

# Offre de doctorat

## Application de la forensique environnementale à la discrimination de sources de pollution en nappe d'origine(s) différente(s)

### Contexte

En France, 6538 sites contaminés nécessitant l'action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif sont référencés (BASOL, 2017). Sur certains de ces sites contaminés ou à proximité de ceux-ci, les contaminants mesurés dans les eaux du panache en nappe souterraine peuvent provenir de plusieurs sources (Wycisk *et al.*, 2003, Aral *et al.*, 2001). Dans ce contexte, les prérequis indispensables pour l'évaluation d'une contamination souterraine complexe, présentant une superposition de panache d'origines multiples, repose sur l'identification des pollueurs et la localisation précise des sources de contamination (Blessing *et al.*, 2009). Comme il est difficile de décrire précisément les écoulements souterrains, notamment en présence d'aquifères hétérogènes ou de calcaire fissuré, l'origine de la pollution est souvent difficile à établir.

La forensique environnementale est un domaine pluridisciplinaire couplant (entre autre) des observations chimiques, géologiques, historiques et hydrogéologiques à des outils mathématiques (modélisations, statistiques), permettant 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 cette (ces) contamination(s) (Murphy et Sandborn, 1993 ; Murphy, 1996 ; Murphy, 2000). En effet, la distinction des origines d'une contamination provenant de différentes sources ne peut être simplement déterminée par des ratios de molécules, car la composition moyenne de l'eau sortant de chacune des zones sources est en général connue de façon très approximative. De fait, seule la composition en quelques points de la zone source est connue, et celle-ci est très variable. Par ailleurs, les mélanges peuvent impliquer des eaux de plusieurs sources différentes mais également des eaux d'une même source avec des degrés de dégradation différents. Dans le cas des panaches de pollution des eaux souterraines, les techniques hydrochimiques utilisées en forensique environnementale impliquent : les vitesses et flux d'eau souterraine, l'utilisation de ratio isotopiques, l'empreinte de la pollution (ensemble des molécules présentes), les traceurs (tels que les triméthylbenzènes p.ex.) et les outils microbiologiques (présence de bactéries spécifiques).

Une zone source entraîne des flux massiques de polluant difficilement descriptibles en raison de leur forte hétérogénéité. L'étude des écoulements préférentiels autour d'un puits permet de connaître plus précisément les flux massiques pouvant se dégager de la zone et ainsi de rendre le traitement en aval plus efficace. Cette localisation précise de la zone source peut permettre :

- une meilleure compréhension et une vision à haute résolution du site contaminé,
- une meilleure gestion et un ciblage plus précis des zones à prendre en compte,
- une meilleure efficacité des traitements,
- une réduction du temps et des coûts engendrés.

Ainsi, une meilleure analyse des écoulements au sein de l'aquifère peut permettre de combler le manque d'informations sur la distribution verticale des conductivités hydrauliques et donc des flux massiques de polluants autour des zones sources. Différentes techniques et outils ont été développées (ou sont en cours de développement) afin de caractériser ces écoulements (Ballard *et al.*, 1996 ; Momii *et al.*, 1993 ; Ballard, 1996 ; Kerfoot et Massard, 1985 ; Kearl, 1997 ; Labaky *et al.*, 2007 ; Devlin *et al.*, 2009 ; Hatfield *et al.*, 2004 ; Annable *et al.*, 2005 ; Klammler *et al.*, 2007).

Les solvants chlorés comme les chloroéthènes, chloroéthanes et leurs produits de transformation sont des contaminants très fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines polluées (Doherty, 2000 ; Beneteau *et al.*, 1999). Ces composés, présentant des propriétés toxiques, cancérigènes et ayant un seuil de concentration tolérée dans les eaux de boisson de l'ordre de quelques  $\mu\text{g L}^{-1}$  à quelques centaines de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ont la capacité de contaminer

de larges volumes d'eaux souterraines et ainsi présenter un risque pour la santé humaine. (WHO, 2011). Afin de délimiter une contamination de nappe souterraine par ce type de contaminants organiques, une des méthodes qui peut être employée est l'analyse d'échantillons d'écorce d'arbres localisés dans la zone d'extension du panache (Vroblesky *et al.*, 1999 ; Burken et Schnoor, 1998 ; Newman *et al.*, 1999 ; Ma et Burken, 2003, 2004).

Parmi les techniques utilisées en forensique environnementale, l'analyse des isotopes stables de certains composés peut fournir une information décisive pour ce type d'étude sous certaines conditions. En effet, les isotopes du carbone de composés halogénés peuvent servir afin de discriminer différentes sources de pollution (Blessing *et al.*, 2009, Hunkeler *et al.*, 2005 ; Elsner *et al.*, 2005 ; Elsner, 2010 ; Cincinelli *et al.*, 2012, Wiegert *et al.*, 2012 ; Huang *et al.*, 1999), et ce grâce au développement récent de méthodes analytiques permettant de déterminer rapidement le  $\delta^{37}\text{Cl}$  des composés d'intérêt par GC-qMS (Jin *et al.*, 2011 ; Sakagushi-Söder *et al.*, 2007 ; Bernstein *et al.*, 2011 ; Aeppli *et al.*, 2010). Il y a cependant des incertitudes, à la fois analytique mais aussi sur le ratio isotopique du processus de dégradation. De la même manière, les analyses classiques présentent une erreur analytique sur d'éventuel processus de dégradation, conduisant à attribuer à chaque molécule analysée une capacité de prédiction en fonction de ces différents critères. Ainsi, une erreur standard peut être attribuée à chaque mesure et, par combinaison, l'erreur de prédiction du modèle de mélange global peut être définie, erreur diminuant avec le nombre croissant d'information accumulée.

Il est essentiel que les techniques d'échantillonnage utilisées pour le suivi de la qualité des eaux souterraines permettent d'acquérir des données représentatives de la qualité des eaux de l'aquifère à proximité du puits de prélèvement (Powell et Puls, 1993). Une part importante de la difficulté d'interprétation provient du fait que les eaux prélevés dans les ouvrages (piézomètres) sont en réalité des mélanges d'eaux provenant de plusieurs strates géologiques (parfois très éloignées les unes des autres) présentant des compositions et teneurs en contaminants différentes. Ainsi l'échantillon sera un mélange dont la composition pourra varier en fonction :

- Du protocole de prélèvement (outil, méthode, application d'une purge...),
- Du type, du nombre et de la distribution des hétérogénéités de l'aquifère,
- De la (ou les) hauteur(s) crépinée(s) du piézomètre,
- De la distribution de la contamination,
- Des conductivités hydrauliques des différentes strates traversées par l'ouvrage.

## Objectif du doctorat

L'objectif de ce travail de doctorat sera d'utiliser plusieurs outils et méthodes pour déterminer, sur une portion de panache de pollution, la proportion des eaux provenant de chacune des sources potentielles. L'approche consistera à utiliser de façon conjointe plusieurs types de mesure :

- Isotopiques (C, Cl),
- Empreinte chimiques (chromatogrammes)/Marqueurs organiques et inorganiques,
- Présence de contaminant dans le tronc des arbres,
- Vitesse et direction des écoulements,
- Hétérogénéités des structures géologiques.

## Informations complémentaires

- **Financement** : Contrat doctoral Bordeaux Montaigne – Ecole Doctorale « Montaigne-Humanités »
- **Informations et modalités de sélection** : <http://www.u-bordeaux-montaigne.fr/fr/ecole-doctorale/financements/contrat-doctoral.html>
- **Date limite de dépôt de dossier de candidature (Apoflux)** : 11 juin 2017
- **Résultat admissibilité Apoflux** : 28 juin 2017
- **Audition et classement par le CS de l'ED** : 3-4 juillet 2017
- **Communication des résultats de la commission** : 7 juillet 2017
- **Contact** : [gregory.cohen@ensegid.fr](mailto:gregory.cohen@ensegid.fr)

## Références bibliographiques

- Base de données BASOL sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. <http://basol.developpement-durable.gouv.fr> (consulté le 21/04/2017)
- Abe, Y., Aravena, R., Zopfi, J., Shouakar-Stash, O., Cox, E., Roberts, J. D., & Hunkeler, D. (2009). Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and cis-1, 2-dichloroethene. *Environmental science & technology*, 43(1), 101-107.
- Aeppli, C., Holmstrand, H., Andersson, P., & Gustafsson, O. (2009). Direct compound-specific stable chlorine isotope analysis of organic compounds with quadrupole GC/MS using standard isotope bracketing. *Analytical chemistry*, 82(1), 420-426.
- Annable, M. D., Hatfield, K., Cho, J., Klammler, H., Parker, B. L., Cherry, J. A., & Rao, P. S. C. (2005). Field-scale evaluation of the passive flux meter for simultaneous measurement of groundwater and contaminant fluxes. *Environmental science & technology*, 39(18), 7194-7201.
- Aral, M. M., Guan, J., & Maslia, M. L. (2001). Identification of contaminant source location and release history in aquifers. *Journal of hydrologic engineering*, 6(3), 225-234.
- Ballard, S. (1996). The In Situ Permeable Flow Sensor: A Ground-Water Flow Velocity Meter. *Ground Water*, 34(2), 231-240.
- Ballard, S., Barker, G. T., & Nichols, R. L. (1996). A test of the in situ permeable flow sensor at Savannah River, SC. *Ground Water*, 34(3), 389-396.
- Beneteau, K. M., Aravena, R., & Frape, S. K. (1999). Isotopic characterization of chlorinated solvents—laboratory and field results. *Organic Geochemistry*, 30(8), 739-753.
- Bernstein, A., Shouakar-Stash, O., Ebert, K., Laskov, C., Hunkeler, D., Jeannotat, S., ... & Jager, J. (2011). 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. *Analytical chemistry*, 83(20), 7624-7634.
- Blessing, M., Schmidt, T. C., Dinkel, R., & Haderlein, S. B. (2009). Delineation of multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area • A forensic field study using compound-specific isotope analysis. *Environmental science & technology*, 43(8), 2701-2707.
- Burken, J. G., & Schnoor, J. L. (1998). Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environmental Science & Technology*, 32(21), 3379-3385.
- Cincinelli, A., Pieri, F., Zhang, Y., Seed, M., & Jones, K. C. (2012). Compound specific isotope analysis (CSIA) for chlorine and bromine: a review of techniques and applications to elucidate environmental sources and processes. *Environmental pollution*, 169, 112-127.
- Devlin, J. F., Tsoflias, G., McGlashan, M., & Schillig, P. (2009). An inexpensive multilevel array of sensors for direct ground water velocity measurement. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 29(2), 73-77.
- Doherty, R. E. (2000). 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. *Environmental forensics*, 1(2), 69-81.
- Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D., & Schwarzenbach, R. P. (2005). A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental science & technology*, 39(18), 6896-6916.
- Elsner, M. (2010). Stable isotope fractionation to investigate natural transformation mechanisms of organic contaminants: principles, prospects and limitations. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11), 2005-2031.
- Hatfield, K., Annable, M., Cho, J., Rao, P. S. C., & Klammler, H. (2004). A direct passive method for measuring water and contaminant fluxes in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75(3), 155-181.
- Huang, L., Sturchio, N. C., Abrajano, T., Heraty, L. J., & Holt, B. D. (1999). Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry*, 30(8), 777-785.

- Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Spark, K., & Cox, E. (2005). Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis. *Environmental science & technology*, 39(16), 5975-5981.
- Jin, B., Laskov, C., Rolle, M., & Haderlein, S. B. (2011). Chlorine isotope analysis of organic contaminants using GC-qMS: Method optimization and comparison of different evaluation schemes. *Environmental science & technology*, 45(12), 5279-5286.
- Kearl, P. M. (1997). Observations of particle movement in a monitoring well using the colloidal borescope. *Journal of Hydrology*, 200(1-4), 323-344.
- Kerfoot, W. B., & Massard, V. A. (1985). Monitoring well screen influences on direct flowmeter measurements. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 5(4), 74-77.
- Klammler, H., Hatfield, K., & Annable, M. D. (2007). Concepts for measuring horizontal groundwater flow directions using the passive flux meter. *Advances in water resources*, 30(4), 984-997.
- Labaky, W., Devlin, J. F., & Gillham, R. W. (2007). Probe for measuring groundwater velocity at the centimeter scale. *Environmental science & technology*, 41(24), 8453-8458.
- Ma, X., & Burken, J. (2004). Modeling of TCE diffusion to the atmosphere and distribution in plant stems. *Environmental science & technology*, 38(17), 4580-4586.
- Ma, X., & Burken, J. G. (2003). TCE diffusion to the atmosphere in phytoremediation applications. *Environmental science & technology*, 37(11), 2534-2539.
- Momii, K., Jino, K., & Hirano, F. (1993). Laboratory studies on a new laser Doppler velocimeter system for horizontal groundwater velocity measurements in a borehole. *Water Resources Research*, 29(2), 283-291.
- Murphy, B. L., & Sanborn, P. N. (1993). Technical issues in Superfund insurance litigation. *Environmental Claims Journal*, 5(4), 573-592.
- Murphy, B. L. (1996). Risk assessment as a liability allocation tool. *Environmental Claims Journal*, 8(3), 129-144.
- Murphy, B. L. (2000). Allocation by contribution to cost and risk at Superfund sites. *Environmental Forensics*, 1(3), 117-120.
- Murphy, B. L., & Morrison, R. D. (Eds.). (2014). *Introduction to environmental forensics*. Academic Press.
- Newman, L. A., Wang, X., Muiznieks, I. A., Ekuon, G., Ruszaj, M., Cortellucci, R., ... & Hashmonay, R. A. (1999). Remediation of trichloroethylene in an artificial aquifer with trees: A controlled field study. *Environmental science & technology*, 33(13), 2257-2265.
- Powell, R. M., & Puls, R. W. (1993). Passive sampling of groundwater monitoring wells without purging: Multilevel well chemistry and tracer disappearance. *Journal of Contaminant Hydrology*, 12(1-2), 51-77.
- Sakaguchi-Söder, K., Jager, J., Grund, H., Matthäus, F., & Schüth, C. (2007). Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(18), 3077-3084.
- Van Warmerdam, E. M., Frapce, S. K., Aravena, R., Drimmie, R. J., Flatt, H., & Cherry, J. A. (1995). Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry*, 10(5), 547-552.
- Vroblesky, D. A., Nietch, C. T., & Morris, J. T. (1999). Chlorinated ethenes from groundwater in tree trunks. *Environmental Science & Technology*, 33(3), 510-515.
- WHO chronicle (2011). *Guidelines for drinking-water quality*. , Fourth ed., 38, 104-108.
- Wiegert, C., Aeppli, C., Knowles, T., Holmstrand, H., Evershed, R., Pancost, R. D. & Gustafsson, O. (2012). Dual carbon-chlorine stable isotope investigation of sources and fate of chlorinated ethenes in contaminated groundwater. *Environmental science & technology*, 46(20), 10918-10925.
- Wycisk, P., Weiss, H., Kaschl, A., Heidrich, S., & Sommerwerk, K. (2003). Groundwater pollution and remediation options for multi-source contaminated aquifers (Bitterfeld/Wolfen, Germany). *Toxicology Letters*, 140, 343-351.