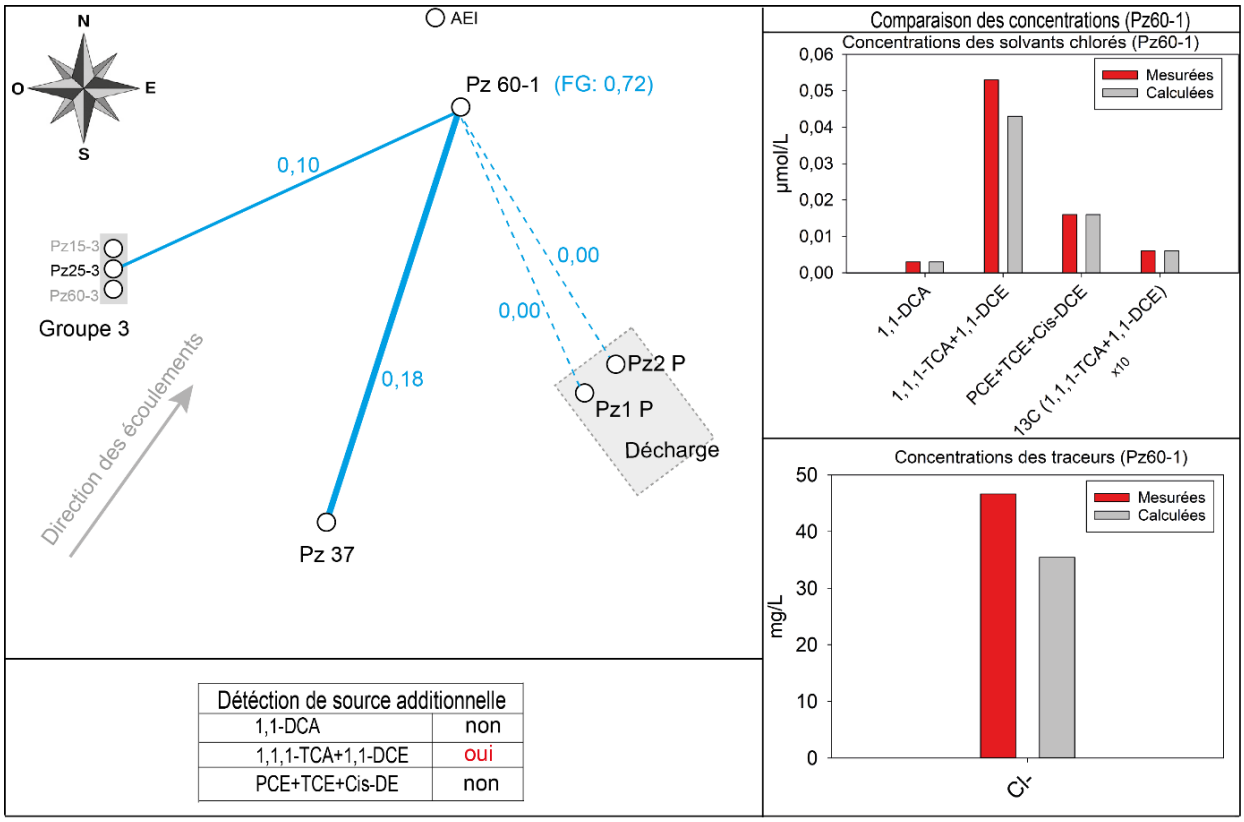


Figure 65 : Fractions de mélange pour le piézomètre Pz60-1. Les piézomètres en amont sont le Groupe 3, et les piézomètres Pz37, Pz1-P et Pz2-P

Les graphes des concentrations montrent un déficit de 24 % sur la somme 1,1,1-TCA+1,1-DCE par rapport à la concentration mesurée. Les autres paramètres s'ajustent assez bien à l'exception du chlorure (déficit de 22 %).

6.7.2. Mélange atteignant le Groupe 3

Au droit du Groupe 3, différents scénarios dépendant de la profondeur ont été étudiés. Les résultats du mélange sont résumés dans le Tableau 12. Une variabilité des fractions d'eau est observée en fonction de la profondeur considérée.

Tableau 12 : Fractions de mélange atteignant le Groupe 3. Les piézomètres amont utilisés dans le calcul sont le Groupe 2, et les piézomètres Pz30, et Pz39

Différents scenarios selon la profondeur	**Pz 30 (18m)**	**Groupe 2 (15m ;25m ;60m)**	**Pz 39 (18m)**	**Fond géochimique (FG)**
Scenario 1 (15 m)	0,05	0,19 (15m)	0,00	0,76
Scenario 2 (25 m)	0,00	0,15 (25m)	0,06	0,24
Scenario 3 (60 m)	0,01	0,17 (60m)	0,14	0,22
Scenario 4 (moyenne)	0,00	0,22 moyenne (15m-25m-60m)	0,00	0,57

Considérant les concentrations moyennes des différentes profondeurs sur chaque groupe de piézomètre, nous obtenons une fraction d'eau de 0,22 pour le Groupe 2 (Figure 66). Cependant, le bilan de concentration montre une différence significative entre les concentrations calculées et mesurées des COHV.

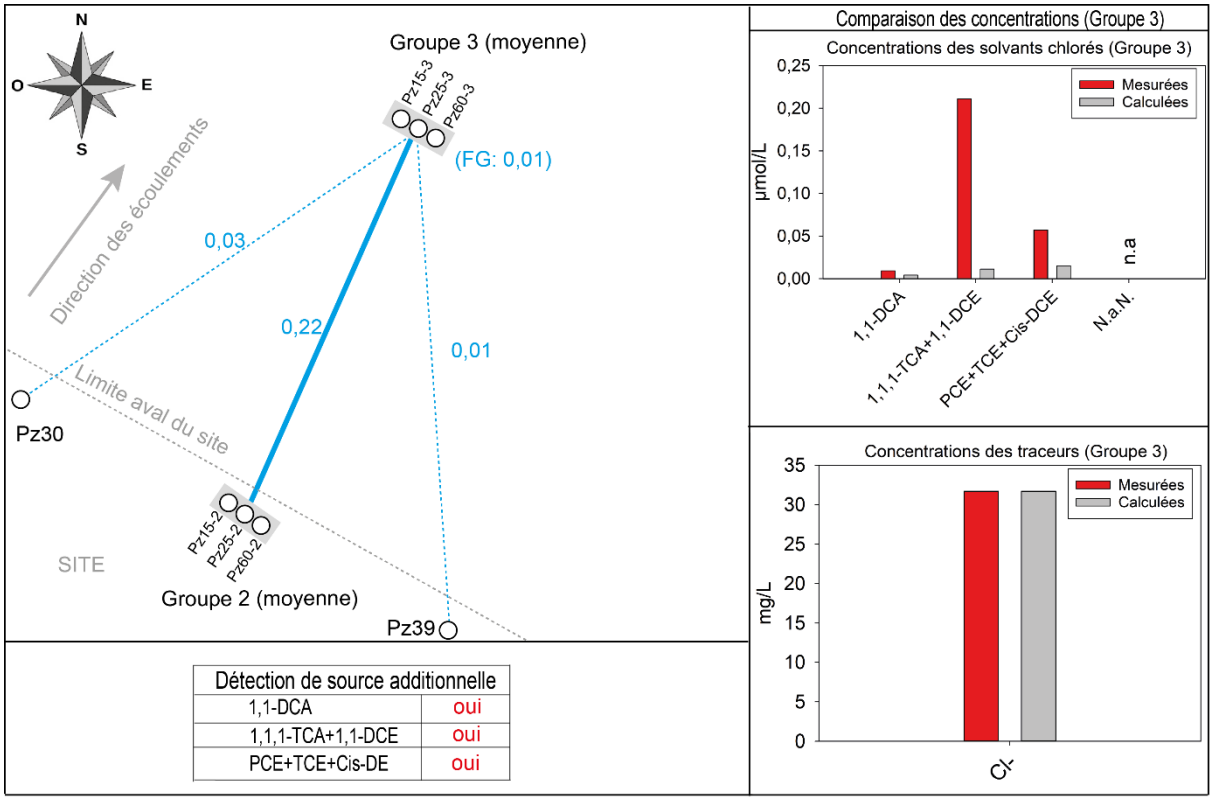
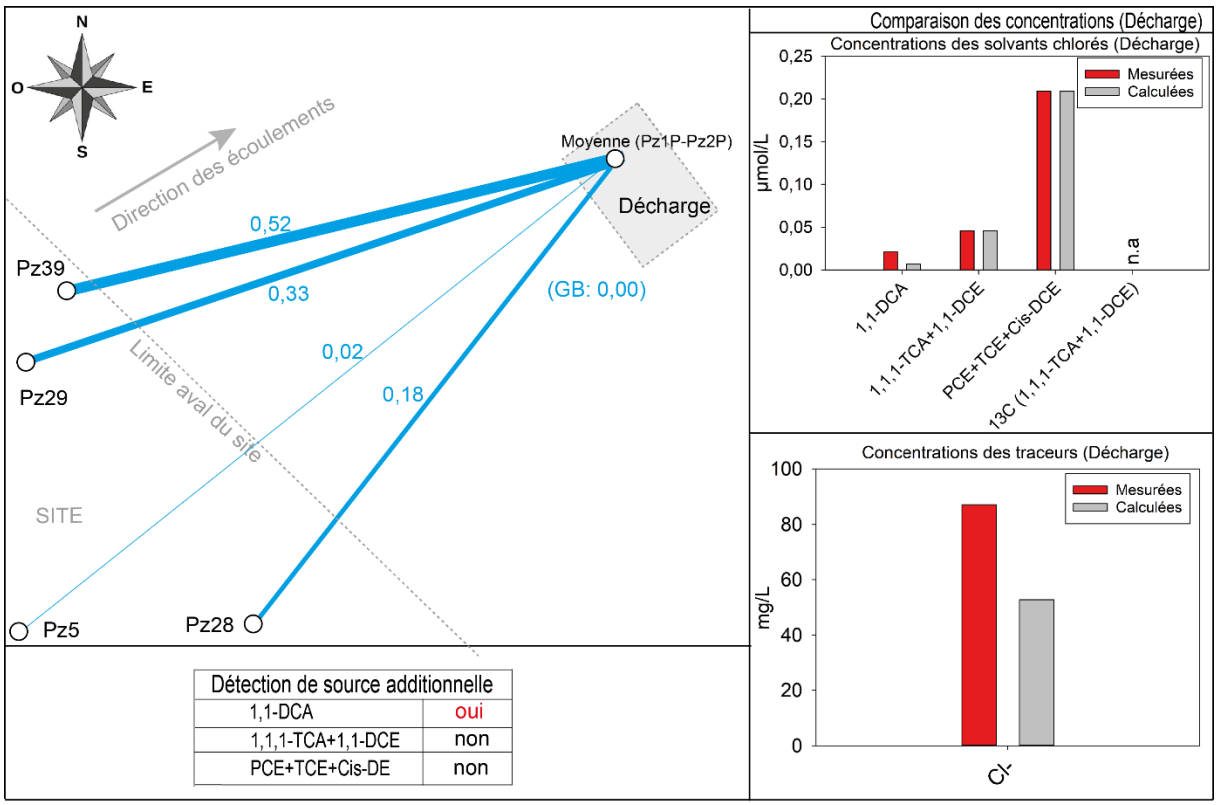


Figure 66 : Fractions de mélange atteignant le Groupe 3. Les piézomètres en amont utilisés dans le calcul sont le Groupe 2, et les piézomètres Pz30, et Pz39

6.7.3. Mélange atteignant la décharge Prémines

Les concentrations des COHV dans des eaux souterraines résultant d'un mélange des eaux au droit de Pz28, Pz29 et Pz39 sont très proches de la composition des eaux réellement mesurée au droit de la décharge Prémines (Figure 67). Par ailleurs, la concentration en chlorures mesurée au droit de la décharge est nettement supérieure à celle qu'on obtiendrait par le mélange des piézomètres amonts.



Détection de source additionnelle	
1,1-DCA	oui
1,1,1-TCA+1,1-DCE	non
PCE+TCE+Cis-DE	non

Figure 67 : Fractions de mélange atteignant la décharge. Les piézomètres en amont utilisés dans le calcul sont les piézomètres Pz39, Pz29, Pz5 et Pz28

6.7.4. Effet des erreurs de mesures sur les résultats

Lors des échantillonnages et analyses, il peut toujours arriver qu'il y ait des erreurs de mesure sur les concentrations des COHV ou des ions. Afin de tester la robustesse de la méthode de calcul, une erreur ε est introduite dans les concentrations mesurées comme indiqué :

$$C_i^{av\prime} = C_i^{av} + \varepsilon C_i^{av}, \tag{28}$$

où $C_i^{av\prime}$ est la concentration mesurée erronée. Dans cette étude, nous avons pris ε = 0,20.

Le calcul d'optimisation est ensuite de nouveau réalisé avec ces nouvelles concentrations et l'on détermine alors Δf qui est la variation de fraction de mélange résultant de ce nouveau calcul (vis-à-vis de l'estimation sans ajout d'erreur).

Le Tableau 13 montre les écarts Δf des fractions de mélange obtenus avec la mesure erronée par rapport à la bonne mesure.

Tableau 13 : Écarts Δf sur les fractions de mélange induit par une erreur de 20 % sur les concentrations mesurées

	Pz60-1		Groupe 3		Décharge Prémines	
Δf / piézomètre	Piézomètre	Δf	Piézomètre	Δf	Piézomètre	Δf
	Pz2-P	0,00	Pz30	0,00	Pz39	0,09
	Pz1-P	0,00	Pz39	-0,01	Pz29	-0,06
	Pz37	-0,05	Groupe 2 (moyenne)	-0,04	Pz5	0,00
	Groupe 3 (25m)	-0,01	N. A	N. A	Pz28	-0,03
Δf (GB)	N. A	-0,06	N. A	-0,11	N. A	0,06
Source	détection	effet de ε	détection	effet de ε	détection	effet de ε
1,1-DCA	non	-	oui	-	oui	-
PCE+TCE+Cis-DCE	oui	-	oui	-	non	-
1,1,1-TCA+1,1-DCE	non	-	oui	-	non	-

On observe que dans tous les cas l'écart est inférieur ou égal à 0,11 et que les résultats sur l'identification des sources additionnelles ne sont pas impactés par l'erreur de mesure.

6.7.5. Résumé et discussion sur le cas d'étude

La méthode développée permet la détection d'une source de COHV non identifiée tout en prenant en considération la possibilité de l'existence d'une dégradation. Si les rapports isotopiques mesurés d'un composé sont significativement différents entre piézomètres (> 1 ‰), la méthode permet de valoriser cette information, en prenant en compte le fait qu'un composé pourrait avoir plusieurs sources. C'est le cas ici avec le mélange à Pz60-1 où des différences existent entre les valeurs des ratios isotopiques mesurés au droit des piézomètres en amont.

Les calculs de mélange ont permis de comprendre que les eaux au droit de Pz60-1 sont similaires à un mélange d'eaux provenant du Groupe 3 et de Pz37 avec une dilution importante par de l'eau non polluée (Figure 68, en couleur noire).

Quant au Groupe 3, le bilan de concentrations indique une différence significative entre les concentrations en COHV calculées et mesurées, avec seulement 21 % de similarité attribuable au Groupe 2 (Figure 68, en couleur bleue). Cela suggère fortement la contribution d'une source de COHV non identifiée.

En revanche, pour la décharge Prémines, le mélange donne une similarité de 99,99 % avec les eaux des piézomètres amont (Figure 68, en couleur verte).

Les résultats sur les concentrations des chlorures suggèrent la présence d'une autre source de chlorure qui pourrait être liée à l'historique de la décharge.

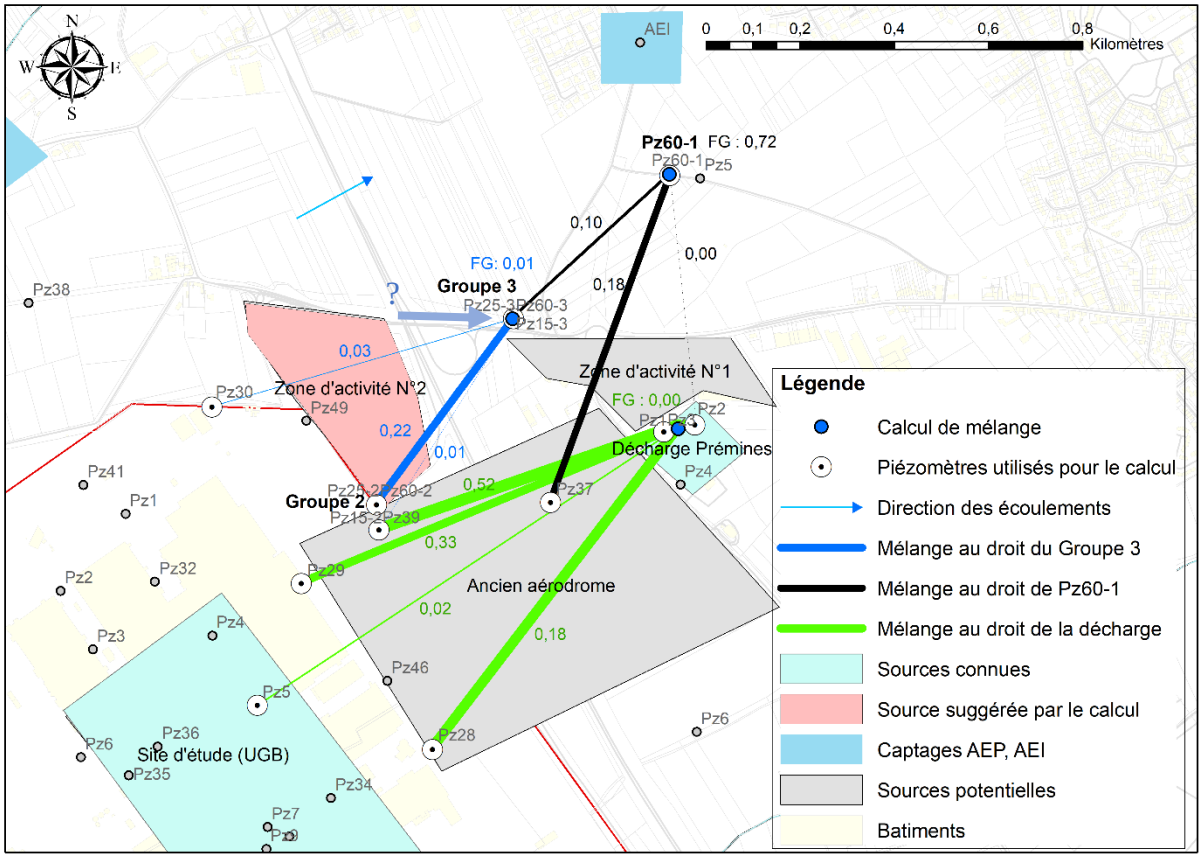


Figure 68 : Fraction de mélange obtenue par le calcul de mélange au droit de Pz60-1 (en noir), du Groupe 3 (en bleu) et de la décharge (en vert)

6.8. **Discussion sur la méthode développée**

Le potentiel de la méthode développée pour l'identification des sources de contaminants des eaux souterraines est testé par son application sur un site industriel complexe avec plusieurs sources de pollution. Deux de ces zones sources sont connues et trois autres zones sources potentielles coexistent. La direction des écoulements, les concentrations des contaminants et des chlorures sont les paramètres utilisés pour cette étude. Un test a été réalisé pour déterminer l'effet des erreurs de mesure des concentrations sur les similarités calculées et sur les résultats de l'identification des sources.

La méthode est applicable lorsque le site étudié dispose d'un réseau de piézomètres suffisamment dense pour couvrir les zones sources, et disposant de données de concentrations d'ions et de contaminants. C'est généralement le cas pour les sites ayant des antécédents de pollution. Cette méthode s'applique donc à ce type de site. Elle est particulièrement adaptée aux cas de multi-pollution qui proviendraient de différentes entreprises. L'incorporation des rapports isotopiques des contaminants ne peut se faire que lorsque ces données existent pour tous les points considérés dans un calcul. Elle rend la méthode d'identification plus robuste, surtout lorsque l'aquifère est très hétérogène et que des fractures sont présentes. Une caractérisation du sens d'écoulement des eaux souterraines reste cependant nécessaire pour bien définir les groupes de piézomètres à considérer dans les calculs.

L'analyse de l'effet des erreurs de mesure des concentrations sur les résultats montre que : (1) les erreurs de mesure sur les concentrations de contaminants réduisent la précision des similarités calculées. L'erreur sur les fractions de mélange reste inférieure à 0,11 pour une erreur de 0,20 sur les concentrations mesurées. (2) L'identification des sources inconnues n'est pas significativement influencée par les erreurs de mesure sur les concentrations.

Certains mélanges obtenus comme celui pour la décharge de Prémines semblent combiner des eaux provenant de points assez éloignés peu compatibles avec un écoulement homogène. Cependant il faut considérer que : (i) le milieu est fracturé et les écoulements peuvent donc avoir des directions assez différentes selon les fractures, (ii) que les écoulements sont en trois dimensions et qu'un forage peut donc extraire des eaux provenant de niveaux différents et finalement (iii) qu'il est possible que des sources non identifiées de composition similaires à celles existantes soient présentes sur le site UGB.

Soulignons cependant que la démarche proposée montre que les eaux d'un point d'échantillonnage peuvent provenir des points amont, mais ceci ne signifie pas qu'il n'y ait pas une source locale de composition similaire. Ces points restant fort difficile à trancher en raison de l'hétérogénéité même des zones sources. Par ailleurs, les données prises en compte ne considèrent que les concentrations mesurées actuellement, basées sur des sources continues et ne tiennent pas compte d'un décalage temporel qui, comme nous l'avons illustré au chapitre précédent, peut être notable en présence d'une pollution accidentelle.

La conclusion principale de ce chapitre est donc qu'il n'est pas possible, en analysant les concentrations actuelles de produire les eaux du Groupe 3 avec les eaux amont et, par contre, que les eaux de Prémines sont similaires à un mélange de certains forages de l'UGB.

Chapitre 7. Modélisation du comportement du 1,1,1- TCA et implications sur le fonctionnement de la source

Une bonne compréhension du fonctionnement des sources de pollution dans les nappes est un élément primordial pour la gestion des sites pollués. Pour cette raison, nous allons dans ce chapitre exploiter des données historiques des contaminants pour tenter de comprendre le fonctionnement de la source, dater l'origine de la contamination de la nappe et modéliser l'évolution future des concentrations mesurées dans les eaux souterraines au droit et en aval hydraulique du site concerné.

7.1. **Introduction**

Le TCA fait partie des DNAPL fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines au droit des sites industriels. Cette situation s'explique par son usage dans diverses activités industrielles, en particulier le nettoyage à sec et le dégraissage de pièces métalliques (Bost et Perry, 2006 ; Plumb Jr, 1992 ; Scheutz et al., 2011). En effet, le TCA a largement été utilisé entre 1960 et l'an 2000, en remplacement du TCE et du PCE en raison de leur danger pour l'environnement et la santé humaine (Lawrence, 2006 ; Morrison et Murphy, 2002 ; Snyder, 1990). C'est seulement en 1996, avec la mise en vigueur du protocole de Montréal sur la protection de la couche d'ozone, que des restrictions drastiques ont été imposées sur les usages industriels du TCA. À cause de cet historique, on retrouve encore du TCA dans les eaux souterraines avec ses produits de dégradation, notamment à proximité de sites industriels anciens ayant eu recours aux solvants chlorés. Ces sites font en général l'objet d'un suivi des concentrations dans la zone vadose et dans les eaux souterraines, et dans certains cas, de traitements de dépollution (Löffler et Edwards, 2006 ; Major et al., 2002 ; McCarty, 1997 ; Scheutz et al., 2008).

Dans le cadre des programmes de surveillance et de remédiation des sites contaminés, l'adoption d'une stratégie adéquate nécessite une bonne compréhension (1) du fonctionnement de la source de contamination elle-même et (2) des paramètres qui déterminent la persistance de ces contaminations.

Dans les eaux souterraines, la dégradation du TCA peut se produire de manière biotique ou abiotique (Broholm et al., 2014 ; Grostern et Edwards, 2006 ; Palau et al., 2016 ; Palau et al., 2014 ; Scheutz et al., 2011). La biodégradation se fait soit par des bactéries aérobies par catabolisme (Hashimoto et al., 2002), soit par des bactéries anaérobies ou sulfato-réductrices conduisant à la transformation du TCA en 1,1-DCA, et souvent jusqu'au chloroéthane (Adamson et Parkin, 1999 ; Bae et Lee, 2010 ; Cho et Choi, 2010 ; De Best et al., 1999 ; Fennelly et Roberts, 1998 ; Gander et al., 2002 ; Grostern et Edwards, 2006 ; Sun et al., 2002). Dans ces conditions, la cinétique de dégradation peut être limitée par la présence de co-contaminants tels que le PCE et le TCE (Duhamel et al., 2002 ; Grostern et Edwards, 2006 ; Grostern et Edwards, 2009) ou par les conditions redox. Pour ce qui est de la dégradation abiotique, le TCA peut se dégrader par hydrolyse avec production d'acétate ou par élimination de HCl pour former du 1,1-DCE (Scheutz et al., 2011). Cependant, les cinétiques d'hydrolyse sont supérieures d'un facteur 5 environ aux processus d'élimination de HCl avec un rendement variant entre 73 et 80 % pour la production d'acétate et 20 à 27 % pour le 1,1-DCE (Cline et Delfino, 1989 ; Ellenrieder et Reinhard, 1988 ; Gerkens et Franklin, 1989 ; Haag et Mill, 1988 ; Vogel et McCarty, 1987 ; Wing, 1997). Ces différentes voies de dégradation ont été démontrées et différenciées par des approches isotopiques sur $\delta^{13}C$ et $\delta^{37}Cl$ (Abe et al., 2009 ; Elsner et al., 2008 ; Hunkeler et al., 2008 ; Palau et al., 2016 ; Palau et al., 2014 ; VanStone et al., 2008).

Dans les eaux souterraines, les concentrations de TCA et de 1,1-DCE dissous dans le panache dépendent de la cinétique d'hydrolyse qui suit généralement un pseudo premier ordre si le pH du milieu est inférieur à 11 (Cline et Delfino, 1989 ; Vogel et McCarty, 1987 ; Wing, 1997). Le rendement est généralement indépendant de la température et du pH de l'eau souterraine dans des conditions environnementales naturelles (Ellenrieder et Reinhard, 1988 ; Gerkens et Franklin, 1989 ; Haag et Mill, 1988). De ce fait, les ratios 1,1-DCE/TCA peuvent être utilisés pour dater la contamination de la nappe (Gauthier et Murphy, 2003 ; Wing, 1997).

En présence d'une zone source de DNAPL, la cinétique de dissolution de la phase organique, qui détermine les concentrations d'espèces dissoutes, dépend de plusieurs paramètres tels que

la masse, la solubilité, la vitesse des écoulements et les dispersivités (Clement et al., 2004 ; Nambi et Powers, 2000 ; Powers et al., 1992).

Dans ce chapitre, nous étudions le fonctionnement des sources de TCA identifiées au droit du site de l'UGB (section 5.2). Ce site ayant fait l'objet d'un suivi régulier des concentrations des contaminants sur près de 20 ans (2002-2020), de longues chroniques de concentrations de TCA et 1,1-DCE ont été acquises en aval immédiat du site. Sur ces chroniques, plusieurs pics de formes et de résolutions différentes sont observés, ainsi que de faibles concentrations qui persistent jusqu'à nos jours. Afin de déterminer la cinétique de dissolution de la source et caractériser l'hydrodynamique de l'aquifère contaminé, différents modèles analytiques et numériques prenant en compte différents processus ont été étudiés et les résultats comparés aux données mesurées. Ces modèles ont été développés afin de comprendre l'origine des espèces dissoutes et la persistance de ces contaminants dans les eaux souterraines deux décennies après l'arrêt de leur utilisation.

Les principaux objectifs de ce chapitre sont d'utiliser les propriétés de dégradation du TCA pour déterminer si (i) les différents pics observés sont le résultat d'événements de contamination distincts ou le résultat de différentes voies de migration, (ii) si le TCA était présent sous forme de NAPL ou sous forme de source dissoute à son arrivée dans la nappe, et (iii) s'il est possible de dater l'origine de la contamination.

7.2. **Matériel et méthode**

7.2.1. Rappel synthétique sur le site étudié

Le site étudié est une usine de production de véhicules automobiles depuis 1970. Il abrite des bâtiments dédiés aux activités d'emboutissage, de peinture, de stockage et de logistique. Le site repose sur des limons quaternaires surplombant la craie du Sénonien. Cette craie a une épaisseur d'environ 65 m et son substratum est constitué des marnes du Turonien moyen et inférieur, qui sont des formations imperméables (Figure 42).

Au droit du site, les eaux souterraines s'écoulent globalement du sud-ouest vers le nord-est, avec un gradient hydraulique moyen de 1,5 ‰ (Figure 69).

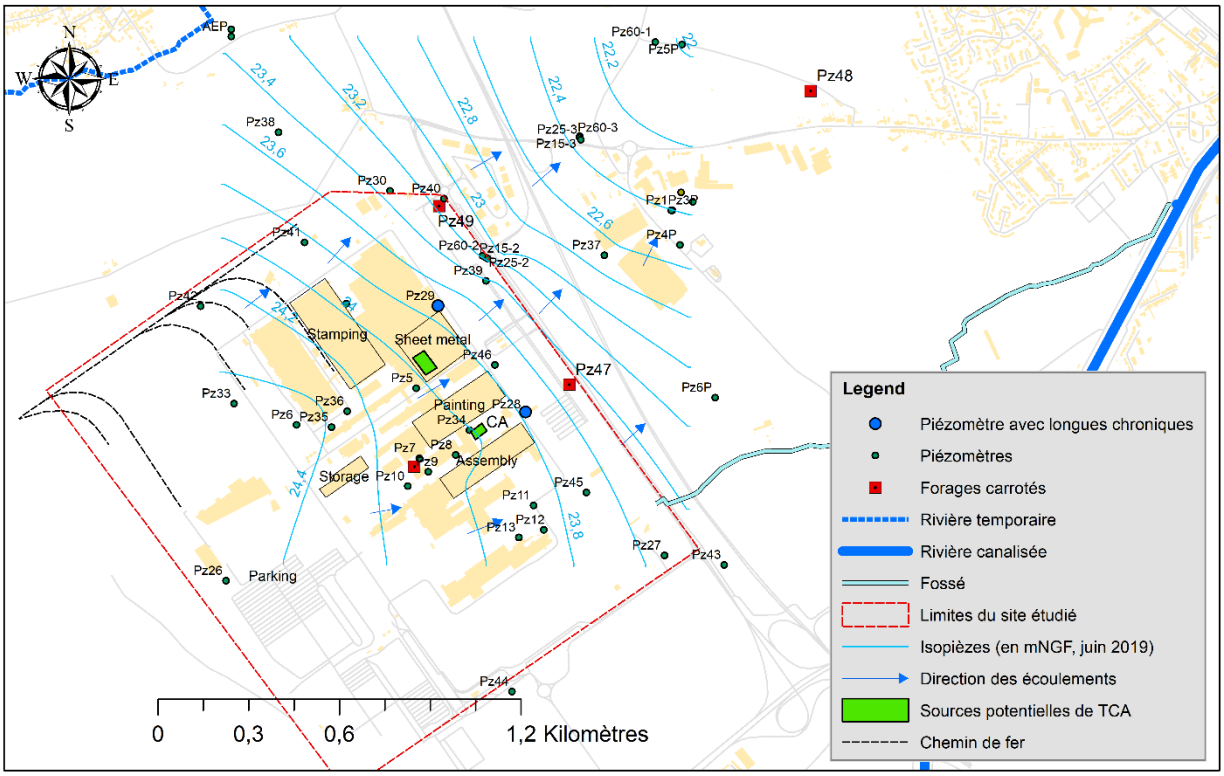


Figure 69 : Carte du site avec l'emplacement des piézomètres. Les rectangles verts indiquent l'emplacement des zones sources de TCA. Les carrés rouges indiquent l'emplacement de prélèvement des carottes analysées pour déterminer les porosités de la craie. Les cercles bleus indiquent l'emplacement des piézomètres où de longues séries de données de concentrations de TCA et 1,1-DCE sont disponibles. La flèche bleue indique le sens général des écoulements.

Des sondages sols réalisés entre 0 et 5 m de profondeur, entre 2002 et 2018, ont permis de délimiter les zones sources potentielles. Les deux sources les plus importantes de TCA sont situées à côté du bâtiment de dilution de peinture et à l'extrémité sud du bâtiment de tôlerie. Ces deux zones sources étaient déjà identifiées pour un risque de contamination. En effet, la zone source du bâtiment CA est une zone de dilution de peinture, et la zone source du bâtiment « tôlerie » est l'emplacement d'un ancien atelier de dégraissage de pièces métalliques où le 1,1,1-TCA était utilisé.

L'analyse des paramètres physico-chimiques a montré pour tous les piézomètres (sauf Pz9) un taux d'oxygène dissous compris entre 1 et 10 mg L^{-1} et un potentiel redox qui varie entre 100 et 220 mV.

7.2.2. La contamination de la nappe et les chroniques de concentrations des chloroéthanes

La contamination des eaux souterraines par les solvants chlorés a été détectée sur le site en 2002 et le suivi des concentrations a été mis en route depuis lors. D'autre part, l'usine a cessé d'utiliser le TCA et les produits similaires depuis l'an 2000. Cependant, 20 ans après l'arrêt d'usage de ces produits, le TCA et le 1,1-DCE sont toujours quantifiés dans la nappe de la craie au droit du site.

Les chroniques de concentrations que nous allons modéliser dans ce chapitre ont été obtenues grâce aux prélèvements d'échantillons d'eaux par plusieurs sociétés et les analyses réalisées par divers laboratoires d'analyse, conformément à la norme française FD X 31-615 de décembre 2000 relative au prélèvement des eaux souterraines en forage. Les prélèvements ont été réalisés suivant le protocole décrit dans la section (3.3.1) précédent.

Les limites de quantification pour le TCA et le 1,1-DCE sont restées constantes depuis 2002 et sont de 0,5 µg L^{-1} (soit $3{,}5.10^{-9}$ et $5{,}16.10^{-9}$ mol L^{-1} pour le TCA et le 1,1-DCE, respectivement).

Les chroniques de concentrations pour Pz28 et Pz29 situés en aval et à proximité des sources de contamination sont présentées dans la Figure 70.

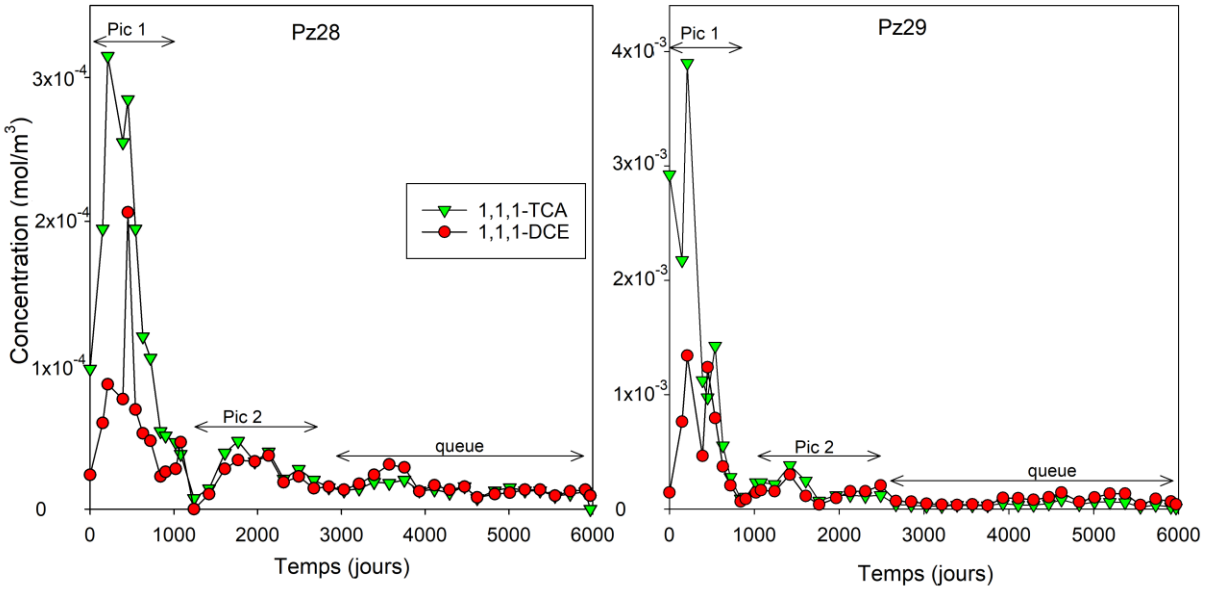


Figure 70 : Évolution temporelle des concentrations de TCA et de 1,1-DCE au droit des piézomètres Pz28 et Pz29 depuis 2002. Les pics et la queue des faibles concentrations sont identifiables sur les deux chroniques de Pz28 et Pz29

Sur ces figures, deux pics de formes distinctes peuvent être observés. Entre 0 et 1000 jours, un premier pic étroit de forte amplitude (concentrations maximales mesurées de 3.10^{-7} et 4.10^{-6} mol L^{-1}sur Pz28 et Pz29, respectivement) a été observé. Après ce premier pic, un deuxième pic plus petit (concentrations maximales mesurées de 6.10^{-8} et 5.10^{-7} mol L^{-1} sur Pz28 et Pz29, respectivement) s'étale dans l'intervalle entre 1000 et 2500 jours. Ensuite, les concentrations mesurées ont évolué entre 1.10^{-8} et 8.10^{-8} mol L^{-1} au droit de Pz29 et entre 7.10^{-9} et 2.10^{-8} µg L^{-1} au droit de Pz28. Ces faibles concentrations (quelques µg L^{-1}) persistent jusqu'à présent.

7.2.3. Estimation des erreurs sur les ratios 1,1-DCE/TCA calculés

Les limites de quantification induisent des erreurs sur les ratios 1,1-DCE/TCA calculés. Ces erreurs sont d'autant plus importantes que les concentrations mesurées sont proches de ces limites. Les incertitudes ΔR sur les ratios 1,1-DCE/TCA ont donc été calculées en utilisant la méthode de propagation des erreurs :

$$\Delta R = \frac{C_w^{DCE}}{C_w^{TCA}} \sqrt{\left(\frac{\Delta_{DCE}}{C_w^{DCE}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{TCA}}{C_w^{TCA}}\right)^2} \quad (29)$$

où :

- Δ_{DCE} et Δ_{TCA} sont les incertitudes absolues, considérées comme égales aux limites de quantification du 1,1-DCE et du TCA respectivement ;
- C_w^{DCE} et C_w^{TCA} sont respectivement les concentrations mesurées de 1,1-DCE et de TCA.

Comme l'a montré Wing (1997), et puisque la transformation du TCA sur le site est principalement par déshydrohalogénation et par hydrolyse, le taux de transformation peut être exprimé comme :

$$\ln\left(1 + 4\frac{C_w^{DCE}(t)}{C_w^{TCA}(t)}\right) = k_{deg}t \quad (30)$$

La constante 4 devant le rapport des concentrations de l'équation 30 provient du rendement de 25% de 1,1-DCE produit par transformation TCA (Ellenrieder et Reinhard, 1988 ; Gerkens et Franklin, 1989 ; Haag et Mill, 1988 ; Vogel et McCarty, 1987 ; Wing, 1997).

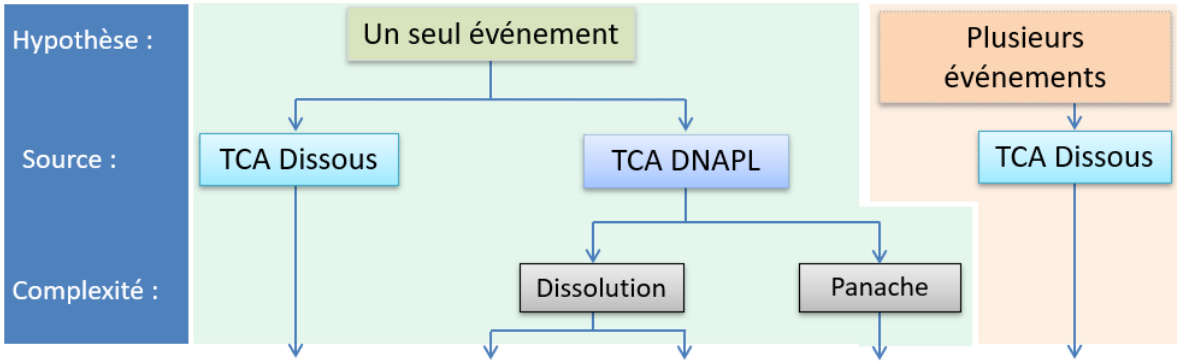
7.2.4. Les hypothèses de modélisation

Au total, six modèles 2D ont été construits pour reproduire le plus fidèlement possible le fonctionnement hydrodispersif et chimique de la source de contamination au droit du site, tout

en respectant la littérature et les données mesurées. Ces différents modèles ont été construits de sorte à comprendre le rôle de chaque paramètre sur les concentrations de TCA et de 1,1-DCE observés et à trouver le modèle le plus fidèle aux données mesurées.

Les modèles présentent une ou deux sources dissoutes ou source en phase organique (DNAPL) et placées dans un champ de conductivité hydraulique qui peut être homogène (Falta et al., 2005a ; Falta et al., 2005b) ou hétérogène (Nambi et Powers, 2000 ; Rivett et al., 2001). Le milieu peut avoir une porosité unique ou une double porosité, appelée « *dual domain* » (Zheng et Wang, 1999).

Les caractéristiques des différents modèles sont résumées dans la Figure 71.



N° modèle	1	2	3/4	5	6
Dénomination	« TCA dissous »	« Source NAPL homogène »	« Source NAPL hétérogène »	« Dual domain »	« Pollutions successives »
Type de modèle	analytique	analytique	**numérique**	**numérique**	analytique
Champ de conductivité (***K***)	homogène	homogène	**hétérogène**	homogène	homogène
Champ de porosité (***θ***)	homogène	homogène	homogène	**2 types de porosité**	homogène

Figure 71 : Caractéristiques des modèles élaborés avec les hypothèses sur le nombre d'événement de contamination et le type de source

7.2.4.1. Dissolution de NAPL

La dissolution des NAPL se produit à l'interface eau-NAPL. On suppose ici, comme dans la littérature (Lemke et Abriola, 2006 ; Powers et al., 1994 ; Zhu et Sykes, 2004), que l'expression de la force motrice linéaire est appropriée pour représenter le flux de transfert de masse J^0 (mol L^{-1} d^{-1}):

$$J^0 = \lambda(C_{WSAT} - C_W), \quad (31)$$

où λ est le coefficient de dissolution (d^{-1}), C_{WSAT} la solubilité (mol L^{-1}) et C_W est la concentration (de TCA) dans la phase aqueuse (mol L^{-1}).

La dissolution à partir d'une source hétérogène a également été considérée. La source hétérogène consiste en une zone source de TCA avec une partie située dans une zone de faible perméabilité (lowK) et le reste localisé dans une zone ayant la même perméabilité que l'ensemble du domaine (globK).

Les modèles 3 à 5 incluent une source NAPL. Dans le modèle 5, le 1,1-DCE est considéré comme se redistribuant dans la phase NAPL une fois qu'il a été produit par la dégradation du TCA, comme le montrent par exemple Ramsburg et al. (2010) pour d'autres substances. La proportion de 1,1-DCE étant difficile à connaître, elle a été supposée à l'équilibre avec la phase dissoute, compte tenu de la dissolution aqueuse suivant la loi de Raoult.

7.2.4.2. Le transport et la dégradation des espèces dissoutes

- **Les modèles analytiques (modèle 1 et 6)**

Dans l'approche la plus simple, le transport est considéré comme se produisant dans un milieu homogène, ce qui conduit à une équation analytique 2D pour l'injection d'une masse au temps *0* avec une vitesse de pore *v* dans la direction *x*, donnée par l'équation (32) (Bear, 2012) :

$$C(x,y,t) = \frac{M_0/\theta}{4\pi vt\sqrt{\alpha_L\alpha_T}} exp\left(-\frac{(x-vt)^2}{4\alpha_L vt} - \frac{y^2}{4\alpha_T vt}\right)\exp\left(-k_{deg}.t\right) \quad (32)$$

avec :

- M_0 : la masse injectée (mol m^{-1}),
- θ : la porosité effective (-),
- α_L et α_T : les dispersivités longitudinales et transversales (m),
- k_{deg} est la constante de dégradation du TCA (s^{-1}).

La concentration de TCA et de 1,1-DCE peut être calculée de manière itérative dans un tableur, en utilisant une cinétique du premier ordre (Battersby, 1990 ; Wing, 1997) :

$$\frac{dC_w^{TCA}}{dt} = -k_{deg}C_w^{TCA}, \quad (33)$$

ce qui implique :

$$C_w^{TCA}(t) = C_w^{TCA}(0)\exp\left(-k_{deg}.t\right) \tag{34}$$

$$C_w^{DCE}(t) = C_w^{TCA}(0)[1 - \exp\left(-k_{deg}.t\right)]r_H \tag{35}$$

où :

- r_H est le rendement en 1,1-DCE issu de la dégradation aérobie du TCA (-),
- $C_w^{TCA}(t)$, $C_w^{DCE}(t)$ sont les concentrations de TCA et 1,1-DCE dissous (mol L^{-1}) au temps *t*.

- **Les modèles numériques (modèle 2, 3, 4 et 5)**

Les équations ont été résolues avec le code MT3DMS (Zheng et Wang, 1999) en utilisant TVD pour le schéma advectif. Le maillage, les conditions aux limites et le modèle d'écoulement sont présentés dans la Figure 72.

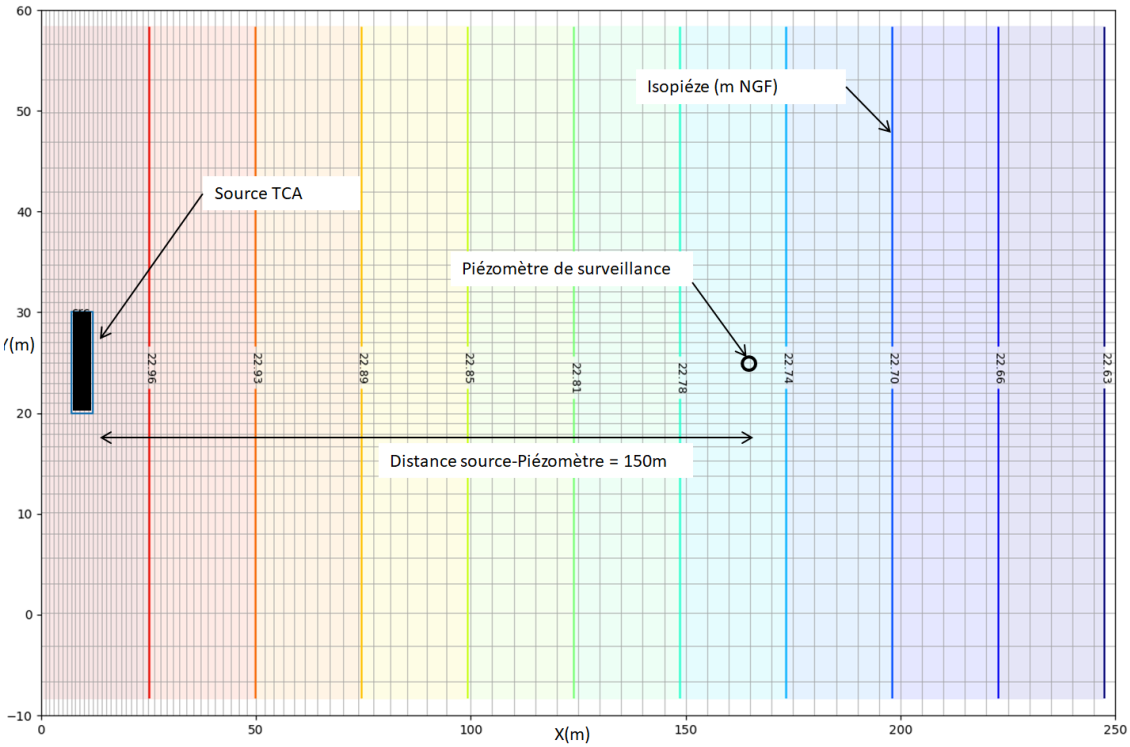


Figure 72 : Discrétisation spatiale du domaine et modèle d'écoulement Modflow de la modélisation numérique. Les charges hydrauliques de la limite amont (x = 0) et de la limite aval (x = 250 m) sont fixées à 23,0 m et 22,6 m afin de reproduire le gradient hydraulique de 1,5‰ observé sur le site. Les paramètres hydrodynamiques de chaque modèle sont présentés dans le Tableau 14. Pour le modèle de transport, le pas de temps de simulation est de 25 jours pour une durée totale de 6000 jours.

La dégradation du TCA est considérée en spécifiant une constante du premier ordre. Le transport de substances dissoutes dans un milieu fracturé, ou dans un milieu très hétérogène comme l'aquifère considéré, peut être conceptualisé à travers un modèle à double porosité (Zheng et Wang, 1999). Ce modèle est constitué de deux domaines : le domaine immobile ou matriciel (θ_{im}) et le domaine mobile ou fracturé(θ_m). Les échanges entre les deux domaines se font au travers d'un coefficient d'échange (ζ). D'où la formulation suivante (Zheng et Wang, 1999) :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\theta_m D_{ij} \frac{\partial C_m}{\partial x_j}\right) - \frac{\partial C_m}{\partial t}(\theta_m v_i C_m) + q_s C_s - q_s' C_m - k_{deg}\theta_m C_m - k_{deg}\theta_{im} C_{im} \quad (36)$$

La conservation de la masse implique que :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \zeta(C_m - C_{im}) - k_{deg}\theta_{im} C_{im} \quad (37)$$

où :

C_m et C_{im} sont respectivement la concentration dans le domaine mobile et immobile (mol L^{-1});

θ_m et θ_{im} sont respectivement les porosités mobile et immobile (-);

k_{deg} est le taux de dégradation présent dans les deux domaines (mol L^{-1}) ;

ζ est le taux de transfert entre les domaines (d^{-1}).

La Figure 73 est une représentation conceptuelle de l'ensemble des six modèles étudiés.

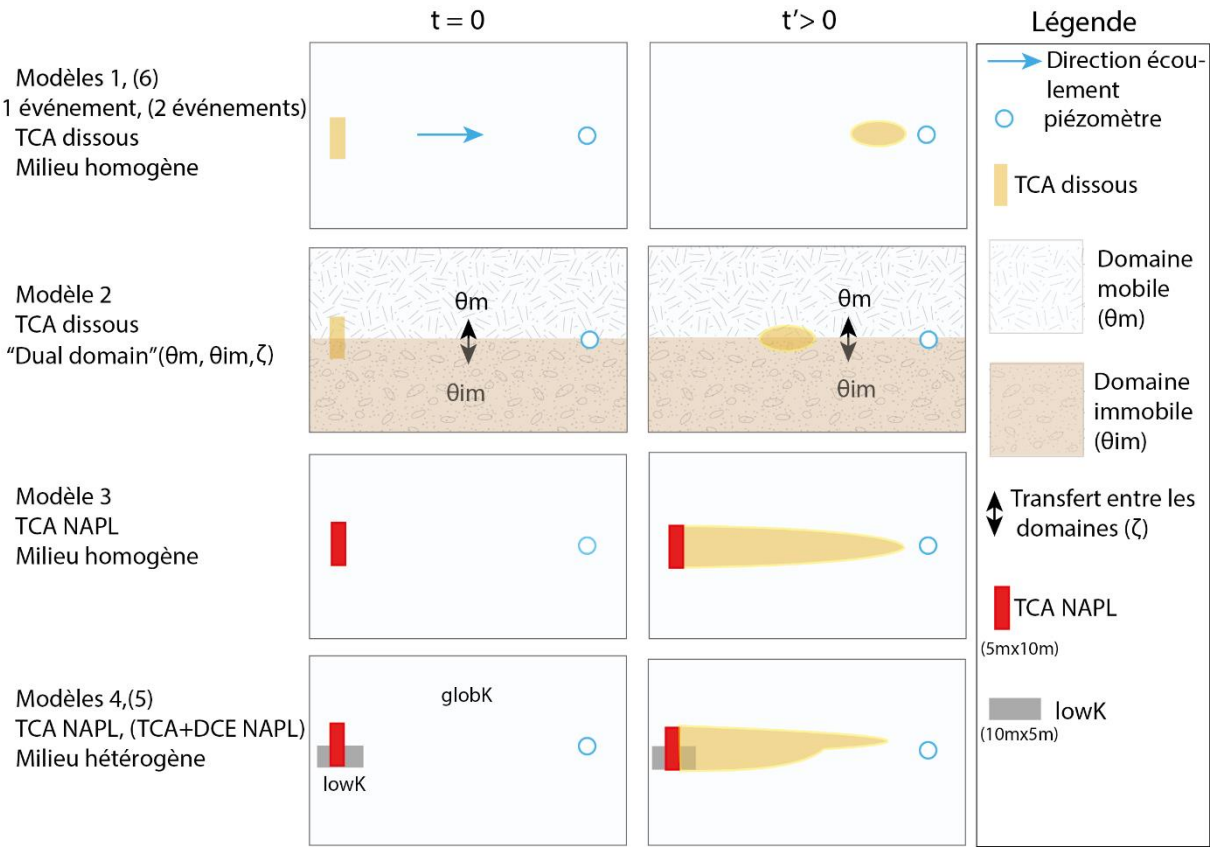


Figure 73 : Représentation conceptuelle des modèles. À gauche (t=0), les modèles conceptuels au début de la contamination, et à droite plus tard dans le temps (t>0) suite au transport

7.2.4.3. Les paramètres des modèles

Pour tous les modèles, la distance entre la source et le piézomètre de suivi a été fixée à 150 m, ce qui correspond approximativement à ce qu'indiquent les résultats de la délimitation des zones sources sur le site.

Pour les modèles de transport, le gradient hydraulique du domaine a été fixé à 1,5 ‰, conformément aux données des cartes piézométriques du site. Le rendement en 1,1-DCE (r_H) est considéré égal à 0,25 comme discuté précédemment dans la section (7.2.3).

Le Tableau 14 ci-dessous résume les autres paramètres pour chacun des modèles.

Tableau 14 : Synthèse des paramètres optimisés du modèle ; les paramètres entre parenthèses sont pour Pz29 lorsqu'il est différent de Pz28, et entre crochets pour le deuxième événement de contamination

Numéro de modèle	**Symbole**		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Type de source	-		TCA dissous	TCA NAPL	TCA NAPL	TCA NAPL	TCA+1,1-DCE NAPL	TCA dissous
Conductivité hydraulique de la zone source	-		homogène	homogène	homogène	hétérogène	hétérogène	homogène
Caractéristique de la zone du panache	-		homogène	« dual domain »	homogène	homogène	homogène	homogène
Origine de la contamination à partir du début des mesures	-	(d)	-3700 (-4000)	-3700 (-4000)	-3700 (-4000)	-3700 (-4000)	-3700 (-4000)	-3700 (-4000)
Constante de dissolution λ	λ	(d^{-1})	N. A	N. A	0,003	0,001 (0,05)	0,002 (0,004)	N. A
TCA NAPL à t=0	-	(mol m^{-1})	N. A	N. A	0,50	0,50	0,5 (0,9)	N. A
TCA dissous à t=0	-	(mol m^{-1})	0,03 (0,46)	0,12 (1,00)	0,00	0,15 (1,80)	0,16 (1,70)	[0,21] [(2,70)]
DCE NAPL à t=0	-	(mol m^{-1})	N. A	N. A	N. A	N. A	0,3 (0,6)	N. A
DCE dissous à t =0	-	(mol m^{-1})	0,00	0,03 (0,30)	0,00	0,03 (0,60)	0,04 (0,60)	[0,00]
Conductivité hydraulique globale	globK	(m d^{-1})	25,0 (50,0)	15,0 (50,7)	15,0	5,0 (10,0)	5,0 (10,0)	25,0 (50,0)
Conductivité hydraulique de la zone à faible perméabilité	lowK	(m d^{-1})	N. A	N. A	N. A	0,05	0,05	N. A
Dispersivité longitudinale	α_L	(m)	30	30	30	30	30	30
Dispersivité transversale	α_T	(m)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Porosité immobile	θ_{im}	(-)	N. A	0,20	N. A	N. A	N. A	N. A
Porosité mobile	θ_m	(-)	0,15	0,10 (0,15)	0,15	0,15	0,15	0,15
Cinétique de transfert	ζ	(d^{-1})	N. A	$2{,}00.10^{-4}$	N. A	N. A	N. A	N. A

7.3. **Résultats**

7.3.1. La constante de dégradation du TCA et l'origine de la contamination

L'équation 30 peut être représentée linéairement en fonction du logarithme du temps, avec la constante cinétique du premier ordre donnée par la pente de la droite de régression. La Figure 74 montre l'évolution temporelle observée des ratios 1,1-DCE/TCA pour les deux piézomètres Pz28 et Pz29.

On observe que les ratios augmentent assez linéairement, passant de 0,5 à 2 pour Pz28 et de 0,5 à 2,5 pour Pz29. Au-delà (entre 4000 et 6000 jours), l'augmentation des ratios devient plus faible pour Pz29 et se stabilise pour Pz28.

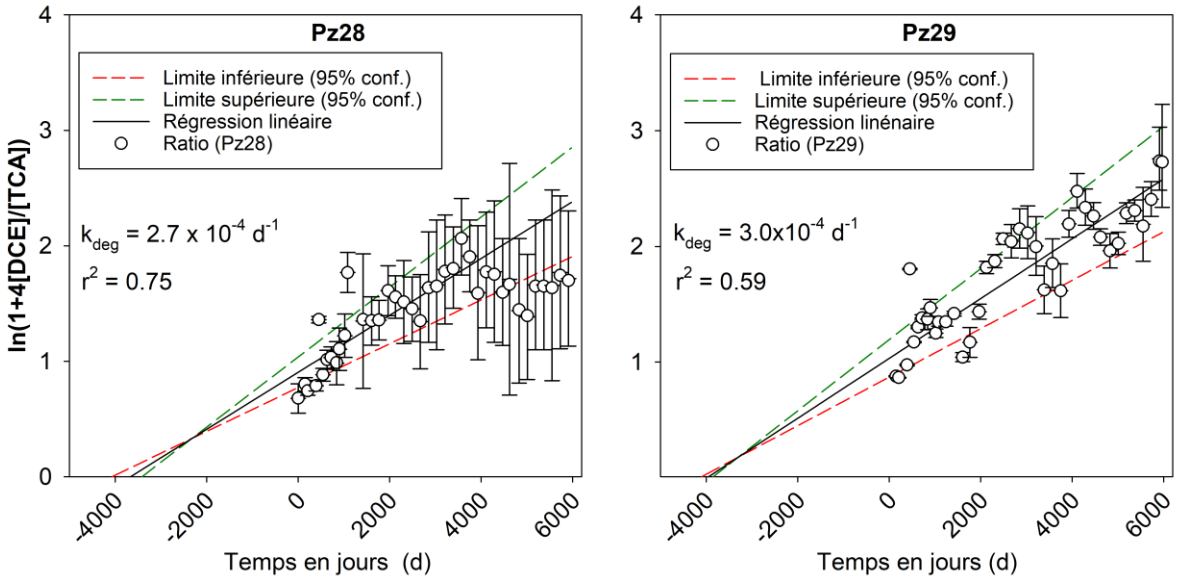


Figure 74 : Estimation de la constante de transformation du 1,1,1-TCA et origine de la contamination

On peut voir que la pente ajustée est légèrement plus élevée sur Pz29 que sur Pz28. Cependant, les incertitudes de l'ajustement suggèrent que ces valeurs ne sont pas statistiquement différentes. On peut aussi voir que sur Pz28 la pente est plus élevée dans la période 0-1500 jours, puis presque plate de 4000 à 6000 jours. Pour Pz29, il y a des variations assez importantes de la pente sans raisons évidentes (pas de lien en particulier avec la fluctuation de la piézométrie).

Comme le 1,1-DCE est formé à partir de l'hydrolyse du TCA, le ratio 1,1-DCE/TCA peut être utilisé pour déterminer l'âge de l'arrivée du TCA dans la nappe (Gauthier et Murphy, 2003 ; Wing, 1997). Wing (1997) a montré que le point d'intersection de la droite de régression des ratios avec l'axe temporel donne une estimation de la date de la contamination. Les points d'intersection avec l'axe temporel sont sensiblement les mêmes sur Pz28 et Pz29, ce qui

consolide l'estimation de datation de la contamination. Il est d'environ −4000 jours en prenant pour référence de temps le début du suivi en 2002. Cela correspondant à environ 11 ans avant le début du suivi, soit une contamination de la nappe qui remonte à 1991.

Pour faire de telles estimations, il est important de prendre en compte les incertitudes des concentrations sur les ratios calculés (Gauthier et Murphy, 2003). Ces incertitudes sont de 8 mois et 1,8 an sur la base des données de Pz28 et Pz29.

Le fait que l'origine de contamination est antérieure au début des mesures de concentration sur les piézomètres expliquerait le fait que les ratios 1,1-DCE/TCA étaient déjà élevés au début des mesures (environ 0,5).

7.3.2. Résultats des modèles

- Le modèle 1 : Une source de TCA dissous dans un milieu homogène

Les paramètres de transport de l'équation 32 ont été optimisés grâce au solveur Excel, ce qui conduit à un bon ajustement du pic principal du TCA et du 1,1-DCE dans pour les deux piézomètres. En conséquence, le RMSE (la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne) des ratios DCE/TCA est inférieure à 0,5 (Figure 75).

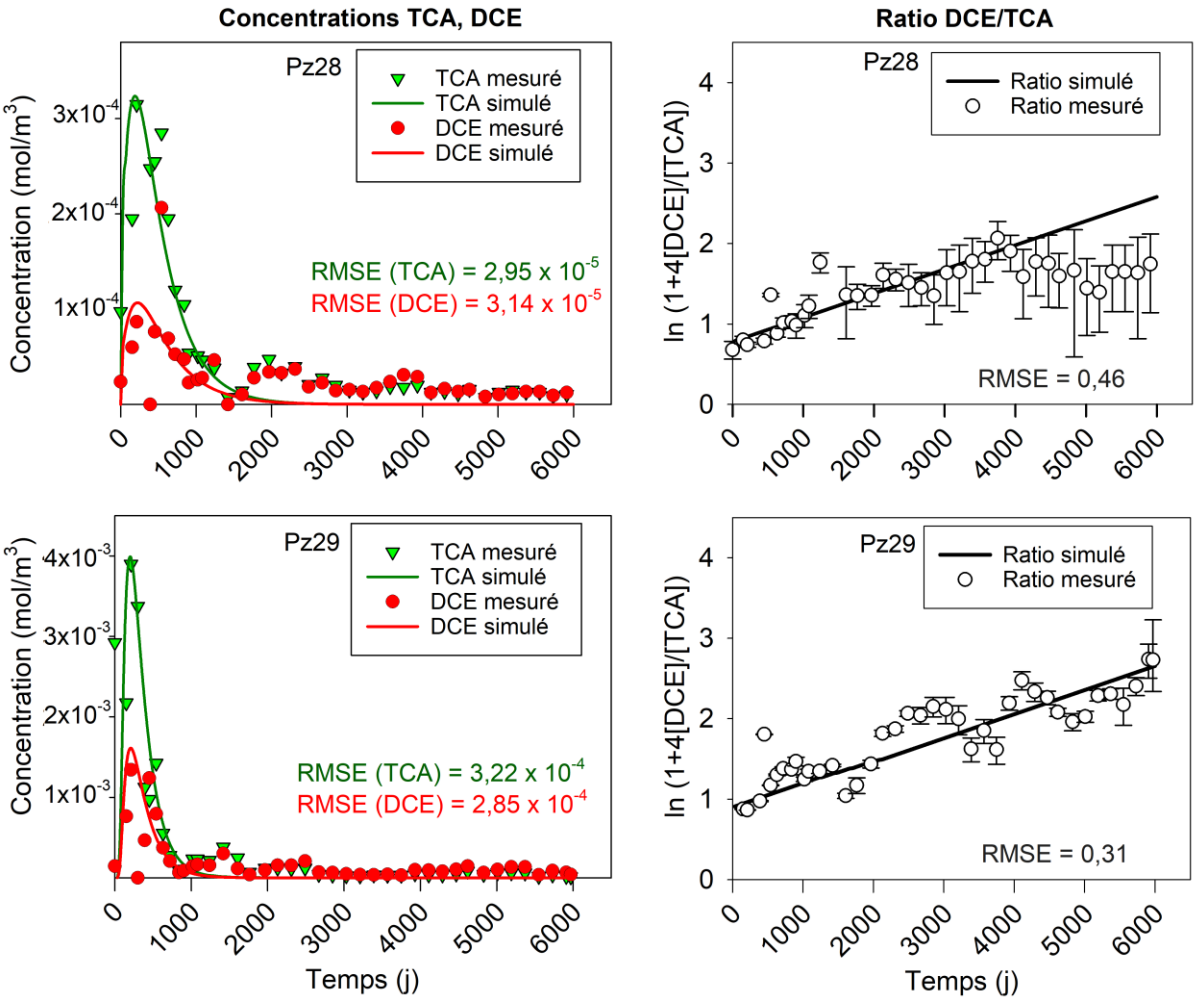


Figure 75 : Concentrations de TCA, DCE et ratio DCE/TCA mesurées sur Pz28 et Pz29 comparés aux valeurs simulées avec le modèle 1 sous l'hypothèse d'une source de TCA dissous dans un milieu homogène

Le ratio est également assez bien ajusté, le problème majeur provient des concentrations à long terme qui sont nulles dans le modèle alors que celles mesurées sont autour de 10^{-8} mol L^{-1}, c'est-à-dire autour des limites réglementaires.

- Modèle 2 : Une source de TCA dissous dans un milieu à double porosité, nommé « dual domain ».

Dans le cas d'un milieu à double porosité, le TCA présent dans les zones mobiles est rapidement mobilisé, conduisant à un pic de concentration qui commence à diminuer après l'épuisement du TCA dans la zone mobile. Cependant, le TCA de la zone immobile est échangé par diffusion avec la zone mobile (Wefer-Roehl et al., 2001) et a pour effet une extension de la queue du pic

de concentration (Figure 76), contrairement à ce qui se passe dans un milieu de porosité homogène où les concentrations chutent rapidement après le pic (Figure 76).

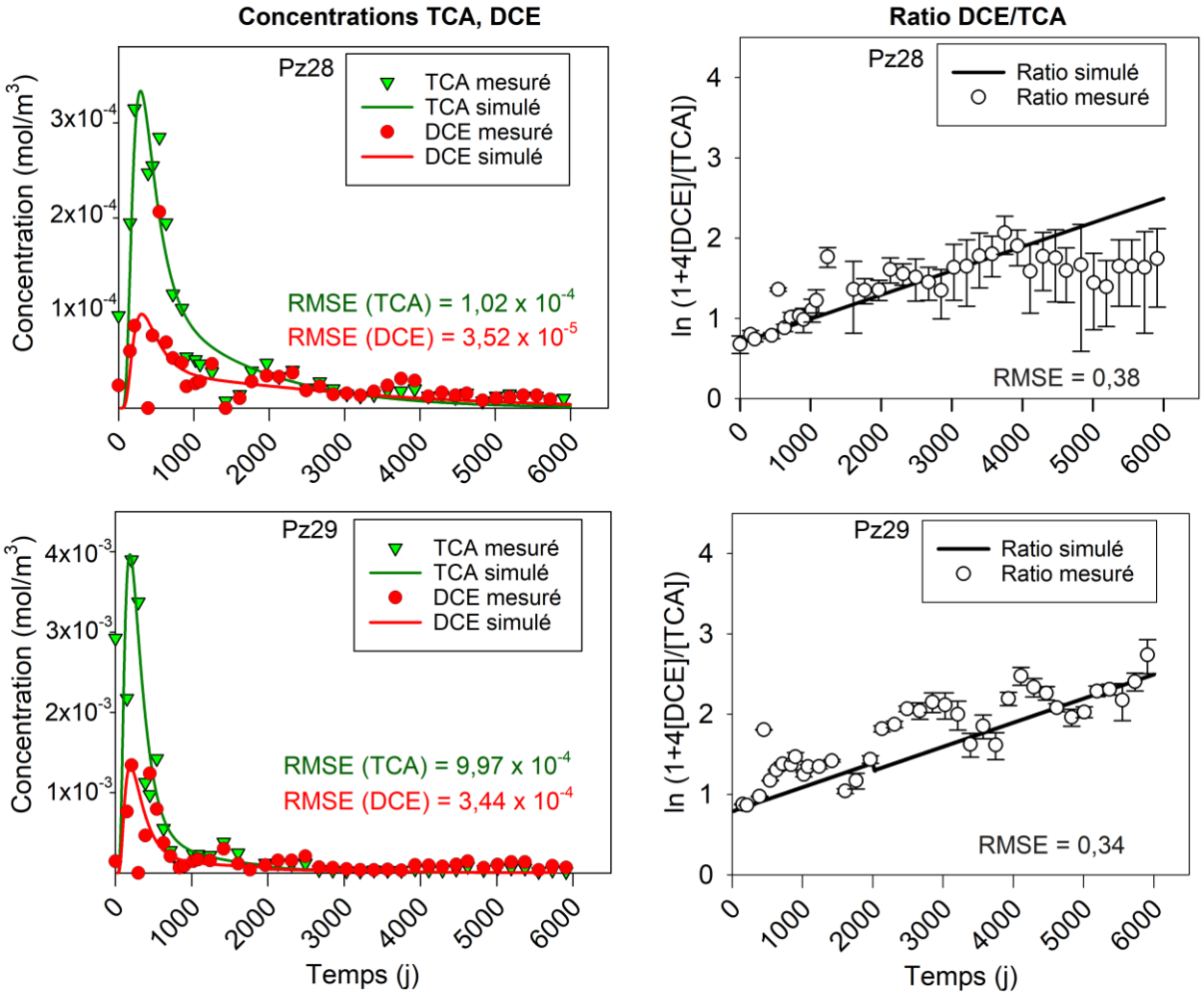


Figure 76 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées par le modèle 2 sous l'hypothèse d'un milieu à double porosité

- Modèle 3 : Une source de NAPL dans un milieu homogène

Dans le cas d'un milieu homogène, une source de NAPL donne des concentrations dans le panache qui atteignent l'équilibre. Par conséquent, le ratio 1,1-DCE/TCA devient constant atteignent l'équilibre comme le montre la Figure 77. Avec une simple source organique, les concentrations et les ratios ne sont pas correctement ajustés.

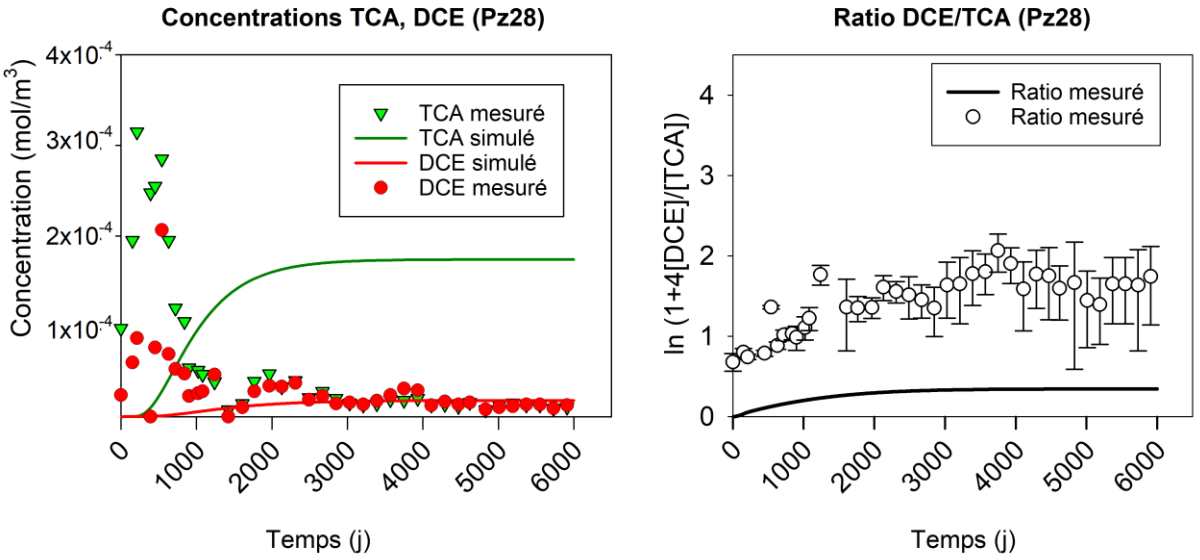


Figure 77 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées par le modèle 3 sous l'hypothèse d'une source de NAPL en milieu homogène.

- Modèle 4 : Source de TCA en phase NAPL dans un milieu de conductivité hydraulique hétérogène avec une seule valeur de porosité.

Dans un milieu hétérogène avec comme source de TCA en phase organique (cas du modèle 4), on observe que les concentrations des espèces dissoutes dans le panache varient avec le temps et, par conséquent, le rapport 1,1-DCE/TCA connaît des périodes de croissance, de décroissance et de stabilisation (courbes continues de la Figure 78).

La constante de dissolution ajustée conduit à une dissolution très rapide de la partie de la source située dans la zone de conductivité hydraulique « normale » globK et conduit ainsi à un pic similaire à celui d'une source dissoute. Ensuite, la dissolution est beaucoup plus lente car le flux d'eau traversant la zone de faible conductivité hydraulique est très faible, conduisant à de faibles concentrations qui durent jusqu'à ce que la source de NAPL s'épuise.

- Modèle 5 : Source de TCA et de 1,1-DCE en phase NAPL dans un milieu de conductivité hydraulique hétérogène avec une seule valeur de porosité.

Avec du 1,1-DCE dans la source, les ratios 1,1-DCE/TCA restent élevés plus longtemps (courbes discontinues de la Figure 78).

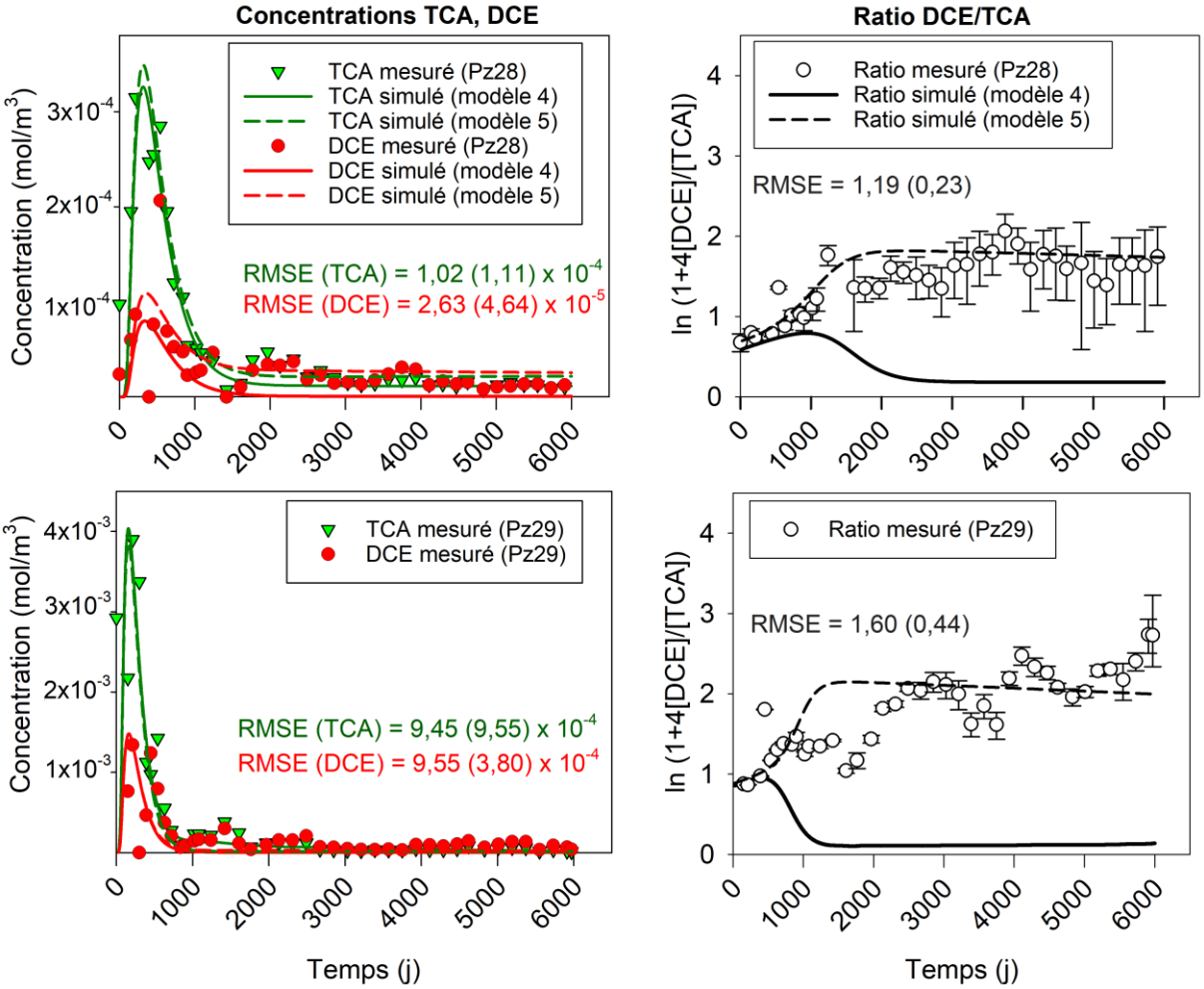


Figure 78 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées (les courbes continues correspondent au modèle 4 et les courbes en pointillés au modèle 5). Les RMSE pour le modèle 5 sont entre parenthèses.

- Modèle 6 : Source de TCA dissous dans un milieu homogène avec une contamination en deux épisodes

Les modèles précédents montrent qu'avec un seul événement de contamination, le deuxième pic de concentration n'est pas reproductible. Dans l'hypothèse d'une double contamination séparée dans le temps, on obtient une reproduction des deux pics comme le montre la Figure 79.

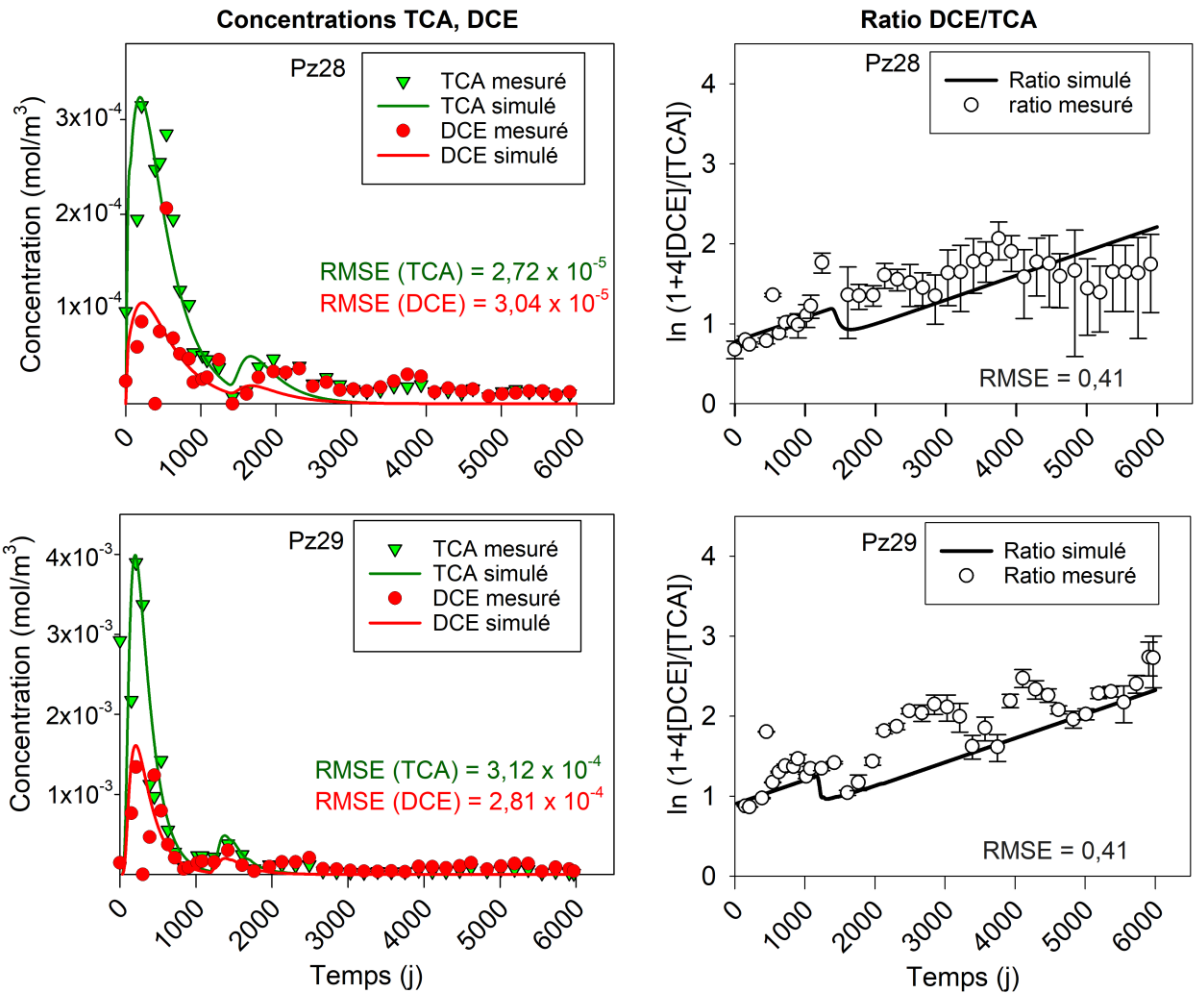


Figure 79 : Concentrations mesurées de TCA, DCE et ratio DCE/TCA comparés aux valeurs simulées avec le modèle 6, sous l'hypothèse d'une contamination en deux événements

Dans ces conditions, le ratio augmente avec le temps, puis on observe une baisse suivie d'une reprise de la croissance linéaire.

Le RMSE des différents modèles par rapport aux concentrations et ratios mesurés est présenté dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs de RMSE des concentrations du TCA, du 1,1-DCE et du ratio 1,1-DCE/TCA pour les différents modèles

Numéro du modèle	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Nom du modèle	TCA dissous dans une source homogène	TCA dissous dans un domain à double porosité	Source de NAPL homogène	Source de NAPL hétérogène	NAPL de 1,1-DCE et TCA dans un milieu hétérogène	TCA dissous avec 2 événements de contamination
TCA, Pz28	$2,95 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-4}$	N. A	$1,02 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-5}$
TCA, Pz29	$3,22 \times 10^{-4}$	$9,97 \times 10^{-4}$	N. A	$9,45 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-4}$
1,1-DCE, Pz28	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-5}$	N. A	$2,63 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^{-5}$	$3,04 \times 10^{-5}$
1,1-DCE, Pz29	$2,85 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$	N. A	$9,55 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$
Ratio, Pz28	0,46	0,38	N. A	1,19	0,23	0,41
Ratio, Pz29	0,31	0,34	N. A	1,60	0,44	0,41

7.4. **Discussion**

7.4.1. Comparaison des modèles

Les résultats du modèle 1 (TCA dissous en milieu homogène en un seul événement) et du modèle 6 (TCA dissous en milieu homogène en deux événements) montrent de bonnes optimisations sur les ratios 1,1-DCE/TCA (RMSE < 0,50).

Le modèle à deux événements simule également le deuxième pic de concentrations et par conséquent montre donc une baisse du ratio au début du deuxième événement, due à l'arrivée d'une fraction de TCA dissous encore non dégradée. Cependant, pour ces modèles de transport purs, les queues de faibles concentrations après 2000 jours ne sont pas reproduites.

Contrairement au modèle 1, le modèle à double domaine donne un pic qui diminue plus lentement. Les faibles concentrations durent donc un peu plus longtemps qu'en milieu homogène.

La principale faiblesse des modèles avec TCA dissous est leur incapacité à prendre en compte les faibles concentrations qui persistent après les pics. En cela, les modèles en milieu

hétérogène, en plus du fait que le premier pic est bien ajusté, donnent un meilleur ajustement de la queue des faibles concentrations de TCA et de 1,1-DCE.

Les modèles 4 et 5 donnent des évolutions de concentrations très similaires entre 0 et 1000 jours. Cependant, l'évolution post-premier pic est plus sensible à la présence ou à l'absence d'une phase organique de 1,1-DCE dans la source. Dans le cas de la présence d'une phase organique de 1,1-DCE dans la source (modèle 5), les ratios simulés sont plus proches des valeurs observées. Ceci suggère la présence dans la zone source d'une phase organique de 1,1-DCE. Cette situation pourrait s'expliquer par le retour du 1,1-DCE dissous dans la phase organique, retour généré par l'affinité du 1,1-DCE pour la phase organique pure (Ramsburg et al., 2010).

7.4.2. Évolution de la phase organique et explication possible de la queue des faibles concentrations

Des expérimentations ont été menées sur l'efficacité de l'élimination d'une source de NAPL en zone de porosité hétérogène et l'impact que la distribution non uniforme des zones sources de NAPL a sur la réduction des flux massiques (Akyol, 2018 ; Akyol et al., 2013 ; Akyol et Turkkan, 2018). Les résultats ont montré une évolution des flux de masse en plusieurs étapes. La cause de ce comportement en plusieurs étapes a été attribuée à l'hétérogénéité de la zone source de NAPL. En effet, au stade initial, la phase organique au sein de la matrice est hydrauliquement accessible et donne lieu à des concentrations élevées d'espèces dissoutes, comme observé au début des chroniques de concentrations de Pz28 et Pz29. A l'inverse, le stade suivant est contrôlé par la phase organique plus difficilement accessible, conduisant à des concentrations de solutés faibles mais durable qui pourrait expliquer la queue de faibles concentrations qui persistent sur les chroniques de Pz28 et Pz29.

7.5. **Conclusions sur la modélisation du fonctionnement de la source de TCA**

Des chroniques temporelles de concentrations de 1,1,1-TCA et de 1,1-DCE dans les eaux souterraines en aval du site de l'UGB ont été analysées dans ce chapitre à l'aide de modèles de dissolution et de transport-dégradation. Compte tenu des conditions géochimiques de la nappe phréatique, le 1,1-DCE est considéré comme non réactif. Dans les modèles numériques, la distribution des perméabilités et le coefficient de transfert du modèle à double porosité sont

relativement simples et sont certainement moins précis que la géologie réelle de la craie de fracture. Sur les six modèles testés, le modèle 3 ne correspondait ni aux données de concentrations ni aux ratios 1,1-DCE/TCA. Les cinq autres correspondaient relativement bien aux données de concentration, et le modèle 5 était le meilleur modèle pour bien ajuster à la fois les données de concentration et les ratios 1,1-DCE/TCA. Cela suggère donc qu'au droit de ce site, la source est un NAPL composé à la fois de 1,1-DCE et de 1,1,1-TCA, et que le transport doit être modélisé dans un domaine hétérogène. Les résultats des modèles sont en accord avec les travaux de la littérature en ce que le comportement multiphasique, même en cas de pollution en un seul événement, est dicté par le type de dissolution en milieu hétérogène. Afin d'obtenir un ajustement plus précis des concentrations et des ratios 1,1-DCE/TCA, il est possible que la réalité du site comprenne plusieurs évènements, une double porosité et une source résiduelle organique, combinant ainsi plusieurs des modèles présentés. L'objectif de ce travail n'était pas une reproduction très précise des données mais plutôt une démonstration que les concentrations mesurées en Pz28 et Pz29 pouvaient être expliquées par un événement très antérieur.

Chapitre 8. Discussion et perspectives

La forensique environnementale est une discipline qui se développe rapidement avec de nouvelles techniques d'investigations robustes mais aussi en parallèle une règlementation de plus en plus stricte dont l'objet est de prévenir et remédier les impacts des activités anthropiques sur l'environnement. D'un autre côté, les techniques d'analyse des contaminants offrent de plus en plus de possibilités pour mesurer des composés chimiques à des concentrations très faibles. Sur les deux sites étudiés, les concentrations en aval et à proximité des captages sont en dessous des limites usuelles pour la mesure des ratios isotopiques. Dans ces conditions, pour obtenir les informations recherchées telles que les caractéristiques des sources et leurs contributions à des panaches de contaminants, plusieurs approches complémentaires sont nécessaires. Dans ce dernier chapitre, nous résumons dans un premier temps les apports des différentes approches utilisées lors de cette thèse pour caractériser la contamination sur les deux sites. Nous discuterons ensuite le potentiel de ces résultats à améliorer le plan actuel de gestion de la pollution, et l'apport de cette thèse à la littérature scientifique. Enfin, nous discuterons les limites des différentes approches et ferons des propositions de pistes d'amélioration de la caractérisation de la pollution sur les deux sites sur les bases de l'expérience acquise.

8.1. **Interprétation des sources et des transferts sur le site de Sofrastock**

Les investigations sur le site de Sofrastock ont montré que les eaux souterraines au droit des piézomètres localisés dans la partie centrale et nord-ouest du site présentent sur l'année 2019 des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,4 mg L^{-1}. A l'inverse, les eaux au droit des piézomètres en aval immédiat du site présentent des concentrations très faibles de quelques microgrammes par litre. Cette observation a été vérifiée à la fois sur les données historiques de suivi de la qualité des eaux, mais aussi lors des 3 campagnes de prélèvements réalisées dans le cadre de cette thèse. Sur la base de ces résultats, on pouvait déjà argumenter que la pollution du site Sofrastock ne migre pas de façon significative en dehors du site. Cependant, nous avons voulu être plus prudents, étant donné la nature de l'aquifère très complexe et le fait que nous ne disposions pas d'informations sur la migration en profondeur des contaminants. En effet, les prélèvements qui s'effectuent dans le cadre du suivi sont des prélèvements globaux, c'est-à-dire un mélange des eaux de toute la colonne du piézomètre échantillonné, et de ce fait ne donnent aucune indication sur les profondeurs les plus contaminées de la nappe. C'est cela qui a justifié la réalisation de prélèvements ciblés sur les piézomètres profonds. Comme montré dans la section (5.1), les résultats des prélèvements ciblés réalisés sur les piézomètres en sortie de site montrent que l'impact en COHV reste plus localisé dans la partie supérieure de l'aquifère où les coupes stratigraphiques montrent la présence de couches d'argiles et de silex qui constituent en général un obstacle à l'infiltration des COHV.

Nous avons conclu sur la base de ces évidences de faibles concentrations en aval direct et immédiat du site, en plus de la faible migration verticale, que les contaminants quantifiés au droit du site de Sofrastock migrent très peu en direction du captage et par conséquent ne constitueraient pas la source de toutes les concentrations relevées dans l'AEP de l'Habit situé à 7 Km en aval. La seule incertitude sur cette conclusion réside dans la proximité de la vallée sèche où des écoulements préférentiels peuvent constituer un vecteur des contaminants. Cette incertitude reste cependant très faible, puisque le piézomètre Pz13, foré à 60 m de profondeur sur la vallée sèche dans le cadre de la présente thèse a montré des concentrations en chloroéthanes et chloroéthènes inférieures à 2 µg L^{-1}.

Certaines données pourraient indiquer que l'ancien aérodrome serait la source des concentrations observées au puits Bavent qui contribuent à celles du puits de l'Habit. Cependant, ce site n'a pas permis d'aller aussi loin dans les investigations que celui de Douai, aussi les approfondissements ont été menés sur le site de Douai.

8.2. **Interprétation des sources et des transferts sur le site UGB de Douai**

Les investigations réalisées sur le site UGB, avant et durant la thèse ont montré que la nappe de la craie s'écoule du sud-ouest vers le nord-est avec un niveau piézométrique qui varie entre +23 et +25 m NGF au droit du site.

Du point de vue géochimique, la nappe est caractérisée par un taux d'oxygène compris entre 1 et 10 mg L^{-1} et un potentiel redox compris entre 100 et 220 mV, à l'exception de quelques points où les conditions sont plutôt anaérobies. Ces derniers points de la nappe seraient à l'origine de la dégradation du PCE et du TCE en Cis-DCE que l'on mesure dans la nappe. Au sud-ouest du site, la signature chimique des COHV est marquée par une prédominance en chloroéthènes, la partie nord-est est plutôt marquée par une prédominance en chloroéthanes. A l'inverse, les sites de Prémines et Sénéchal sont caractérisés par une prédominance en cis-DCE. A l'aval du site (Groupe 3), les concentrations sont plus importantes qu'à l'amont (Groupe 2). Cette tendance, n'est pas uniquement actuelle mais est bien confirmée par tous les résultats recueillis depuis 10 ans.

Les ratios isotopiques du carbone des eaux souterraines au droit de la parcelle Prémines sont différents de ceux qui ont été mesurés en sortie du site UGB. En effet, les $\delta^{13}C$ du TCE (entre –18‰ et –21‰) et du Cis-DCE (–22 ‰) sont supérieurs à ceux de Groupe 2 en sortie de l'UGB ($\delta^{13}C$-TCE = –25,5‰ et $\delta^{13}C$-Cis-DCE = –26,4‰). Cette différence peut être expliquée soit par la présence de deux sources distinctes de TCE ou par la dégradation qui accompagne le transport des COHV.

La modélisation du fonctionnement des sources de chloroéthanes dans le Chapitre 6 a permis de savoir que les sources modélisées sont en voie d'épuisement et que les faibles concentrations actuelles problématiques tirent a priori leur origine des phases organiques résiduelles présentes dans les zones de faibles conductivités hydrauliques. Cette compréhension acquise est cruciale car elle permet de rendre plus juste le schéma conceptuel du site et d'ajuster par conséquent le plan de gestion de la contamination.

Pour compléter le modèle de dissolution de sources, un modèle de transport a été réalisé en parallèle par la cellule de transfert PoCible vers la fin de la thèse. Le modèle a été calibré à partir des données de concentrations des chloroéthanes relevées de novembre 2002 à janvier 2020 au droit de Pz28 et Pz29 (Figure 80).

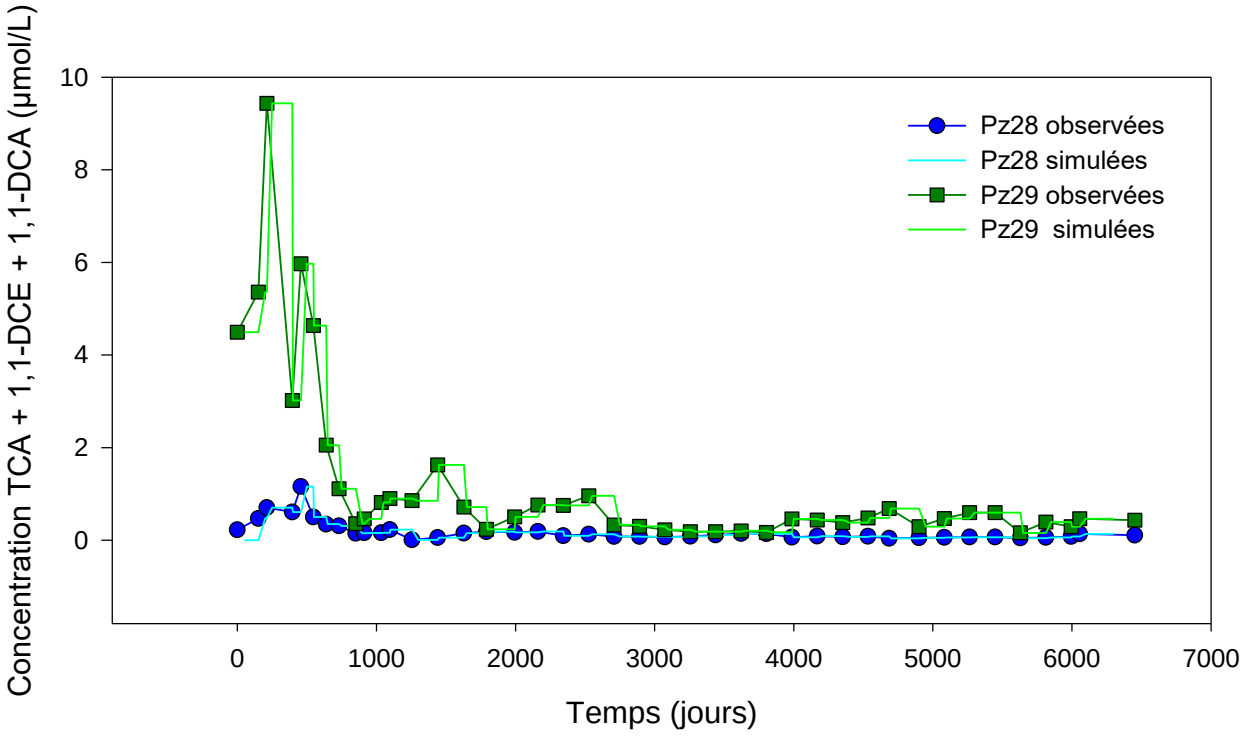


Figure 80 : Sommes molaires des concentrations en TCA, 1,1-DCE, 1,1-DCA observées et simulées dans le modèle en Pz28 et Pz29. Les sources de contaminants ont été simulées dans le modèle sur toute l'épaisseur de l'aquifère crayeux.

Ce modèle a permis de simuler le transport des contaminants en direction du captage AEI (Figure 82).

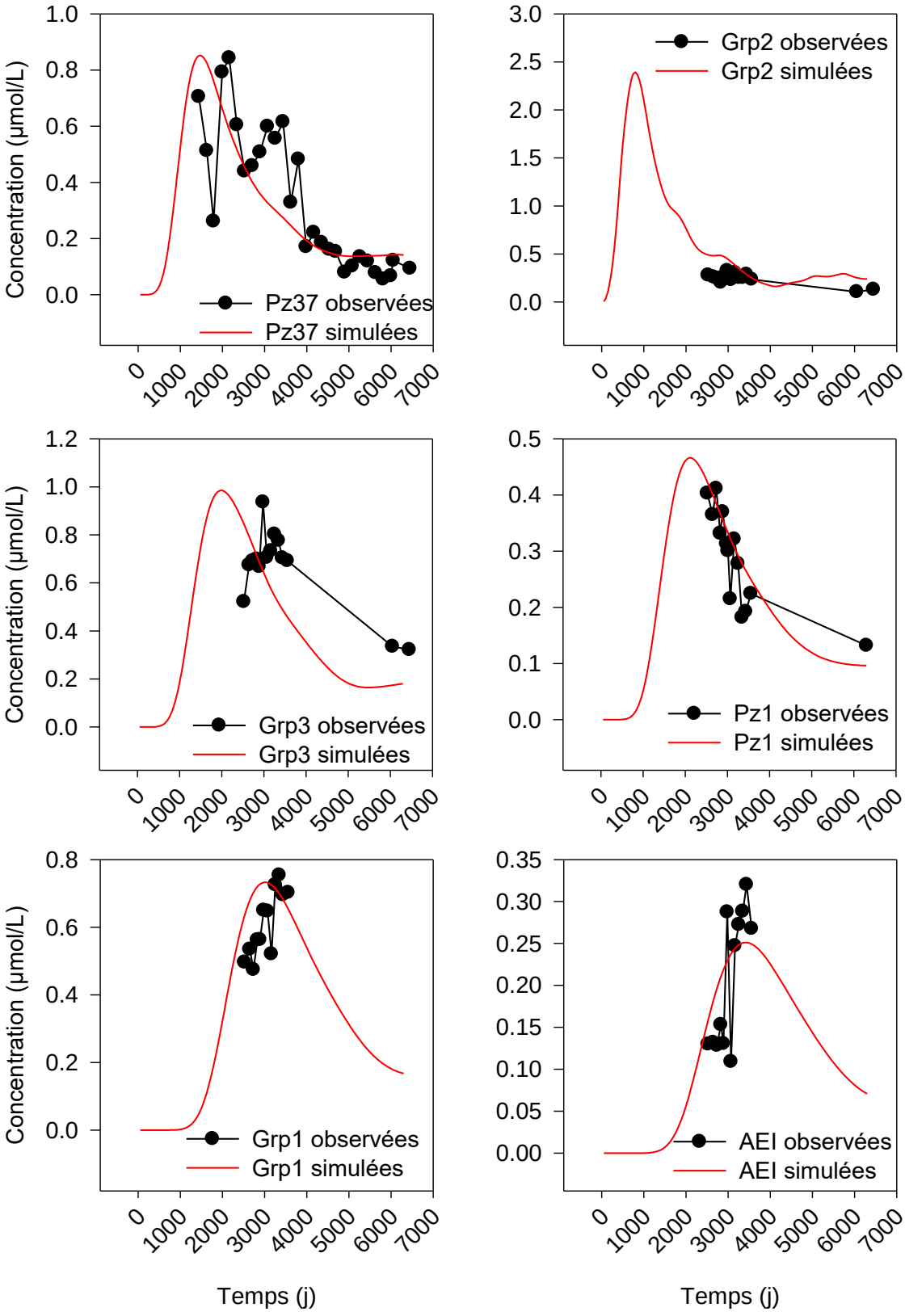


Figure 81 : Concentrations en chloroéthanes (somme molaire de TCA, 1,1-DCE, 1,1-DCA) observées et simulées par le modèle de transport.

À la lumière de cette simulation du transport en régime transitoire, une explication potentielle des fortes concentrations de chloroéthanes sur le Groupe 3 a été proposée. En effet, Les résultats de simulation montrent que le transfert du pic de contaminant observé en Pz29 entre 2002 et 2004 pourrait en partie expliquer les concentrations plus élevées au droit Groupe 3 par rapport au Groupe 2 entre 2009 et 2012. Le modèle de transport tel qu'il a été construit, avec une source de contaminants provenant de Pz28 et Pz29, met en évidence le transfert de contaminants en aval hydraulique du site Renault. La vitesse de transfert des contaminants est d'environ 155 m an^{-1} et cohérents avec les résultats obtenus du modèle de dissolution du TCA développé dans le Chapitre 6. Cependant, les résultats obtenus avec le modèle de transport sont entachés d'incertitudes relatives aux manques de données entre 2002 et 2009 pour les piézomètres situés en aval du site, et après 2012 pour le forage de l'AEI. Aussi, il y a une incertitude sur les débits de pompage actuel dans les captages et des erreurs structurelles liées aux simplifications réalisées entre le système réel et le système modélisé.

Il apparaît ainsi que malgré la multiplicité des approches utilisées, il n'y a pas de réponse stricte à l'origine des pollutions. Cette incertitude est liée en grande partie aux concentrations faibles à l'aval du site, à l'absence de traceur autre que les solvants classiques, même à faibles concentrations, et la nature fissurée de l'aquifère. L'état actuel de la pollution à l'aval du site semble résulter à la fois de pollutions résiduelles et des conséquences de rejets accidentels très anciens. Cependant, l'ensemble de ces informations tend à montrer que les concentrations dans les forages de pompage (AEP et AEI) vont continuer à diminuer avec la gestion actuelle du site.

8.3. **Comparaison des deux sites**

Le comparatif des deux sites a du sens car ils sont situés sur des couches géologiques et à des échelles similaires. Le site de l'UGB a été soumis à des investigations nettement plus poussées car les données étaient plus nombreuses et l'autre source potentielle (Prémines) bien identifiée. Cependant, les investigations menées sur le site de Sofrastock ont permis de conclure assez rapidement sur un rôle mineur du site Renault dans la contamination du captage AEP, même si la quantification de ce rôle n'est pas possible avec le peu de points amonts de ce captage. Sur le site de l'UGB, la situation était plus complexe et malgré des données plus nombreuses, il est difficile de se prononcer sur la part du site dans la contamination du forage AEI aval. Dans un

contexte d'eaux souterraines, il s'avère bien difficile de quantifier des contributions équilibrées que des contributions totalement différentes (5 – 95% par exemple).

8.4. **Remarques générales sur l'utilisation de la forensique**

8.4.1. Apports de l'approche isotopique à l'identification de sources de contaminants

Les ratios des isotopes stables des solvants chlorés offrent une dimension qui complète les données de concentrations pour comprendre l'origine et l'évolution des polluants dans les eaux souterraines. Un exemple d'application des isotopes consiste à modéliser leur enrichissement lié à la dégradation des composés dissous lors de leur transport. Cela est possible car le facteur d'enrichissement est caractéristique du composé et du type de dégradation. Ainsi, nous avons montré dans la section (5.2.11) que les concentrations et les valeurs des ratios isotopiques mesurées en aval du site ne pouvaient être issus d'une seule source sur le site. Cependant nous avons aussi vu que ce modèle isotopique n'était pas capable de rendre compte des concentrations en 1,1-DCE, et de façon générale ne permettait de répondre qu'en partie aux questions posées, notamment en raison des faibles concentrations. Une approche plus globale, intégrant plusieurs données, s'est donc avérée nécessaire pour compléter la caractérisation de la contamination et la recherche de sources « cachées ».

8.4.2. Identification de sources de pollution par méthode d'optimisation : points forts et limites

Dans le Chapitre 6 nous avons mis au point une méthode d'optimisation non linéaire pour mettre en évidence la contribution d'une source inconnue. Dans cette méthode d'optimisation, les fractions d'eau des piézomètres en amont sont traitées comme des variables continues définies entre 0 et 1. Les paramètres du problème d'optimisation sont des sommes conservatrices de COHV, un traceur conservatif et des ratios isotopiques du carbone de certains COHV. Ceci nous a permis non seulement de prendre en compte la dégradation des COHV et les différences de ratios isotopiques des composés provenant de différentes sources. La méthode d'optimisation développée a ainsi permis d'estimer les similarités des eaux au droit des piézomètres en amont des points stratégiques et de mettre en évidence une zone où la contribution d'une source inconnue de 1,1,1-TCA est très probable puisque l'analyse de l'effet des erreurs de mesure des

concentrations sur les résultats montre que les résultats d'identification des sources ne sont pas significativement impactés par ces erreurs.

La méthode d'identification de sources présente néanmoins quelques limites fondamentales qu'il convient de souligner. La première limite est que les solutions obtenues ne sont pas systématiquement optimales du fait de la nature du problème non linéaire. Pour cela, il est important de tester plusieurs conditions initiales afin de trouver la solution optimale. Une autre limite de cette étude est que les sources potentielles sur le site industriel servant de cas d'étude sont suffisamment bien délimitées avec des piézomètres situés en amont et en aval des différentes zones. Ceci facilite le problème d'identification par rapport à un cas où les emplacements potentiels sont moins connus ou les piézomètres n'ont pas un positionnement optimal. Par ailleurs, cette méthode se base sur des concentrations à un temps donné et ne peut tenir compte d'événements accidentels.

8.4.3. Modélisation

Au cours du manuscrit nous avons utilisé des modèles localisés et, en collaboration, un modèle global. Si la modélisation est très intéressante pour intégrer les données, elle reste for limitée pour simuler précisément les évolutions temporelles de concentrations de tous les polluants. A notre connaissance, ce type de modélisation n'a été effectué que sur quelques rares sites de recherche, portions de sites plus larges. En effet, les variations tridimensionnelles et temporelles de concentrations sont souvent très importantes par rapport au faible nombre de forages disponibles. Face à cet état de fait, le modèle doit rester un outil complémentaire mais ne peut être utilisé seul pour traiter un problème de sources de contamination.

8.4.4. Données fondamentales et enchainement optimal à suivre pour réaliser les investigations

Il ressort que, dans une étude forensique environnementale, les informations sur la localisation des sources connues et les chroniques de concentrations aux points cibles sont capitales pour une approche de modélisation. Ainsi, avant même de réaliser des campagnes pour caractériser la pollution de la nappe, l'étude historique doit être complète et les chroniques de concentrations sur les points clés de la zone d'étude recueillies. La Figure 82 recapitule les étapes principales que nous recommandons dans une étude de forensique environnementale appliquée aux cas de contamination des eaux souterraines des composés organiques.

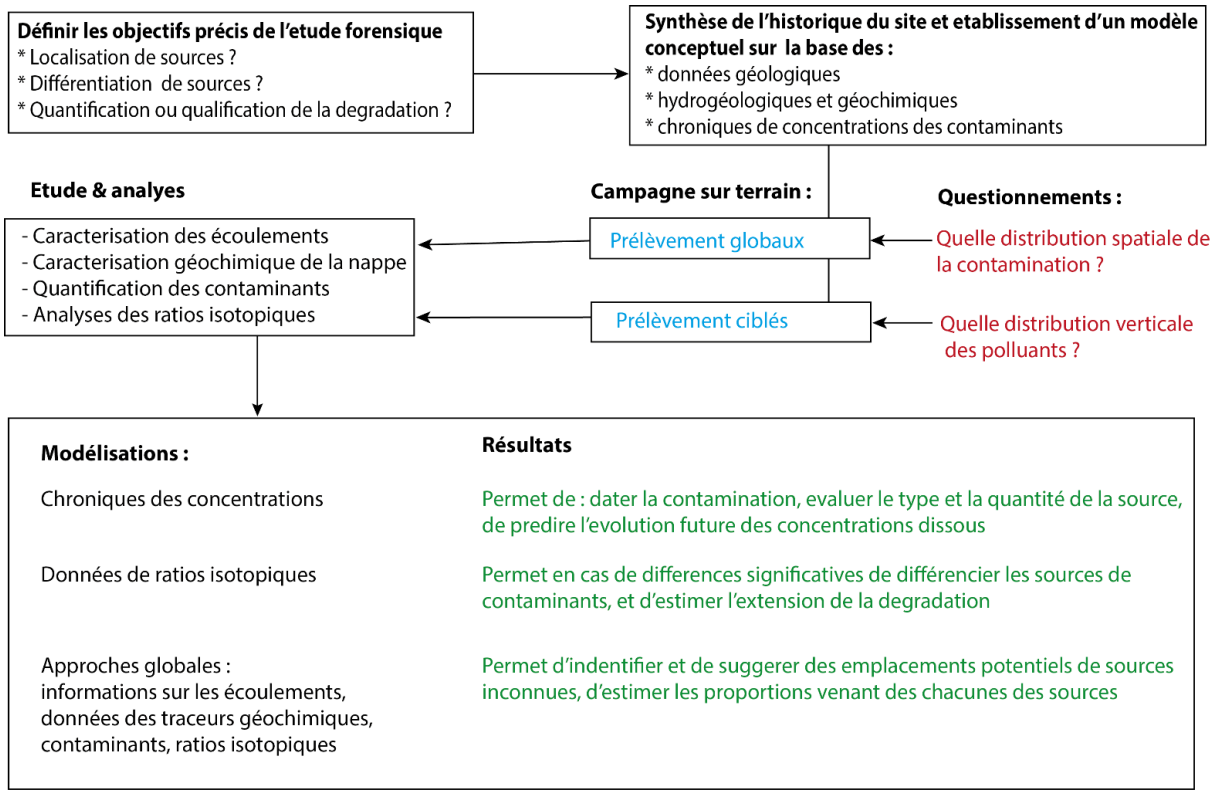


Figure 82 : Procédures d'investigation lors d'une étude forensique destinée à la caractérisation et à la discrimination de sources de pollution dans les eaux souterraines.

8.5. **Limites des études réalisées et perspectives**

Dans cette thèse, le défi majeur était le niveau de concentration faible dans les eaux, notamment lorsqu'on s'éloigne de la source de contamination. Nous avons montré que sur le plan analytique, il était possible de baisser les limites de quantification pour la méthode de mesure des isotopes du chlore des COHV par optimisation des paramètres du GC-qMS. Cependant, le développement analytique n'est pas entièrement achevé sur le volet de la répétabilité pour tous les composés. Nous recommandons que la méthode d'optimisation mise au point soit testée sur la répétabilité et pour cela il faudrait soit disposer des standards pour chaque composé d'intérêt, soit les fabriquer avec une méthode de dégradation contrôlable.

Une autre limitation rencontrée lors des analyses des échantillons des deux sites est que les composés traceurs des contaminations en COHV répertoriés dans la littérature scientifique, notamment le 1,4-dioxane sont absents ou ont des concentrations bien inférieures aux limites

de détection ; ce qui rend leur exploitation dans la démarche forensique impossible sur ces deux sites.

Il apparaît ainsi que la forensique environnementale peut montrer ses limites sur des sites complexes et de grande taille, en présence de sources potentielles nombreuses. Dans la littérature, l'illustration de la démarche a été plus souvent menée sur des sources mieux identifiées et des sites de faible dimension, comprenant, proportionnellement, bien plus de forages par sources de pollution. Le schéma de la Figure 82 pourrait donc être utilisé à l'avenir, au démarrage d'un projet de forensique pour faire un bilan des données, et, progressivement, adapter le nombre de points de mesure, l'acquisition des données et les méthodes d'interprétation aux questionnement inhérents au site.

I. Annexes

Annexe 1 : Méthode analytique : Paramètres instrumentaux appliqués au GC-qMS pour la quantification des COHV

Control Information

------- ----------	
Sample Inlet: GC	
Injection Source : PAL Sampler	
Injection Location : Front	
Mass Spectrometer: Enabled	
PAL3 Sampler	
Installed Syringe	
Name	8010-0265
Maximum Volume	2500.00 µL
Minimum Volume	25.00 µL
Script Parameters	
Basic	
Tool	HS 1
GC Cycle Time	60 min
Sample Volume	0.5 mL
Agitator	Agitator 1
Incubation Time	50 min
Incubation Time Increment	0 min
Heat Agitator	On
Incubation Temperature	75 °C
Heat Syringe	On
Syringe Temperature	75 °C
Pre-Injection	
Flush Time	60 s
Sample	
Sample Vial Penetration Depth	15 mm
Sample Vial Penetration Speed	50 mm/s
Sample Aspirate Flow Rate	12 mL/min
Sample Post Aspirate Delay	1 s
Injection Signal Mode	Plunger Up
Inlet Penetration Depth	45 mm
Inlet Penetration Speed	50 mm/s
Pre-Inject Time Delay	0.5 s
Injection Flow Rate	10 mL/min
Post Inject Time Delay	0.5 s
Flush Time	300 s
Continuous Flush	Off
Agitator Speed	500 rpm
Agitator On Time	5 s
Agitator Off Time	2 s
Serial Number	CH00495338
Script Name	HS-STD-V3.1

GC

GC Summary

Run Time	43 min
Post Run Time	0 min
Oven	
Temperature	
Setpoint	On
(Initial)	35 °C
Hold Time	1 min
Post Run	50 °C
Program	
#1 Rate	4 °C/min
#1 Value	190 °C
#1 Hold Time	0 min
#2 Rate	40 °C/min
#2 Value	300 °C
#2 Hold Time	0.5 min
Equilibration Time	0.25 min
Max Temperature	320 °C
Maximum Temperature Override	Disabled
Slow Fan	Disabled
Front SSZ Inlet He	
Mode	Split
Heater	On 275 °C
Pressure	On 11.871 psi
Total Flow	On 31.5 mL/min
Septum Purge Flow	Off
Gas Saver	On 20 After 2 min mL/min
Split Ratio	20 :1
Split Flow	30 mL/min
Liner	A Liner has not been selected.

Column

Flow	
Setpoint	On
(Initial)	1.5 mL/min
Post Run	1 mL/min

Column Information Agilent Restek_1395376

624MS	
Temperature Range	-60 °C—300 °C (320 °C)
Dimensions	30 m x 250 µm x 1.4 µm
Column lock	Unlocked
In	Front SSZ Inlet He
Out	MSD
(Initial)	35 °C
Pressure	12.095 psi
Flow	1.5 mL/min
Average Velocity	44.297 cm/sec
Holdup Time	1.1287 min
Control Mode	Constant Flow
Column Outlet Pressure	0 psi

Annexe 2 : Comparaison des LD/LQ entre les deux méthodes avec observations sur le gain et l'amélioration de la symetrie de pic.

			Chloro-méthane	Chlorure de vinyle	Bromo-éthane	Chloro-éthane	Trichloro-fluoro-méthane	1,1-DCE	DCM	Trans-DCE	1,1-DCA
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	0,05	0,05	0,2	0,2	0,02	0,05	0,02	0,1	0,05
		LQ (µg L^{-1})	0,5	0,5	0,5	1	0,05	0,2	0,5	0,5	0,2
Méthode SPME		LD (µg L^{-1})		0,05	0,1	0,1	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,01
		LQ (µg L^{-1})		0,25	0,25	0,25	0,01	0,025	0,01	0,1	0,025
		gain vs HS		50%	50%	75%	80%	88%	98%	80%	88%
	Obs. ancien liner		Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing ++	Tailing
	Obs. nouveau liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

			2,2-Dichloro-propane	Cis-DCE	Bromo-chloro-méthane	Chloro-forme	1,1,1-TCA	CCl_4	1,1-Dichloro-propene	Benzène	1,2-DCA	TCE
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	0,1	0,2	0,2	0,05	0,02	0,02	0,1	0,1	0,5	0,05
		LQ (µg L^{-1})	0,5	1	1	0,2	0,2	0,1	0,5	0,5	1	0,2
Méthode SPME	LD (µg L^{-1})		<0,01	0,05	0,01	0,025	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,025	<0,01
	LQ (µg L^{-1})		0,01	0,1	0,05	0,05	0,01	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01
	gain vs HS		98%	90%	95%	75%	95%	90%	90%	98%	95%	95%
	Obs. ancien Liner		Tailing	Tailing important	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing important	Tailing	Tailing
	Obs. nouveau Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

			1,2-dichloro-propane	Dibromo-méthane	Bromo-dichloro-methane	cis-1,3-dichloro-propene	Toluène	trans-1,3-dichloro-propene	1,1,2-TCA	PCE	1,3-Dichloro-propane	Dibromo-chloro-méthane
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1	2	1	0,05	5	0,2
		LQ (µg L^{-1})	1	1	0,5	5	0,2	5	5	0,2	50	1
Méthode SPME		LD (µg L^{-1})	0,01	0,025	0,025	0,05	<0,01	0,5	0,1	0,025	2,5	0,025
		LQ (µg L^{-1})	0,05	0,1	0,05	0,1	0,01	2,5	0,25	0,1	5	0,05
		gain vs HS	95%	90%	90%	98%	95%	50%	95%	50%	90%	95%
	Observations Ancien Liner		Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing	Tailing
	Observation Nouveau Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

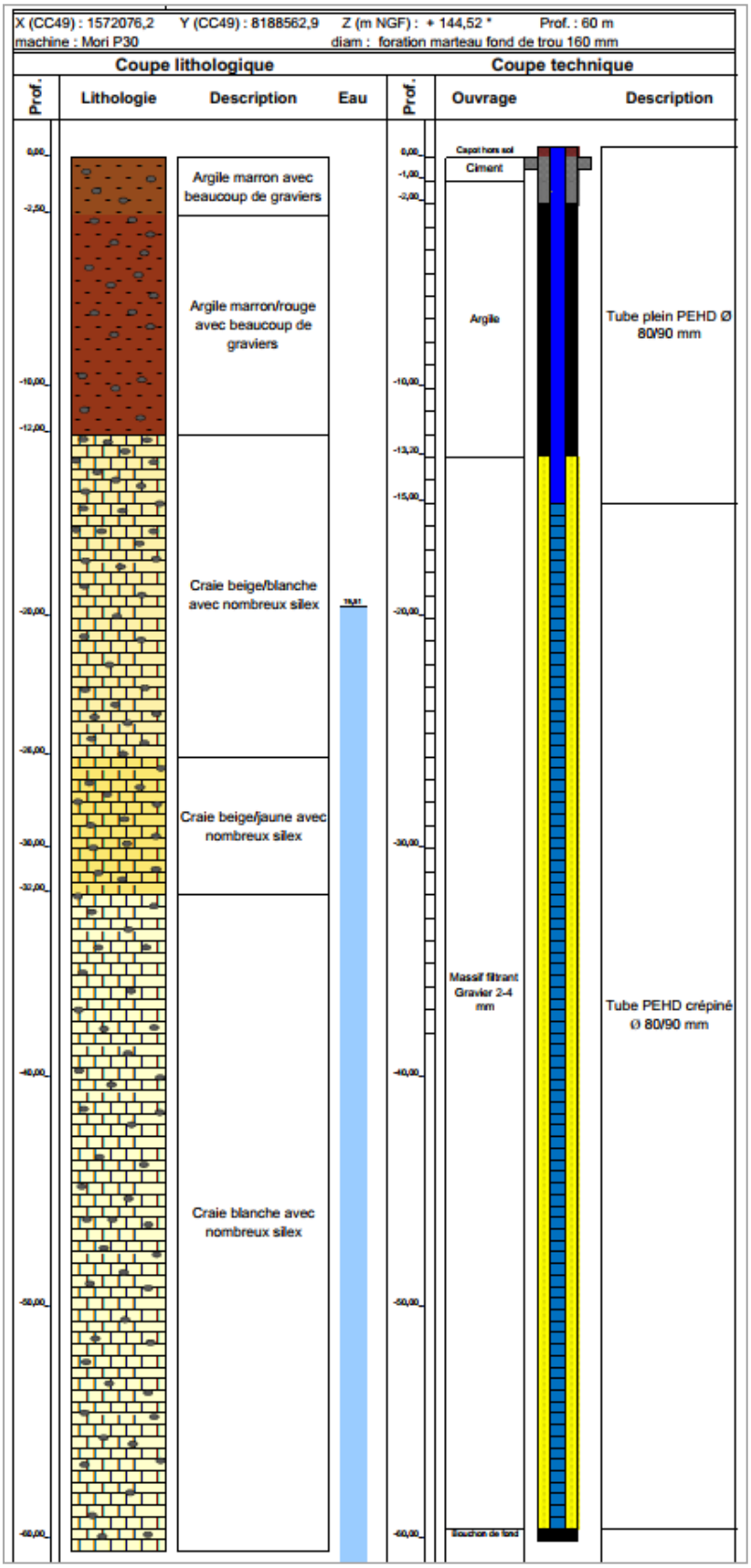
			1,2-Dibromo-éthane	Chloro-benzène	1,1,1,2-PCA	Ethyl-benzène	m,p-Xylène	o-Xylène	Styrène	Bromo-forme	Isopropyl-benzène	Bromo-benzène
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	1,000	0,200	0,200	0,100	0,100	0,100	0,500	0,500	0,100	1,000
		LQ (µg L^{-1})	5,000	1,000	0,500	1,000	0,500	0,500	2,000	1,000	0,500	5,000
Méthode SPME		LD (µg L^{-1})	0,050	0,025	0,010	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,010	0,250
		LQ (µg L^{-1})	0,250	0,050	0,025	0,025	0,250	0,050	0,500	0,250	0,050	0,500
		gain vs HS	95%	95%	95%	98%	50%	90%	75%	75%	90%	90%
	Observations Ancien Liner		Tailing faible	Tailing très faible	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
	Observation Nouveau Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

			1,1,2,2-PCA	1,2,3-TCP	n-propyl-benzene	2-chloro-toluene	4-chloro-toluène	1,3,5-triméthyl-benzène	terbutyl-benzène	1,2,4-trimethyl-benzène	sec-buthyl-benzène	1,3-dichloro-benzène
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	0,500	2,000	0,200	0,500	1,000	0,200	0,200	0,200	0,100	0,200
		LQ (µg L^{-1})	2,000	5,000	0,500	2,000	2,000	0,500	1,000	1,000	0,200	1,000
Méthode SPME		LD (µg L^{-1})	0,025	0,050	0,010	0,250	0,100	<0,010	0,025	0,250	0,010	0,050
		LQ (µg L^{-1})	0,100	0,250	0,050	0,500	0,500	0,025	0,050	0,500	0,050	0,250
		gain vs HS	95%	95%	90%	75%	75%	95%	95%	50%	75%	75%
	Observations Ancien Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
	Observation Nouveau Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

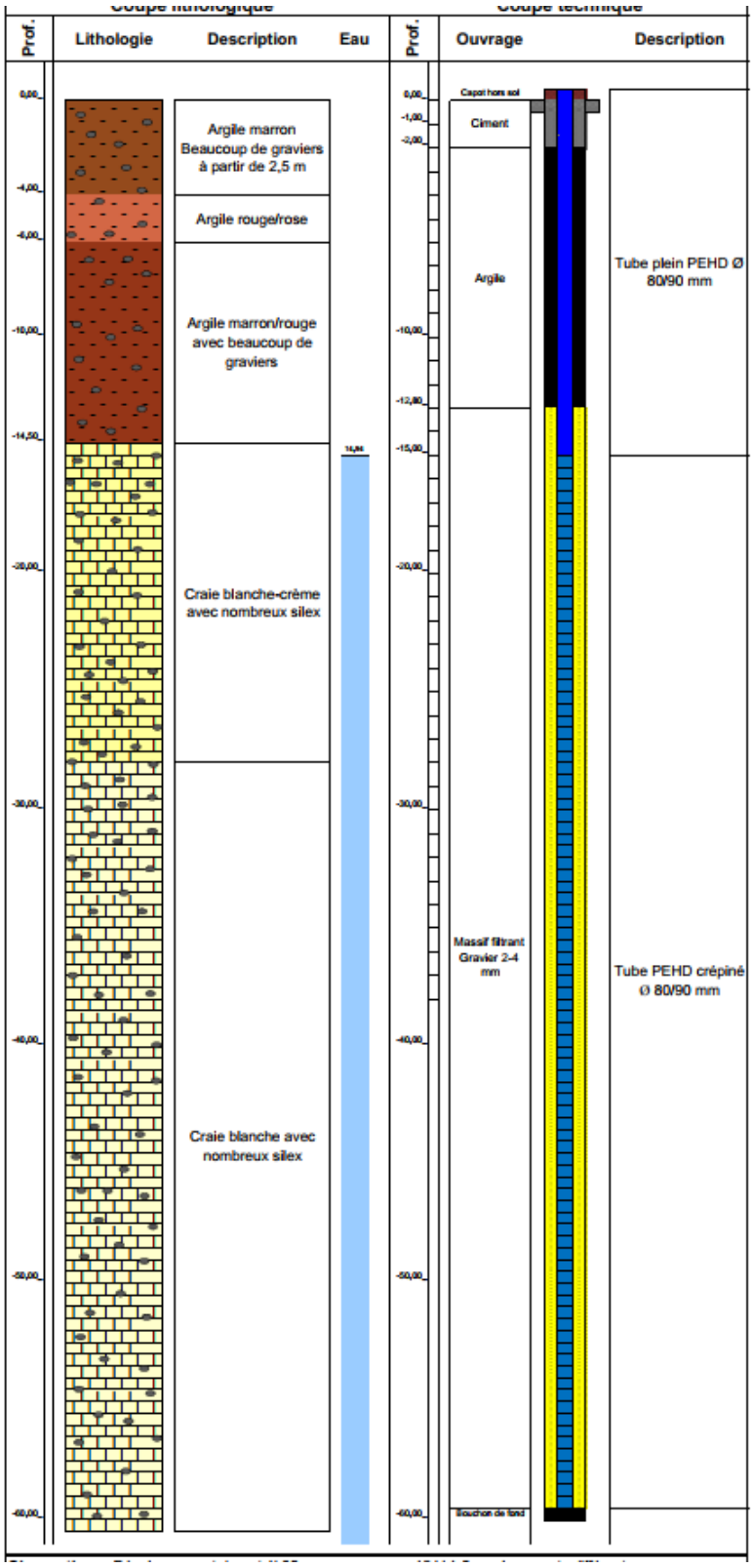
			1,4-dichloro-benzène	4-isopropyl-toluène	1,2-dichloro-benzene	n-buthyl-benzène	1,2-dibromo-3-chloro-propane	1,2,4-trichloro-benzène	Hexachloro-1,3-butadiène	Naphtalène	1,2,3-trichloro-benzène
Méthode HS		LD (µg L^{-1})	0,500	0,200	0,500	0,200	5,000	0,500	0,050	2,000	1,000
		LQ (µg L^{-1})	1,000	0,500	1,000	0,500	20,000	2,000	0,200	10,000	5,000
Méthode SPME		LD (µg L^{-1})	0,050	0,025	0,050	0,050	0,500	0,250	<0,010	1,000	0,250
		LQ (µg L^{-1})	0,250	0,100	0,100	0,250	2,500	0,500	0,010	2,500	0,500
		gain vs HS	75%	80%	90%	50%	88%	75%	95%	75%	90%
	Observations Ancien Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
	Observation Nouveau Liner		Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

Annexe 3 : Recherches historiques à travers l'exploration des photographies aériennes entre 1945 et 1956 (sources : https://remonterletemps.ign.fr/)

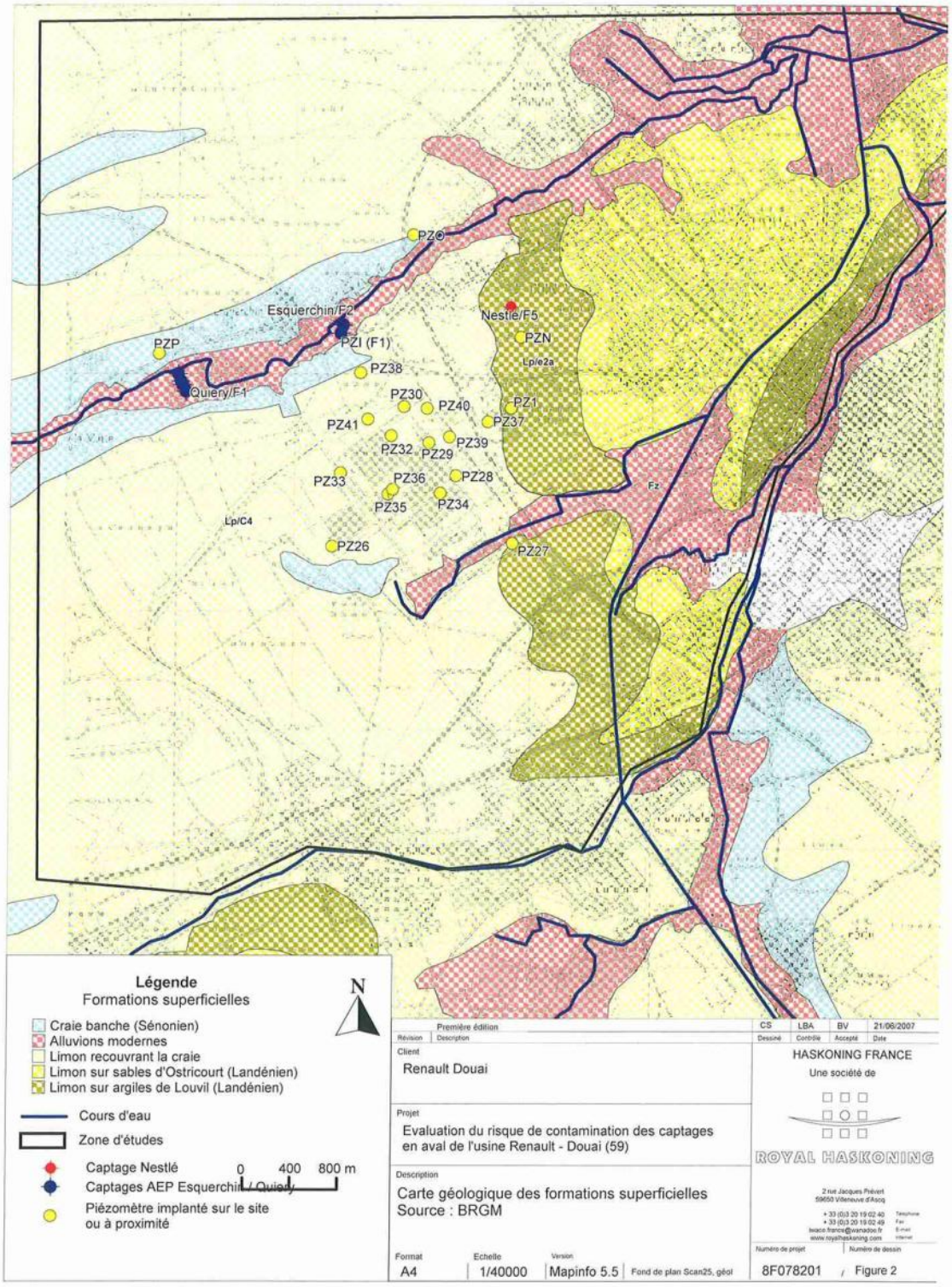
Annexe 4 : Coupe géologique de Pz13, réalisé dans le cadre de la thèse



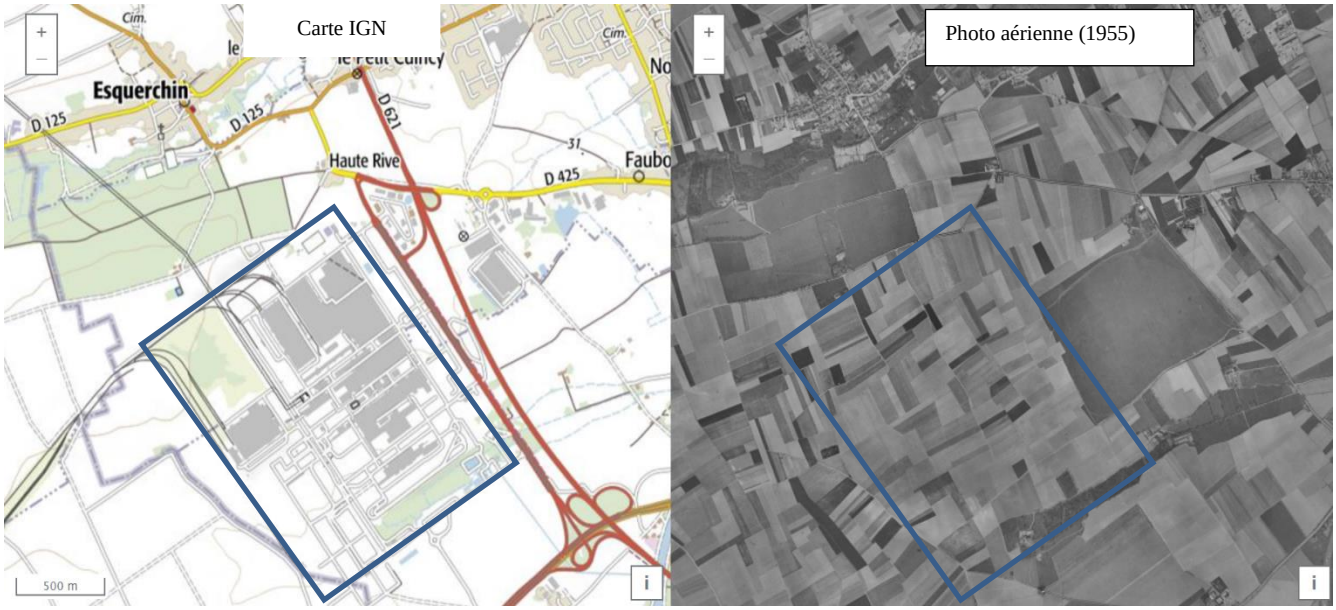
Annexe 5 : Coupe géologique et technique de Pz12, réalisé dans le cadre de la thèse

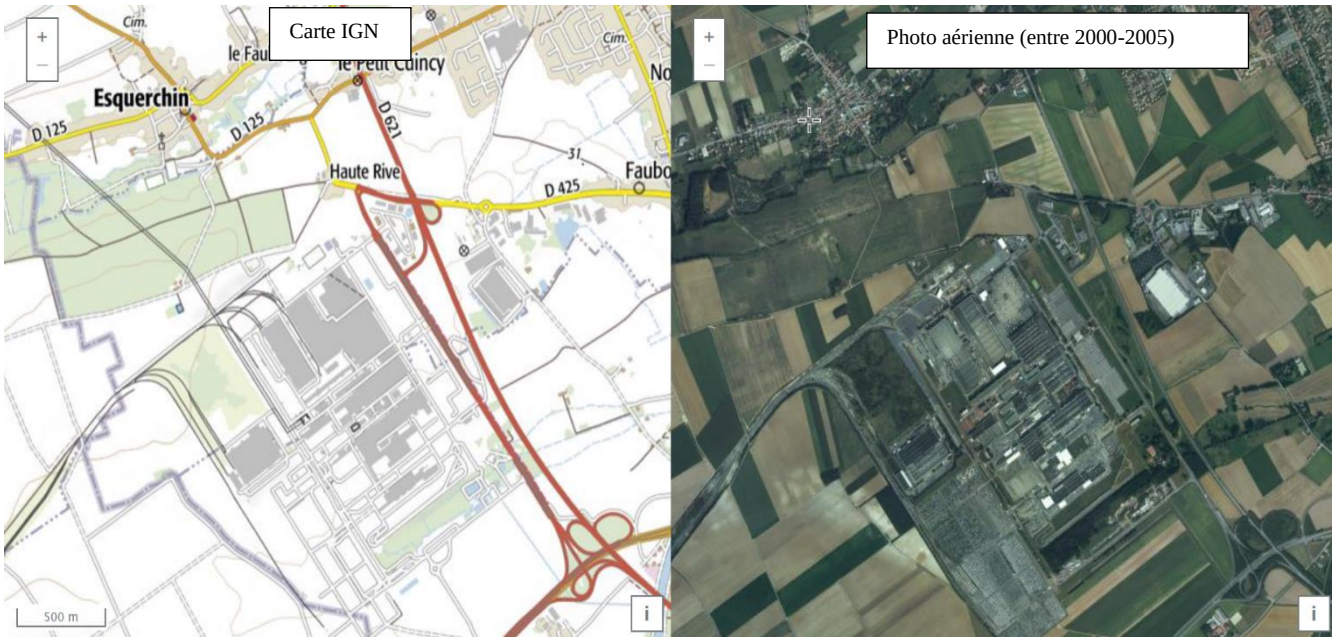


Annexe 6 : Formations géologiques (Haskoning France SARL, 2008)



Annexe 7 : Recherches historiques par études des photographies aériennes





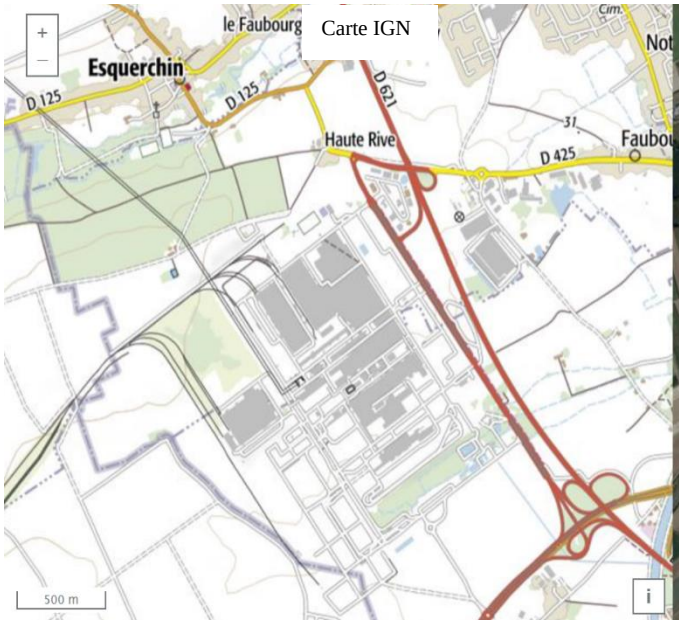
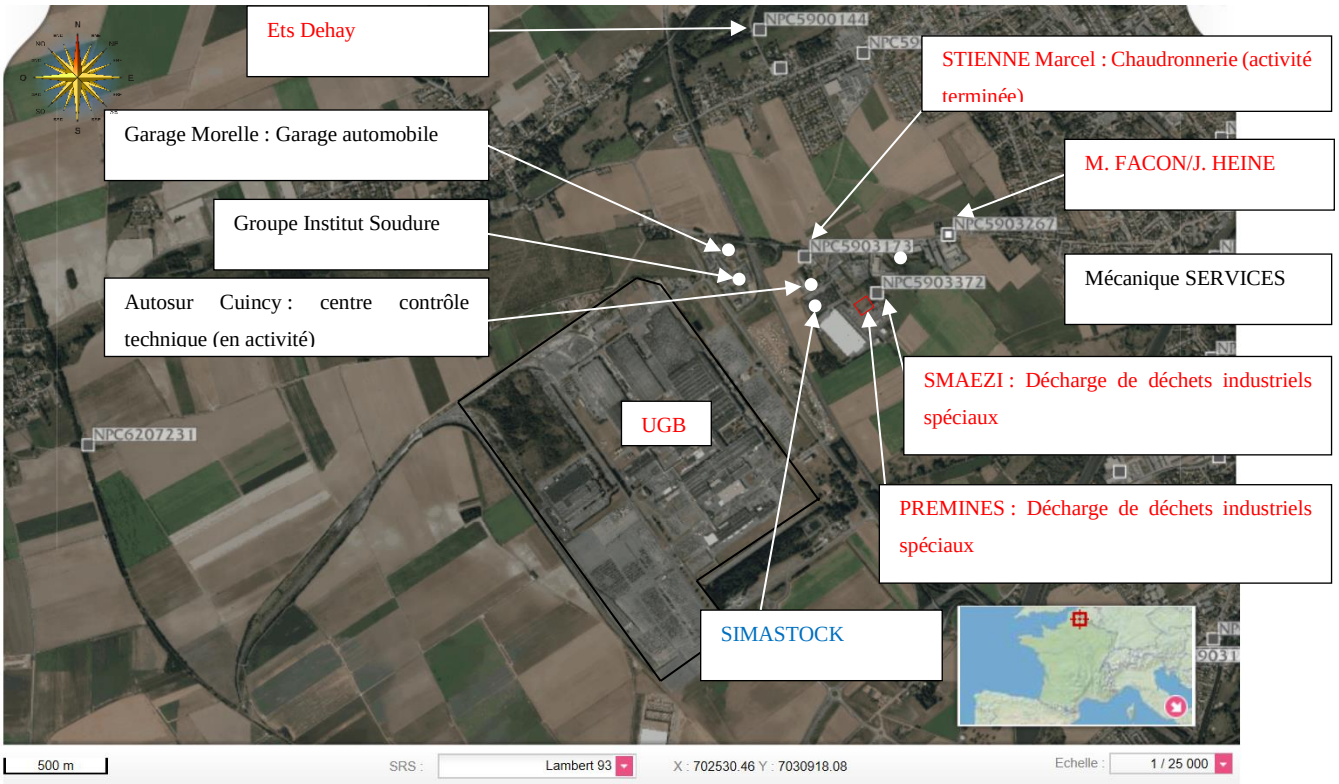

Carte IGN
le Faubourg
Esquerchin
D 125
D 125
D 621
Haute Rive
D 425
500 m

Photo aérienne (entre 2006-2010)

Photo aérienne

Photo aérienne (entre

Annexe 8 : Activités dans la zone d'étude



II. Références bibliographiques

Abe Y., Aravena R., Zopfi J., Shouakar-Stash O., Cox E., Roberts J. D., Hunkeler D. « Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and cis-1, 2-dichloroethene ». *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, n°1, p. 101-107.

Adamson D. T., Parkin G. F. « Biotransformation of mixtures of chlorinated aliphatic hydrocarbons by an acetate-grown methanogenic enrichment culture ». *Water Res.* 1999. Vol. 33, n°6, p. 1482-1494.

Aeppli C., Holmstrand H., Andersson P., Gustafsson Ö. « Direct compound-specific stable chlorine isotope analysis of organic compounds with quadrupole GC/MS using standard isotope bracketing ». *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82, n°1, p. 420-426.

Akyol N. H. « Surfactant-Enhanced Permanganate Oxidation on Mass-Flux Reduction and Mass Removal (MFR-MR) Relationship for Pool-Dominated TCE Source Zones in Heterogeneous Porous Media ». *Water. Air. Soil Pollut.* [En ligne]. août 2018. Vol. 229, n°8, p. 285. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s11270-018-3946-3 >

Akyol N. H., Lee A. R., Brusseau M. L. « Impact of Enhanced-Flushing Reagents and Organic Liquid Distribution on Mass Removal and Mass Discharge Reduction ». *Water. Air. Soil Pollut.* [En ligne]. octobre 2013. Vol. 224, n°10, p. 1731. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s11270-013-1731-x >

Akyol N. H., Turkkan S. « Effect of Cyclodextrin-Enhanced Dissolution on Mass Removal and Mass-Flux Reduction Relationships for Non-uniformly Organic Liquid Distribution in Heterogeneous Porous Media ». *Water. Air. Soil Pollut.* [En ligne]. février 2018. Vol. 229, n°2, p. 30. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s11270-017-3673-1 >

Ala N. K., Domenico P. A. « Inverse analytical techniques applied to coincident contaminant distributions at Otis Air Force Base, Massachusetts ». *Groundwater*. 1992. Vol. 30, n°2, p. 212-218.

Aral M. M., Guan J. « Genetic algorithms in search of groundwater pollution sources ». In : *Adv. Groundw. Pollut. Control Remediat.* [s.l.] : Springer, 1996. p. 347-369.

Aral M. M., Guan J., Maslia M. L. « Identification of contaminant source location and release history in aquifers ». *J. Hydrol. Eng.* 2001a. Vol. 6, n°3, p. 225-234.

Asfaw B. A., Sakaguchi-Söder K., Bernstein A., Siebner H., Schüth C. « Optimization of compound-specific chlorine stable isotope analysis of chloroform using the Taguchi design of experiments ». *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2020. Vol. 34, n°23, p. e8922.

ATE-GEOCLEAN. *Diagnostic initial Phase A - Etude historique et de Vulnérabilité, Rapport n°D201007.0*. 12 juin 2001.

Bae S., Lee W. « Inhibition of nZVI reactivity by magnetite during the reductive degradation of 1, 1, 1-TCA in nZVI/magnetite suspension ». *Appl. Catal. B Environ.* 2010. Vol. 96, n°1-2, p. 10-17.

Bagheri S., Hordon R. M. « Hazardous waste site identification using aerial photography: A pilot study in Burlington County, New Jersey, USA ». *Environ. Manage.* 1988. Vol. 12, n°1, p. 119-125.

Bagtzoglou A. C., Tompson A. F., Dougherty D. E. « Probabilistic simulation for reliable solute source identification in heterogeneous porous media ». In : *Water Resour. Eng. Risk Assess.* [s.l.] : Springer, 1991. p. 189-201.

Bâlon P., David P.-Y. « Avis sur l'origine de la présence de solvants chlorés au droit du captage en potable de l'Habit et évaluation de la responsabilité de l'entreprise SOFRASTOCK, à Saint André de l'Eure (27). Rapport d'expertise. Rapport BRGM/RP-66350FR. » 2016.

Barcelona M. J. *Practical guide for ground-water sampling*. [s.l.] : Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office of Research and …, 1985. , 2-104)

BASIAS. « Inventaire historique des anciens sites industriels et activités de service ». 2017. Disponible sur : < https://www.georisques.gouv.fr/risques/basias/donnees#/ >

BASOL. « Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. » 2017. Disponible sur : < http://basol.developpement-durable.gouv.fr >

Battersby N. S. « A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment ». *Chemosphere*. 1990. Vol. 21, n°10-11, p. 1243-1284.

Bear J. *Hydraulics of groundwater*. [s.l.] : Courier Corporation, 2012.

Beneteau K. M., Aravena R., Frape S. K. « Isotopic characterization of chlorinated solvents—laboratory and field results ». *Org. Geochem.* 1999. Vol. 30, n°8, p. 739-753.

Bentz A. P. « Oil spill identification ». *Anal. Chem.* 1976. Vol. 48, n°6, p. 454A - 472a.

Bernstein A., Shouakar-Stash O., Ebert K., Laskov C., Hunkeler D., Jeannottat S., Sakaguchi-Söder K., Laaks J., Jochmann M. A., Cretnik S. « Compound-specific chlorine isotope analysis: a comparison of gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry and gas chromatography/quadrupole mass spectrometry methods in an interlaboratory study ». *Anal. Chem.* 2011a. Vol. 83, n°20, p. 7624-7634.

Blessing M., Schmidt T. C., Dinkel R., Haderlein S. B. « Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area A forensic field study using compound-specific isotope analysis ». *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, n°8, p. 2701-2707.

Bookspan S., Corley J., Gravel A. J. « Essential historical research methods and their application to environmental forensics ». In : *Introd. Environ. Forensics*. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 21-37.

Bost R. C., Perry Robert G. « Environmental Forensic Characterization of Chlorinated Solvent DNAPL Sources ». 2006.

Bost R. C., Perry R. G. « Mass Removal as a Criterion for Selecting Cost-Effective Remedies ». In : *Bruce M Sass Conf. Chair Remediat. Chlorinated Recalcitrant Compd. Pap. J-31 Battelle Press Columb. OH*. [s.l.] : [s.n.], 2006.

Boyd A. W., Brown F., Lounsbury M. « Mass spectrometric study of natural and neutron-irradiated chlorine ». *Can. J. Phys.* 1955. Vol. 33, n°2, p. 35-42.

Brand W. A. « High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry ». *J. Mass Spectrom.* 1996. Vol. 31, n°3, p. 225-235.

Braun D. « Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century ». *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* [En ligne]. 2004. Vol. 42, n°3, p. 578-586. Disponible sur : < https://doi.org/10.1002/pola.10906 >

Brewster M. L., Annan A. P., Greenhouse J. P., Kueper B. H., Olhoeft G. R., Redman J. D., Sander K. A. « Observed migration of a controlled DNAPL release by geophysical methods ». *Groundwater*. 1995. Vol. 33, n°6, p. 977-987.

Brian H. « Geothermal gradients, hydrodynamics, and hydrocarbon occurrences, Alberta, Canada ». *AAPG Bull.* 1984. Vol. 68, n°6, p. 713-743.

Broholm M. M., Hunkeler D., Tuxen N., Jeannottat S., Scheutz C. « Stable carbon isotope analysis to distinguish biotic and abiotic degradation of 1, 1, 1-trichloroethane in groundwater sediments ». *Chemosphere*. 2014. Vol. 108, p. 265-273.

Butcher J. B., Gauthier T. D. « Estimation of residual dense NAPL mass by inverse modeling ». *Groundwater*. 1994. Vol. 32, n°1, p. 71-78.

Chambon J. C., Broholm M. M., Binning P. J., Bjerg P. L. « Modeling multi-component transport and enhanced anaerobic dechlorination processes in a single fracture–clay matrix system ». *J. Contam. Hydrol.* 2010. Vol. 112, n°1-4, p. 77-90.

Cho Y., Choi S.-I. « Degradation of PCE, TCE and 1, 1, 1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions ». *Chemosphere*. 2010. Vol. 81, n°7, p. 940-945.

Cincinelli A., Pieri F., Zhang Y., Seed M., Jones K. C. « Compound specific isotope analysis (CSIA) for chlorine and bromine: a review of techniques and applications to elucidate environmental sources and processes ». *Environ. Pollut.* 2012. Vol. 169, p. 112-127.

Clark I. D., Fritz P. *Environmental isotopes in hydrogeology*. [s.l.] : CRC press, 1997.

Clement T. P., Kim Y.-C., Gautam T. R., Lee K.-K. « Experimental and numerical investigation of DNAPL dissolution processes in a laboratory aquifer model ». *Groundw. Monit. Remediat.* 2004. Vol. 24, n°4, p. 88-96.

Cline P. V., Delfino J. J. « Transformation kinetics of 1, 1, 1-trichloroethane to the stable product 1, 1-dichloroethene ». *Biohazards Drink. Water Treat.* 1989. p. 47-56.

Cohen R. M., Mercer J. W. « DNAPL Site Evaluation-CK Smoley CRC Press ». *Inc Boca Raton Fla.* 1993.

Cook P. G., Herczeg A. L. « Environmental tracers in subsurface hydrology ». 2012.

Copelin H. B. *Stabilization of chlorinated hydrocarbons*. septembre 1959.

Datta B., Beegle J. E., Kavvas M. L., Orlob G. T. *Development of an expert-system embedding pattern-recognition techniques for pollution-source identification. Report for 30 September 1987-29 November 1989*. [s.l.] : California Univ., Davis, CA (USA). Dept. of Civil Engineering, 1989.

Datta P. S., Tyagi S. K. « Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime ». *J.-Geol. Soc. India*. 1996. Vol. 47, p. 179-188.

Davies C. J., Miedziak P. J., Brett G. L., Hutchings G. J. « Vinyl chloride monomer production catalysed by gold: A review ». *Chin. J. Catal.* 2016. Vol. 37, n°10, p. 1600-1607.

Dayan H., Abrajano T., Sturchio N. C., Winsor L. « Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron ». *Org. Geochem.* 1999. Vol. 30, n°8, p. 755-763.

De Best J. H., Hage A., Doddema H. J., Janssen D. B., Harder W. « Complete transformation of 1, 1, 1-trichloroethane to chloroethane by a methanogenic mixed population ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. Vol. 51, n°2, p. 277-283.

Dearden R. A., Noy D. J., Lelliott M. R., Wilson R., Wealthall G. P. « Release of contaminants from a heterogeneously fractured low permeability unit underlying a DNAPL source zone ». *J. Contam. Hydrol.* 2013. Vol. 153, p. 141-155.

Devos A., Lejeune O. « Bilan des activités de recherche sur la connaissance des modalités d'introduction et de circulation des eaux dans la zone vadose et de restitution des eaux dans le bassin-versant de la Vesle ». *Rapp. D'activités Piren-Seine*. 2006.

Dias R. F., Freeman K. H. « Carbon isotope analyses of semivolatile organic compounds in aqueous media using solid-phase microextraction and isotope ratio monitoring GC/MS ». *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69, n°5, p. 944-950.

Doherty R. E. « A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane in the United States: part 1—historical background; carbon tetrachloride and tetrachloroethylene ». *Environ. Forensics*. 2000. Vol. 1, n°2, p. 69-81.

Duhamel M., Wehr S. D., Yu L., Rizvi H., Seepersad D., Dworatzek S., Cox E. E., Edwards E. A. « Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, trichloroethene, cis-dichloroethene and vinyl chloride ». *Water Res.* 2002. Vol. 36, n°17, p. 4193-4202.

Ebert J. I. « Photogrammetry, photointerpretation, and digital imaging and mapping in environmental forensics ». In : *Introd. Environ. Forensics*. [s.l.] : Elsevier, 2015. p. 39-64.

Ellenrieder W., Reinhard M. « ATHIAS—an information system for abiotic transformations of halogenated hydrocarbons in aqueous solution ». *Chemosphere*. 1988. Vol. 17, n°2, p. 331-344.

Elliot T. *Environmental tracers*. 2014.

El-Naas M. H., Acio J. A., El Telib A. E. « Aerobic biodegradation of BTEX: progresses and prospects ». *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2, n°2, p. 1104-1122.

Elsner M. « Stable isotope fractionation to investigate natural transformation mechanisms of organic contaminants: principles, prospects and limitations ». *J. Environ. Monit.* 2010. Vol. 12, n°11, p. 2005-2031.

Elsner M., Chartrand M., VanStone N., Lacrampe Couloume G., Sherwood Lollar B. « Identifying abiotic chlorinated ethene degradation: characteristic isotope patterns in reaction products with nanoscale zero-valent iron ». *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, n°16, p. 5963-5970.

Elsner M., Hunkeler D. « Evaluating chlorine isotope effects from isotope ratios and mass spectra of polychlorinated molecules ». *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80, n°12, p. 4731-4740.

Elsner M., Zwank L., Hunkeler D., Schwarzenbach R. P. « A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants ». *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39, n°18, p. 6896-6916.

Essouayed E., Verardo E., Pryet A., Chassagne R. L., Atteia O. « An iterative strategy for contaminant source localisation using GLMA optimization and Data Worth on two synthetic 2D Aquifers ». *J. Contam. Hydrol.* 2020. Vol. 228, p. 103554.

Falta R. W., Basu N., Rao P. S. « Assessing impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II. Coupling source strength functions to plume evolution ». *J. Contam. Hydrol.* 2005b. Vol. 79, n°1-2, p. 45-66.

Falta R. W., Rao P. S., Basu N. « Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: I. Analytical modeling of source strength functions and plume response ». *J. Contam. Hydrol.* 2005. Vol. 78, n°4, p. 259-280.

Fenech C., Rock L., Nolan K., Tobin J., Morrissey A. « The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination: A review ». *Water Res.* [En ligne]. 1 mai 2012. Vol. 46, n°7, p. 2023-2041. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.044 >

Fennelly J. P., Roberts A. L. « Reaction of 1, 1, 1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants ». *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32, n°13, p. 1980-1988.

Fondasol. *Reconnaissances complémentaires et évaluation simplifiée des riques - Usine Renault Georges Besse - Cuincy, N°D1030370*. juin 2004.

Gander J. W., Parkin G. F., Scherer M. M. « Kinetics of 1, 1, 1-trichloroethane transformation by iron sulfide and a methanogenic consortium ». *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, n°21, p. 4540-4546.

Garofalo D., Wobber F. « Solid waste and remote sensing ». *Photogramm. Eng.* 1974. Vol. 40, n°1, p. 45-59.

Gauthier T. D., Murphy B. L. « Age dating groundwater plumes based on the ratio of 1, 1-dichloroethylene to 1, 1, 1-trichloroethane: An uncertainty analysis ». *Environ. Forensics*. 2003. Vol. 4, n°3, p. 205-213.

Gerkens R. R., Franklin J. A. « The rate of degradation of 1, 1, 1-trichloroethane in water by hydrolysis and dehydrochlorination ». *Chemosphere*. 1989. Vol. 19, n°12, p. 1929-1937.

Golder Associates sarl. *Synthèse environnementale-Renault site de Douai*. septembre 2018.

Gorelick S. M., Evans B., Remson I. « Identifying sources of groundwater pollution: An optimization approach ». *Water Resour. Res.* 1983. Vol. 19, n°3, p. 779-790.

Grappin R. « Guide pour l'évaluation des méthodes d'analyses de routine ». *Le Lait*. 1976. Vol. 56, n°559_560, p. 608-621.

Grosan C., Abraham A. « A New Approach for Solving Nonlinear Equations Systems ». *IEEE Trans. Syst. Man Cybern. - Part Syst. Hum.* [En ligne]. mai 2008. Vol. 38, n°3, p. 698-714. Disponible sur : < https://doi.org/10.1109/TSMCA.2008.918599 >

Grostern A., Edwards E. A. « A 1, 1, 1-trichloroethane-degrading anaerobic mixed microbial culture enhances biotransformation of mixtures of chlorinated ethenes and ethanes ». *Appl. Environ. Microbiol.* 2006. Vol. 72, n°12, p. 7849-7856.

Grostern A., Edwards E. A. « Characterization of a Dehalobacter coculture that dechlorinates 1, 2-dichloroethane to ethene and identification of the putative reductive dehalogenase gene ». *Appl. Environ. Microbiol.* 2009. Vol. 75, n°9, p. 2684-2693.

Haag W. R., Mill T. « Effect of a subsurface sediment on hydrolysis of haloalkanes and epoxides ». *Environ. Sci. Technol.* 1988. Vol. 22, n°6, p. 658-663.

Hashimoto A., Iwasaki K., Nakasugi N., Nakajima M., Yagi O. « Degradation pathways of trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane by Mycobacterium sp. TA27 ». *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2002. Vol. 66, n°2, p. 385-390.

Haskoning France SARL. *Etudes des paramètres hydrodynamiques et modélisation du transfert potentiel des polluants en aval de l'usine Renault*. [s.l.] : Haskoning France SARL, 2008.

Heckel B., Rodriguez-Fernandez D., Torrento C., Meyer A., Palau J., Domenech C., Rosell M., Soler A., Hunkeler D., Elsner M. « Compound-specific chlorine isotope analysis of tetrachloromethane and trichloromethane by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry vs gas chromatography-quadrupole mass spectrometry: method development and evaluation of precision and trueness ». *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, n°6, p. 3411-3420.

Henschler D. « Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules ». *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994. Vol. 33, n°19, p. 1920-1935.

Höhener P. « Simulating stable carbon and chlorine isotope ratios in dissolved chlorinated groundwater pollutants with BIOCHLOR-ISO ». *J. Contam. Hydrol.* 2016. Vol. 195, p. 52-61.

Höhener P., Elsner M., Eisenmann H., Atteia O. « Improved constraints on in situ rates and on quantification of complete chloroethene degradation from stable carbon isotope mass balances in groundwater plumes ». *J. Contam. Hydrol.* 2015. Vol. 182, p. 173-182.

Holt B. D., Sturchio N. C., Abrajano T. A., Heraty L. J. « Conversion of chlorinated volatile organic compounds to carbon dioxide and methyl chloride for isotopic analysis of carbon and chlorine ». *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69, n°14, p. 2727-2733.

Huang L., Sturchio N. C., Abrajano Jr T., Heraty L. J., Holt B. D. « Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation ». *Org. Geochem.* 1999. Vol. 30, n°8, p. 777-785.

Hunkeler D., Aravena Ramon. « Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples ». *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34, n°13, p. 2839-2844.

Hunkeler D., Aravena R. « Evidence of Substantial Carbon Isotope Fractionation among Substrate, Inorganic Carbon, and Biomass during Aerobic Mineralization of 1, 2-Dichloroethane byXanthobacter autotrophicus ». *Appl. Environ. Microbiol.* 2000. Vol. 66, n°11, p. 4870-4876.

Hunkeler D., Aravena R., Berry-Spark K., Cox E. « Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis ». *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39, n°16, p. 5975-5981.

Hunkeler D., Aravena R., Butler B. J. « Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies ». *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33, n°16, p. 2733-2738.

Hunkeler D., Chollet N., Pittet X., Aravena R., Cherry J. A., Parker B. L. « Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers ». *J. Contam. Hydrol.* 2004. Vol. 74, n°1-4, p. 265-282.

Hunkeler D., Meckenstock R. U., Lollar B. S., Schmidt T. C., Wilson J. T. « A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA). EPA/600/R-08/148 ». *USEPA Publ*. 2008. p. 1-82.

Hunkeler Daniel, Meckenstock R. U., Sherwood Lollar B., Schmidt T. C., Wilson J. T., Schmidt T., Wilson J. « A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA) ». *Okla. USA US EPA*. 2008.

Hunkeler D., Van Breukelen B. M., Elsner M. « Modeling chlorine isotope trends during sequential transformation of chlorinated ethenes ». *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, n°17, p. 6750-6756.

Hunkeler, Meckenstock R. U., Sherwood Lollar B., Schmidt T. C., Wilson J. T., Schmidt T., Wilson J. « A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA) ». *US EPA Ada*. 2008.

Hwang H.-T., Jeen S.-W., Kaown D., Lee S.-S., Sudicky E. A., Steinmoeller D. T., Lee K.-K. « Backward Probability Model for Identifying Multiple Contaminant Source Zones Under Transient Variably Saturated Flow Conditions ». *Water Resour. Res.* [En ligne]. 2020. Vol. 56, n°4, p. e2019WR025400. Disponible sur : < https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2019WR025400 >

IDDEA. *Problématique COHV, Prélèvement d'eaux souterraines sur site et hors site (A210), campagne d'octobre 2018*. 30 août 2019.

Illangasekare T. H., Armbruster III E. J., Yates D. N. « Non-aqueous-phase fluids in heterogeneous aquifers—experimental study ». *J. Environ. Eng.* 1995. Vol. 121, n°8, p. 571-579.

Jackson R. E., Dwarakanath V. « Chlorinated decreasing solvents: physical-chemical properties affecting aquifer contamination and remediation ». *Groundw. Monit. Remediat.* 1999. Vol. 19, n°4, p. 102-110.

Jendrzejewski N., Eggenkamp H. G. M., Coleman M. L. « Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems ». *Appl. Geochem.* 2001a. Vol. 16, n°9-10, p. 1021-1031.

Jin B., Laskov C., Rolle M., Haderlein S. B. « Chlorine isotope analysis of organic contaminants using GC–qMS: method optimization and comparison of different evaluation schemes ». *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, n°12, p. 5279-5286.

Jochmann M. A., Blessing M., Haderlein S. B., Schmidt T. C. « A new approach to determine method detection limits for compound-specific isotope analysis of volatile organic compounds ». *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2006. p. 10.

Kielhorn J., Melber C., Wahnschaffe U., Aitio A., Mangelsdorf I. « Vinyl chloride: still a cause for concern. » *Environ. Health Perspect.* 2000. Vol. 108, n°7, p. 579-588.

Kuder T., Van Breukelen B. M., Vanderford M., Philp P. « 3D-CSIA: carbon, chlorine, and hydrogen isotope fractionation in transformation of TCE to ethene by a Dehalococcoides culture ». *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47, n°17, p. 9668-9677.

Kueper B. H., Redman D., Starr R. C., Reitsma S., Mah M. « A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: Spatial distribution of residual and pooled DNAPL ». *Groundwater*. 1993. Vol. 31, n°5, p. 756-766.

Lacroix M., LeBoulanger T., Wang H., Feeny V., DuPont J.-P., Meyer R. « Mise en évidence des relations surface-endokarst par la microgranulométrie, exemple du karst crayeux haut-normand ». *Bull. Société Géologique Fr.* 1998. Vol. 169, n°2, p. 177-187.

Lallahem S. « Structure et modélisation hydrodynamique des eaux souterraines: application à l'aquifère crayeux de la bordure nord du bassin de paris ». *Thse Dr. Univ. Sci. Technol. Lille Fr.* 2002.

Larocque M., Cook P. G., Haaken K., Simmons C. T. « Estimating flow using tracers and hydraulics in synthetic heterogeneous aquifers ». *Groundwater*. 2009. Vol. 47, n°6, p. 786-796.

Larroque F., Dupuy A. « Apports de la méthode sismique réflexion haute résolution à l'identification des structures profondes des formations tertiaires en Médoc (Gironde, France): implications hydrogéologiques ». *Comptes Rendus Geosci.* 2004. Vol. 336, n°12, p. 1111-1120.

Lasdon L. S., Waren A. D., Jain A., Ratner M. « Design and Testing of a Generalized Reduced Gradient Code for Nonlinear Programming ». *ACM Trans. Math. Softw.* [En ligne]. 1 mars 1978. Vol. 4, n°1, p. 34-50. Disponible sur : < https://doi.org/10.1145/355769.355773 >

Lawrence S. J. *Description, Properties, and Degradation of Selected Volatile Organic Compounds Detected in Ground Water–A Review of Selected Literature*. [s.l.] : [s.n.], 2006.

Lee L. J.-H., Chan C.-C., Chung C.-W., Ma Y.-C., Wang G.-S., Wang J.-D. « Health risk assessment on residents exposed to chlorinated hydrocarbons contaminated in groundwater of a hazardous waste site ». *J. Toxicol. Environ. Health A*. 2002. Vol. 65, n°3-4, p. 219-235.

Lemke L. D., Abriola L. M. « Modeling dense nonaqueous phase liquid mass removal in nonuniform formations: Linking source-zone architecture and system response ». *Geosphere*. 2006. Vol. 2, n°2, p. 74-82.

Lexman A. « Carte des départements - data.gouv.fr ». [s.l.] : [s.n.], 2016. Disponible sur : < https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/carte-des-departements-2-1/ > (consulté le 31 août 2021)

Liu C., Ball W. P. « Application of inverse methods to contaminant source identification from aquitard diffusion profiles at Dover AFB, Delaware ». *Water Resour. Res.* 1999. Vol. 35, n°7, p. 1975-1985.

Liu J., Wilson J. L. « Modeling travel time and source location probabilities in two-dimensional heterogeneous aquifer ». In : *Proc 5th WERC Technol. Dev. Conf.* [s.l.] : [s.n.], 1995. p. 59-76.

Löffler F. E., Edwards E. A. « Harnessing microbial activities for environmental cleanup ». *Curr. Opin. Biotechnol.* 2006. Vol. 17, n°3, p. 274-284.

Lollar B. S., Slater G. F., Ahad J., Sleep B., Spivack J., Brennan M., MacKenzie P. « Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: implications for intrinsic bioremediation ». *Org. Geochem.* 1999. Vol. 30, n°8, p. 813-820.

Lutz S. R., Van Breukelen B. M. « Combined source apportionment and degradation quantification of organic pollutants with CSIA: 2. Model validation and application ». *Environ. Sci. Technol.* 2014a. Vol. 48, n°11, p. 6229-6236.

Mackay D. M., Wilson R. D., Brown M. J., Ball W. P., Xia G., Durfee D. P. « A controlled field evaluation of continuous vs. pulsed pump-and-treat remediation of a VOC-contaminated aquifer: site characterization, experimental setup, and overview of results ». *J. Contam. Hydrol.* 2000. Vol. 41, n°1-2, p. 81-131.

Mahar P. S., Datta B. « Optimal Identification of Ground-Water Pollution Sources and Parameter Estimation ». *J. Water Resour. Plan. Manag.* [En ligne]. 1 février 2001. Vol. 127, n°1, p. 20-29. Disponible sur : < https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(2001)127:1(20) >

Mahar P. S., Datta B. « Optimal monitoring network and ground-water–pollution source identification ». *J. Water Resour. Plan. Manag.* 1997. Vol. 123, n°4, p. 199-207.

Major D. W., McMaster M. L., Cox E. E., Edwards E. A., Dworatzek S. M., Hendrickson E. R., Starr M. G., Payne J. A., Buonamici L. W. « Field demonstration of successful bioaugmentation to achieve dechlorination of tetrachloroethene to ethene ». *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, n°23, p. 5106-5116.

Mangeret A. *Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines-Approches multi-échelles du laboratoire au site réel*. PhD Thesis. [s.l.] : Université Michel de Montaigne-Bordeaux III, 2009.

Mansour J. « Parcours Hydrologie-Hydrogéologie ». 2012.

McCarty P. L. « Groundwater contamination by chlorinated solvents: history, remediation technologies and strategies ». In : *Situ Remediat. Chlorinated Solvent Plumes*. [s.l.] : Springer, 2010. p. 1-28.

McCarty P. L. « Breathing with chlorinated solvents ». *Science*. 1997. Vol. 276, n°5318, p. 1521-1522.

McHugh T., Kuder T., Fiorenza S., Gorder K., Dettenmaier E., Philp P. « Application of CSIA to distinguish between vapor intrusion and indoor sources of VOCs ». *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, n°14, p. 5952-5958.

Meckenstock R. U., Morasch B., Warthmann R., Schink B., Annweiler E., Michaelis W., Richnow H. H. « 13C/12C isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation ». *Environ. Microbiol.* 1999. Vol. 1, n°5, p. 409-414.

Michalak A. M., Kitanidis P. K. « Application of geostatistical inverse modeling to contaminant source identification at Dover AFB, Delaware ». *J. Hydraul. Res.* 2004. Vol. 42, n°S1, p. 9-18.

Mohr T. K. « Solvent stabilizers ». *St. Clara Val. Water Dist. San Jose CA*. 2001.

Mohr T. K., Stickney J. A., DiGuiseppi W. H. *Environmental investigation and remediation: 1, 4-dioxane and other solvent stabilizers*. [s.l.] : CRC Press, 2016.

Morrison R. D. « Critical review of environmental forensic techniques: Part II ». *Environ. Forensics*. 2000a. Vol. 1, n°4, p. 175-195.

Morrison R. D. « Application of forensic techniques for age dating and source identification in environmental litigation ». *Environ. Forensics*. 2000b. Vol. 1, n°3, p. 131-153.

Morrison R. D., Murphy B. L. « Chlorinated solvents: Chemistry, history, and utilization for source identification and age dating ». *Introd. Environ. Forensics*. 2002. p. 261-310.

Morrison R. D., Murphy B. L., Doherty R. E. « Chlorinated solvents ». In : *Environ. Forensics*. [s.l.] : Elsevier, 2005. p. 259-277.

Morrison R. D., Murphy B. L., Doherty R. E. « 12 - Chlorinated Solvents ». In : Morrison RD, Murphy BL (éd.). *Environ. Forensics* [En ligne]. Burlington : Academic Press, 1964. p. 259-277. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50034-3 > (consulté le 24 mars 2021)ISBN : 978-0-12-507751-4.

Murphy B. L. « Vapor degreasing with chlorinated solvents ». *Environ. Forensics* [En ligne]. 1 octobre 2016. Vol. 17, n°4, p. 282-293. Disponible sur : < https://doi.org/10.1080/15275922.2016.1230907 >

Murphy B. L. « Allocation by contribution to cost and risk at superfund sites ». *Environ. Forensics*. 2000. Vol. 1, n°3, p. 117-120.

Murphy B. L. « Risk assessment as a liability allocation tool ». *Environ. Claims J.* 1996. Vol. 8, n°3, p. 129-144.

Murphy B. L., Morrison R. D. « Introduction to environmental forensics ». 2014.

Murphy B. L., Sanborn P. N. « Technical issues in superfund insurance litigation ». *Environ. Claims J.* 1993. Vol. 5, n°4, p. 573-592.

Murtagh B. A., Saunders M. A. « Large-scale linearly constrained optimization ». *Math. Program.* [En ligne]. 1 décembre 1978. Vol. 14, n°1, p. 41-72. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/BF01588950 >

Nambi I. M., Powers S. E. « NAPL dissolution in heterogeneous systems: an experimental investigation in a simple heterogeneous system ». *J. Contam. Hydrol.* 2000. Vol. 44, n°2, p. 161-184.

Neupauer R. M., Wilson J. L. « Backward probability model using multiple observations of contamination to identify groundwater contamination sources at the Massachusetts Military Reservation ». *Water Resour. Res.* 2005. Vol. 41, n°2,.

Neupauer R. M., Wilson J. L. « Adjoint-derived location and travel time probabilities for a multidimensional groundwater system ». *Water Resour. Res.* 2001. Vol. 37, n°6, p. 1657-1668.

Newell C. J., Connor J. A. « Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes, results from four studies ». *Rapp. Tech. Am. Pet. Inst. Wash. DC*. 1998.

Nielsen D. M., Nielsen G. *The essential handbook of ground-water sampling*. [s.l.] : CRC Press, 2006.

Nwankwo C., Ekine A. « Geothermal gradients in the Chad Basin, Nigeria, from bottom hole temperature logs ». *Int. J. Phys. Sci.* 2009. Vol. 4, n°12, p. 777-783.

Olmez I., Beal J. W., Villaume J. F. « A new approach to understanding multiple-source groundwater contamination: factor analysis and chemical mass balances ». *Water Res.* 1994a. Vol. 28, n°5, p. 1095-1101.

Olmez I., Hayes M. J. « Identifying sources of groundwater pollution using trace element signatures ». In : *Nucl. Anal. Methods Life Sci.* [s.l.] : Springer, 1990. p. 355-361.

Palau J., Jamin P., Badin A., Vanhecke N., Haerens B., Brouyère S., Hunkeler D. « Use of dual carbon–chlorine isotope analysis to assess the degradation pathways of 1, 1, 1-trichloroethane in groundwater ». *Water Res.* 2016a. Vol. 92, p. 235-243.

Palau J., Shouakar-Stash O., Hunkeler D. « Carbon and chlorine isotope analysis to identify abiotic degradation pathways of 1, 1, 1-trichloroethane ». *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48, n°24, p. 14400-14408.

Phillipson W. R., Sangrey D. A. « Aerial detection techniques for landfill pollutants ». In : *Manag. Gas Leachate Landfills Proc. Third Annu. Munic. Solid Waste Res. Symp.* [s.l.] : [s.n.], 1977. p. 104-114.

Plumb Jr R. H. « The importance of volatile organic compounds as a disposal site monitoring parameter ». *Groundw. Contam. Anal. Hazard. Waste Sites*. 1992. p. 173-197.

Plummer L. N., Michel R. L., Thurman E. M., Glynn P. D. « Environmental Tracers. for Age Dating Young Ground ». *Reg. Ground-Water Qual.* 1993. p. 255.

Ponsin V., Torrentó C., Lihl C., Elsner M., Hunkeler D. « Compound-Specific Chlorine Isotope Analysis of the Herbicides Atrazine, Acetochlor, and Metolachlor ». *Anal. Chem.* 2019. Vol. 91, n°22, p. 14290-14298.

Pope P., Van Eeckhout E., Rofer C. « Waste site characterization through digital analysis of historical aerial photographs ». *Photogramm. Eng. Remote Sens.* 1996. Vol. 62, n°12, p. 1387-1394.

Poulsen M. M., Kueper B. H. « A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media ». *Environ. Sci. Technol.* 1992. Vol. 26, n°5, p. 889-895.

Powers S. E., Abriola L. M., Dunkin J. S., Weber Jr W. J. « Phenomenological models for transient NAPL-water mass-transfer processes ». *J. Contam. Hydrol.* 1994. Vol. 16, n°1, p. 1-33.

Powers S. E., Abriola L. M., Weber Jr W. J. « An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates ». *Water Resour. Res.* 1992. Vol. 28, n°10, p. 2691-2705.

Rains J. H. *Stabilization of chlorinated hydrocarbons*. décembre 1971.

Ramsburg C. A., Thornton C. E., Christ J. A. « Degradation product partitioning in source zones containing chlorinated ethene dense non-aqueous-phase liquid ». *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44, n°23, p. 9105-9111.

Renpenning J., Kümmel S., Hitzfeld K. L., Schimmelmann A., Gehre M. « Compound-specific hydrogen isotope analysis of heteroatom-bearing compounds via gas chromatography–chromium-based high-temperature conversion (Cr/HTC)–isotope ratio mass spectrometry ». *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87, n°18, p. 9443-9450.

Reynolds D. A., Kueper B. H. « Numerical examination of the factors controlling DNAPL migration through a single fracture ». *Groundwater*. 2002. Vol. 40, n°4, p. 368-377.

Rivett M. O., Dearden R. A., Wealthall G. P. « Architecture, persistence and dissolution of a 20 to 45 year old trichloroethene DNAPL source zone ». *J. Contam. Hydrol.* 2014. Vol. 170, p. 95-115.

Rivett M. O., Feenstra S., Cherry J. A. « A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development ». *J. Contam. Hydrol.* 2001. Vol. 49, n°1-2, p. 111-149.

Rossberg M., Lendle W., Pfleiderer G., Tögel A., Dreher E.-L., Langer E., Rassaerts H., Kleinschmidt P., Strack H., Cook R. « Chlorinated hydrocarbons ». *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 2006. p. 1-186.

Sakaguchi-Söder K., Jager J., Grund H., Matthäus F., Schüth C. « Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis ». *Rapid Commun. Mass Spectrom. Int. J. Devoted Rapid Dissem. ---Minute Res. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 21, n°18, p. 3077-3084.

Samarskaia E. « Groundwater contamination modeling and inverse problems of source reconstruction ». *Syst. Anal. Model. Simul.* 1995. Vol. 18, p. 143-147.

Schemel L. E., Cox M. H., Runkel R. L., Kimball B. A. « Multiple injected and natural conservative tracers quantify mixing in a stream confluence affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado ». *Hydrol. Process. Int. J.* 2006. Vol. 20, n°13, p. 2727-2743.

Scheutz C., Durant N. D, Dennis P., Hansen M. H., Jørgensen T., Jakobsen R., Cox E. E., Bjerg P. L. « Concurrent ethene generation and growth of Dehalococcoides containing vinyl chloride reductive dehalogenase genes during an enhanced reductive dechlorination field demonstration ». *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, n°24, p. 9302-9309.

Scheutz C., Durant N. D., Hansen M. H., Bjerg P. L. « Natural and enhanced anaerobic degradation of 1, 1, 1-trichloroethane and its degradation products in the subsurface–a critical review ». *Water Res.* 2011a. Vol. 45, n°9, p. 2701-2723.

Schirmer M., Barker J. F. « A Study of Long-Term MTBE Attenuation in the Borden Aquifer, Ontario, Canada ». *Groundw. Monit. Remediat.* [En ligne]. 1998. Vol. 18, n°2, p. 113-122. Disponible sur : < https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1998.tb00622.x >

Schmidt T. C., Zwank L., Elsner M., Berg M., Meckenstock R. U., Haderlein S. B. « Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges ». *Anal. Bioanal. Chem.* [En ligne]. 1 janvier 2004. Vol. 378, n°2, p. 283-300. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s00216-003-2350-y >

Sherwood Lollar B., Hirschorn S. K., Chartrand M. M., Lacrampe-Couloume G. « An approach for assessing total instrumental uncertainty in compound-specific carbon isotope analysis: implications for environmental remediation studies ». *Anal. Chem.* 2007. Vol. 79, n°9, p. 3469-3475.

Shouakar-Stash O., Drimmie R. J., Zhang M., Frape S. K. « Compound-specific chlorine isotope ratios of TCE, PCE and DCE isomers by direct injection using CF-IRMS ». *Appl. Geochem.* 2006. Vol. 21, n°5, p. 766-781.

Shouakar-Stash O., Frape S. K., Drimmie R. J. « Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents ». *J. Contam. Hydrol.* 2003. Vol. 60, n°3-4, p. 211-228.

Sidauruk P., Cheng A.-D., Ouazar D. « Ground water contaminant source and transport parameter identification by correlation coefficient optimization ». *Groundwater*. 1998. Vol. 36, n°2, p. 208-214.

Skaggs T. H., Kabala Z. J. « Recovering the release history of a groundwater contaminant ». *Water Resour. Res.* [En ligne]. 1994. Vol. 30, n°1, p. 71-79. Disponible sur : < https://doi.org/https://doi.org/10.1029/93WR02656 >

Skeeters M. J., Esselstyn W. J. *Stabilized tetrachloroethylene composition*. septembre 1951.

Slater G. F. « Stable isotope forensics–when isotopes work ». *Environ. Forensics*. 2003. Vol. 4, n°1, p. 13-23.

Slater G. F., Dempster H. S., Sherwood Lollar B., Ahad J. « Headspace analysis: a new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants ». *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33, n°1, p. 190-194.

Smith S., Lasdon L. « Solving Large Sparse Nonlinear Programs Using GRG ». *ORSA J. Comput.* [En ligne]. 1 février 1992. Vol. 4, n°1, p. 2-15. Disponible sur : < https://doi.org/10.1287/ijoc.4.1.2 >

Snodgrass M. F., Kitanidis P. K. « A geostatistical approach to contaminant source identification ». *Water Resour. Res.* 1997. Vol. 33, n°4, p. 537-546.

Snyder J. T. « Aqueous Degreasing A Viable Alternative to Vapor Degreasing ». In : *Solvent Substit. Proceedingscompendium Pap. Based First Annu. Int. Workshop Solvent Substit. Dec. 4-7 1990 Phoenix Ariz.* [s.l.] : US Department of Energy, Office of Technology Development, Environmental …, 1990. p. 174.

Stark A., Abrajano Jr T., Hellou J., Metcalf-Smith J. L. « Molecular and isotopic characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution and sources at the international segment of the St. Lawrence River ». *Org. Geochem.* 2003. Vol. 34, n°2, p. 225-237.

Starks F. W. *Stabilization of chlorinated hydrocarbons*. avril 1956.

Staudinger J., Roberts P. V. « A critical review of Henry's law constants for environmental applications ». *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 26, n°3, p. 205-297.

Sun B., Griffin B. M., Ayala-del-Río H. L., Hashsham S. A., Tiedje J. M. « Microbial dehalorespiration with 1, 1, 1-trichloroethane ». *Science*. 2002. Vol. 298, n°5595, p. 1023-1025.

TAUW Environnement SAS. *Rapport d'étude historique et documentaire pour le diagnostic de pollution de l'ancien site Prémines à Cuincy (59).* [s.l.] : TAUW Environnement SAS, 1998.

Van Hentenryck P., McAllester D., Kapur D. « Solving Polynomial Systems Using a Branch and Prune Approach ». *SIAM J. Numer. Anal.* [En ligne]. 1 avril 1997. Vol. 34, n°2, p. 797-827. Disponible sur : < https://doi.org/10.1137/S0036142995281504 >

Van Stempvoort D. R., Roy J. W., Grabuski J., Brown S. J., Bickerton G., Sverko E. « An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater ». *Sci. Total Environ.* [En ligne]. 1 septembre 2013. Vol. 461-462, p. 348-359. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.001 >

Van Warmerdam E. M., Frape S. K., Aravena R., Drimmie R. J., Flatt H., Cherry J. A. « Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents ». *Appl. Geochem.* 1995. Vol. 10, n°5, p. 547-552.

VanStone N., Elsner M., Lacrampe-Couloume G., Mabury S., Sherwood Lollar B. « Potential for identifying abiotic chloroalkane degradation mechanisms using carbon isotopic fractionation ». *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, n°1, p. 126-132.

Vogel T. M., McCARTY P. L. « Rate of abiotic formation of 1, 1-dichloroethylene from 1, 1, 1-trichloroethane in groundwater ». *J. Contam. Hydrol.* 1987. Vol. 1, n°3, p. 299-308.

Wagner B. J. « Simultaneous parameter estimation and contaminant source characterization for coupled groundwater flow and contaminant transport modelling ». *J. Hydrol.* [En ligne]. 1 juillet 1992. Vol. 135, n°1, p. 275-303. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0022-1694(92)90092-A >

Walker S. E., Dickhut R. M., Chisholm-Brause C., Sylva S., Reddy C. M. « Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary ». *Org. Geochem.* 2005. Vol. 36, n°4, p. 619-632.

Wefer-Roehl A., Graber E. R., Borisover M. D., Adar E., Nativ R., Ronen Z. « Sorption of organic contaminants in a fractured chalk formation ». *Chemosphere*. 2001. Vol. 44, n°5, p. 1121-1130.

Wiedemeier T. H., Rifai H. S., Newell C. J., Wilson J. T. *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1999.

Wiegert C., Aeppli C., Knowles T., Holmstrand H., Evershed R., Pancost R. D., Macháčková J., Gustafsson Ö. « Dual carbon–chlorine stable isotope investigation of sources and fate of chlorinated ethenes in contaminated groundwater ». *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, n°20, p. 10918-10925.

Willems L., Rodet J., Ek C., Dusar M., Lagrou D., Fournier M., Laignel B., Pouclet A. « Karsts des craies et calcarénites de la Montagne Saint-Pierre (Basse Meuse liégeoise) ». *Bull. Société R. Belge DÉtudes Géologiques Archéologiques*. 2007. Vol. 46, p. 171-186.

Wilson J. L., Liu J. « Backward tracking to find the source of pollution ». *Water Manage Risk Remed*. 1994. Vol. 1, p. 181-199.

Wing M. R. « Apparent first-order kinetics in the transformation of 1, 1, 1-trichloroethane in groundwater following a transient release ». *Chemosphere*. 1997. Vol. 34, n°4, p. 771-781.

Wycisk P. « Groundwater pollution and remediation options for multi-source contaminated aquifers (Bitterfeld/Wolfen, Germany) ». *Toxicol. Lett.* [En ligne]. 11 avril 2003. Vol. 140-141, p. 343-351. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00031-6 >

Yaws C. L. « Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety and health related properties for organic and inorganic chemicals ». *McGraw-Hill*. 1999. Vol. 91, p. 93-95.

Yeskis D., Zavala B. « Ground-water sampling guidelines for superfund and RCRA project managers ». In : *Ground Water Forum Issue Pap. EPA*. [s.l.] : [s.n.], 2002.

Zheng C., Wang P. P. « MT3DMS: a modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide ». 1999.

Zhu J., Sykes J. F. « Simple screening models of NAPL dissolution in the subsurface ». *J. Contam. Hydrol.* 2004. Vol. 72, n°1-4, p. 245-258.

Zwank L., Berg M., Schmidt T. C., Haderlein S. B. « Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range ». *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, n°20, p. 5575-5583.