

**CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES  
PAR DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS  
DANS LA DÉCHARGE INDUSTRIELLE DE BONFOL**

-

**APPORTS DE LA GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE**



**Master en Géologie**  
**par Thierry Oppikofer**

Sous la direction de  
**Prof. Torsten W. Vennemann**  
**Dr. Jorge E. Spangenberg**

**Signatures des Professeurs:**

**Université de Lausanne, février 2005**



## RÉSUMÉ

La décharge industrielle de Bonfol est un des 50'000 sites pollués en Suisse. La décharge, hors service depuis 1976, est l'origine d'une pollution des eaux souterraines et de l'environnement par des composés organiques volatils (COV).

Les COV sont très toxiques pour l'homme et leurs propriétés physiques leur donnent une forte mobilité dans l'environnement. Ils sont mal dégradés en milieu aquatique et cette persistance les rend très dangereux pour l'environnement. Parmi les COV on compte notamment les hydrocarbures aliphatiques chlorés ou «solvants chlorés» (chloroforme, trichloréthène, etc.), les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) ou encore les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Ce travail de master porte sur la pollution des eaux souterraines par ces COV. Divers méthodes de la géochimie organique et de la géochimie isotopique permettent de qualifier, de quantifier et de caractériser les polluants par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ces techniques ont notamment permis de déterminer l'étendu de la pollution dans l'environnement. Plusieurs zones polluées ont été délimitées:

- un panache dans les cailloutis du Sundgau, l'aquifère qui passe sous la décharge
- une lentille sableuse dans les argiles de Bonfol, la formation géologique dans laquelle la décharge a été construite
- une source karstique, dont l'origine de la pollution est incertaine

La dégradation des polluants a été étudiée dans la station d'épuration du site et en milieu naturel. De fortes différences dans le comportement des COV ont été découvertes dans la STEP à l'aide des méthodes chromatographiques et isotopiques. Les solvants chlorés sont mieux dégradés par les bactéries dans le filtre d'anaérobie de la STEP, que par exemple les BTEX. Ces derniers sont, par contre, bien atténués par des microorganismes dans un milieu oxygéné.

La concentration du carbone inorganique dissout dans l'eau et sa composition isotopique, ainsi que les isotopes stables de l'eau ont été utilisées pour caractériser les eaux des différents aquifères. Ceci a permis de mettre en évidence des processus de mélange, des variations saisonnières et des dif-

férences du temps de résidence de l'eau dans un aquifère:

- Les précipitations ont une composition isotopique très variable.
- L'aquifère karstique est très hétérogène avec des temps de résidence fortement variables d'un endroit à l'autre.
- Les cailloutis du Sundgau forment un aquifère lent sans variations saisonnières notables. Des eaux de différentes parties de l'aquifère se mélangent lors des situations de basses eaux.

Le carbone inorganique dans l'eau a également fourni des éléments pour comprendre la dégradation des COV. Il démontre notamment que la dégradation des COV par des microorganismes aérobies ne joue pas de rôle important dans les cailloutis du Sundgau et la lentille sableuse des argiles de Bonfol.

Ce travail de master est novateur, car cet ensemble de méthodes chromatographiques et isotopiques n'est que rarement appliqué à l'étude d'un site contaminé comme la décharge industrielle de Bonfol.

---

# TABLE DES MATIÈRES

## I. Introduction

<b>I.1. Sujet et buts de l'étude</b>	<b>1</b>
1.1.1. Décharge industrielle de Bonfol	1
1.1.2. Composés organiques volatiles	1
1.1.3. Buts de ce travail de master	1
<b>I.2. Réalisation et études précédentes</b>	<b>2</b>
1.2.1. Méthodes utilisées	2
1.2.2. Sites d'échantillonnage	2
1.2.3. Définitions et unités	3
1.2.4. Spectrométrie de masse	5
1.2.5. Isotopes stables de l'eau	6
1.2.6. Le carbone inorganique dissout	7
1.2.7. Composés organiques volatiles	9

## 2. Décharge industrielle de Bonfol

<b>2.1. Situation géographique</b>	<b>15</b>
<b>2.2. Exploitation du site</b>	<b>15</b>
<b>2.3. Surveillance de la décharge</b>	<b>16</b>
2.3.1. Mesures de surveillance	16
2.3.2. Traitement des eaux polluées	17
<b>2.4. Assainissement de la DIB</b>	<b>18</b>
2.4.1. Bases légales	18
2.4.2. Projet d'assainissement	19
<b>2.5. Historique détaillé</b>	<b>21</b>

## 3. Géologie et hydrogéologie de Bonfol

<b>3.1. Géologie régionale</b>	<b>23</b>
3.1.1. Morphologie	23
3.1.2. Tectonique	23
<b>3.2. Stratigraphie de l'Ajoie et du Sundgau</b>	<b>25</b>
3.2.1. Mésozoïque	25
3.2.2. Cénozoïque	25
3.2.3. Quaternaire	28

---

<b>3.3. Géologie détaillée de Bonfol</b>	<b>28</b>
3.3.1. Morphologie	28
3.3.2. Jurassique	28
3.3.3. Cénozoïque	28
3.3.4. Pliocène supérieur à Quaternaire	29
<b>3.4. Hydrogéologie de Bonfol</b>	<b>33</b>
3.4.1. Généralités	33
3.4.2. Système karstique	33
3.4.3. Séries des Vosges	33
3.4.4. Cailloutis du Sundgau	33
3.4.5. Argiles de Bonfol	34
<b>3.5. Eaux de surface</b>	<b>35</b>
<b>3.6. Pollution des eaux</b>	<b>36</b>
3.6.1. Exfiltrations de la décharge	36
3.6.2. Déversements d'eau polluée	36
<b>3.7. Bilans hydriques</b>	<b>37</b>
3.7.1. Bilan hydrique de la DIB	37
3.7.2. Bilan hydrique des eaux souterraines dans les cailloutis du Sundgau	37
<b>4. Propriétés des déchets</b>	
<b>4.1. Contenu de la décharge</b>	<b>39</b>
<b>4.2. DNAPLs et LNAPLs</b>	<b>40</b>
<b>4.3. Hydrocarbures aliphatiques chlorés</b>	<b>41</b>
4.3.1. Propriétés chimiques et physiques	41
4.3.2. Utilisations	42
4.3.3. Dangerosité et réglementations	43
<b>4.4. Hydrocarbures aromatiques</b>	<b>44</b>
4.4.1. Propriétés chimiques et physiques	44
4.4.2. Utilisations	45
4.4.3. Dangerosité et réglementations	46
<b>4.5. Autres COV</b>	<b>47</b>
4.5.1. Propriétés chimiques et physiques	47
4.5.2. Utilisations	48
4.5.3. Dangerosité et réglementations	49

---

<b>5. Méthodes</b>	
<b>5.1. Échantillonnage</b>	<b>51</b>
5.1.1. Principes	51
5.1.2. Campagnes d'échantillonnage	51
<b>5.2. Méthodes analytiques</b>	<b>53</b>
5.2.1. Mesures de l'eau sur le terrain	53
5.2.2. Isotopes stables de l'eau	54
5.2.3. Isotopes stables du carbone dans le DIC	58
5.2.4. Qualification et quantification des COV	59
5.2.5. Caractérisation des COV ( $\delta^{13}\text{C}$ )	63
<b>6. Résultats</b>	
<b>6.1. Analyses sur le terrain</b>	<b>67</b>
6.1.1. Volumes pompés et débits	67
6.1.2. Caractéristiques de l'eau	67
<b>6.2. Isotopes stables de l'eau</b>	<b>69</b>
6.2.1. Standards et calibrations	69
6.2.2. Erreurs et reproductibilité	69
6.2.3. Echantillons de Bonfol	70
<b>6.3. DIC</b>	<b>73</b>
6.3.1. Standards et calibrations	73
6.3.2. Erreurs et reproductibilité	74
6.3.3. Echantillons de Bonfol	75
<b>6.4. Qualification et quantification des COV</b>	<b>77</b>
6.4.1. Temps de rétention des COV	77
6.4.2. Calibration de la concentration des COV	78
6.4.3. Echantillons de Bonfol	79
<b>6.5. Composition isotopique des COV</b>	<b>90</b>
6.5.1. Identification des substances	90
6.5.2. Calibration au VPDB	90
6.5.3. Reproductibilité des mesures	90
6.5.4. Echantillons de Bonfol	90
<b>7. Interprétation</b>	
<b>7.1. Hydrogéologie des eaux régionales et des cailloutis du Sundgau</b>	<b>95</b>
7.1.1. Hydrogéologie des sources karstiques de la région de Bonfol	95
7.1.2. Représentativité des échantillons des cailloutis du Sundgau	97
7.1.3. Hydrogéologie des cailloutis du Sundgau	97

---

<b>7.2. Lixiviat de la DIB</b>	<b>99</b>
7.2.1. Concentrations & limites légales	99
7.2.2. Variabilité du lixiviat de la DIB	99
<b>7.3. Argiles de Bonfol</b>	<b>100</b>
<b>7.4. Processus dans la STEP</b>	<b>101</b>
7.4.1. Mélange de différentes eaux	101
7.4.2. Dégradation des COV	102
<b>7.5. Pollution des cailloutis du Sundgau et des sources régionales</b>	<b>105</b>
7.5.1. Panache de COV dans les cailloutis du Sundgau	105
7.5.2. Solvants chlorés dans la source Q32	106
<b>7.6. Analytique</b>	<b>107</b>
7.6.1. Méthode GC/MS	107
7.6.2. Méthode GC/IRMS	108
<b>8. Conclusions</b>	
<b>8.1. Conclusions</b>	<b>111</b>
<b>8.2. Perspectives</b>	<b>112</b>
8.2.1. Méthodes analytiques	112
8.2.2. Périodicité des mesures	112
8.2.3. Données de référence	112
<b>8.3. Remerciements</b>	<b>113</b>
<b>9. Bibliographie</b>	<b>115</b>

## Annexes

- A. Mesures sur le terrain**
- B. Isotopes stables de l'eau**
- C. DIC**
- D. GC/MS**
- E. GC/IRMS**





# I. INTRODUCTION

## I.1. Sujet et buts de l'étude

### I.1.1. Décharge industrielle de Bonfol

La décharge industrielle de Bonfol (DIB) se situe dans la commune de Bonfol dans l'Ajoie. C'est un des plus grands sites contaminés en Suisse (OFEFP, 2002) avec environ 114'000 tonnes de déchets chimiques provenant essentiellement de l'industrie chimique bâloise (Basler Chemische Industrie, bci). Très médiatisée, beaucoup d'attention est portée à cette décharge de la part des autorités cantonales et fédérales, des organisations non gouvernementales et des citoyens.

La décharge, mise hors service en 1976, va être assainie d'ici 2012. Pour la surveillance et l'assainissement définitif de la décharge, un grand nombre d'études a déjà été effectué pour mieux comprendre la géologie, l'hydrogéologie du site ou encore les risques de contamination. Ainsi la DIB est probablement le site contaminé le mieux étudié et le mieux connu en Suisse.

La décharge industrielle de Bonfol est un terrain approprié à ce genre d'étude, car le contexte géologique et hydrogéologique y est bien défini et un réseau de forages donne un accès facilité aux eaux souterraines.

### I.1.2. Composés organiques volatiles

Les composés organiques volatiles (COV) causent de graves pollutions des sols et de l'eau dans beaucoup de pays industrialisés (références dans Bill et

al., 2001). Parmi les COV on compte notamment le groupe des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) et les solvants chlorés tels que tétrachloréthène (PCE), trichloréthène (TCE) ou chlorure de vinyle (VC) (Song et al., 2002). Ces substances ont été fabriquées et utilisées en grandes quantités depuis les années 1940 (Shouakar-Stash et al., 2003). Beaucoup de ces composés sont reconnus être toxiques, voire même cancérogènes ou mutagènes (Sturchio et al., 1998). Les COV sont également présents dans les déchets de la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003c) et ils forment le groupe de polluants le plus nuisible pour l'environnement, notamment pour les eaux souterraines.

C'est pour ces raisons que ce travail de diplôme se concentre sur les composés organiques volatiles, la pollution de la nappe phréatique par ces substances, ainsi que leur dégradation dans le sous-sol et dans la station d'épuration du site.

### I.1.3. Buts de ce travail de master

Ce présent travail a comme but:

- 1) d'étudier la distribution la pollution des eaux souterraines par des composés organiques issus de la DIB et de caractériser les polluants,
- 2) de comprendre les processus de dégradation des COV en milieu naturel et dans la station d'épuration du site, qui sont pour l'instant ne que mal connus,
- 3) et finalement d'identifier différentes sources de pollution.



Fig. 1.1: Vue sur la décharge industrielle de Bonfol avec un piézomètre de surveillance, photo OEPN (OEPN, 2004)

## 1.2. Réalisation et études précédentes

### 1.2.1. Méthodes utilisées

L'étude de la pollution des eaux comprend la qualification et la quantification des COV dans l'eau par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS). L'analyse qualitative et quantitative des COV dans l'eau par GC/MS et l'analyse de la composition isotopique du carbone de chacun des composés par GC/IRMS (chromatographe gazeux couplé à un spectromètre de masse mesurant des rapports isotopiques) permettent notamment de comprendre les processus de dégradation qui affectent les COV.

L'analyse du carbone inorganique dissout (anglais: "dissolved inorganic carbon", DIC) dans l'eau permet de donner une contrainte supplémentaire à cette étude de dégradation. Beaucoup d'études se sont focalisées soit sur le DIC dans un environnement pollué, soit sur la quantification et la caractérisation des polluants par GC/MS et GC/IRMS. La combinaison des trois approches (DIC, GC/MS et GC/IRMS) n'a de la connaissance de l'auteur jamais été réalisée et testée sur un site contaminé.

Les isotopes stables de l'oxygène ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) et de l'hydrogène ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) dans l'eau permettent de mieux comprendre les caractéristiques des aquifères et de déterminer les processus de mélange entre les différentes eaux rencontrées. Les isotopes de l'eau peuvent permettre d'obtenir des renseignements sur les temps de résidence et le flux d'un aquifère.



Fig. 1.2: Echantillonnage de l'eau à la sortie du filtre fin de la station d'épuration (Photo: C. Reymond, 2004)

### 1.2.2. Sites d'échantillonnage

Pour mener cette étude sur la contamination des eaux souterraines par des composés organiques volatiles issus de la décharge industrielle de Bonfol (DIB), des échantillons d'eau ont été prélevés en différents sites autour de la décharge.

Des sources naturelles qui ont un lien hydrogéologique avec la DIB, ont été testées pour une éventuelle contamination issue de la décharge. Si une pollution était détectée dans ces eaux de source, il s'agirait alors de déterminer l'origine de cette contamination. La composition isotopique du carbone des COV devrait alors permettre de discriminer différentes sources de pollution. Les sources naturelles fournissent également des valeurs régionales des isotopes de l'eau car elles représentent un mélange des divers aquifères de la région.

Dans le cadre de la surveillance de la DIB, un grand nombre de forages a été implanté tout autour de la décharge. La plupart de ceux-ci atteignent les cailloutis du Sundgau, l'aquifère situé sous la décharge. C'est dans celui-ci qu'une fuite de la décharge se propagerait. Equipé d'une pompe, les forages dans les cailloutis du Sundgau permettent de prélever de l'eau souterraine pour analyser s'il y a une pollution ou non. Plusieurs de ces forages ont été échantillonnés pour étudier le panache de pollution issu de la DIB et la dégradation des composés organiques en milieu naturel.

Quelques forages se terminent dans des lentilles sableuses des Argiles de Bonfol, la formation géologique dans laquelle la décharge a été construite. L'eau polluée dans ces lentilles est utilisée pour établir des liens avec les eaux de lixiviation de la décharge et de déterminer d'éventuels processus de dégradation.

Sur le site de la DIB, il y a une station d'épuration qui traite les eaux polluées de la décharge. Les processus de dégradation y sont relativement bien connus. Des échantillons pris aux différentes phases de traitement permettront de paramétrer les signaux obtenus par les méthodes utilisées. Ces connaissances seront ensuite appliquées pour comprendre les valeurs obtenues en milieu naturel.

### 1.2.3. Définitions et unités

En géochimie isotopique des notions et notations spécifiques sont utilisées. L'ouvrage de Clark et Fritz (1997) a servi de référence pour cette partie.

Beaucoup d'éléments chimiques possèdent des isotopes qui sont des atomes avec le même nombre de protons (Z), mais dont le nombre de neutrons (N) et ainsi leur masse atomique (A) diffèrent. Les propriétés chimiques sont essentiellement gouvernées par la couche d'électrons et donc par le nombre de protons. Les isotopes ont, par conséquent, les mêmes propriétés chimiques. Le comportement physique dépend par contre de la masse d'un atome ce qui mène à des différences de comportement des isotopes. Bien que le nombre de neutrons d'un isotope soit variable, il n'y a qu'un nombre limité de combinaisons possibles à cause de l'instabilité des atomes avec trop ou trop peu de neutrons par rapport aux protons. On dénombre 270 nucléides stables et plus de 1700 isotopes instables qui se désintègrent plus ou moins rapidement

L'hydrogène a trois isotopes: le protium  $^1\text{H}$  (abondance naturelle: 99.985%), le deutérium  $^2\text{H}$  (ou D) (0.015%) et le tritium  $^3\text{H}$  (radioactive avec un temps de demi-vie de 12.43 ans) (figure 1.3). L'oxygène en possède 11: du  $^{12}\text{O}$  au  $^{22}\text{O}$ . Mais seulement les nucléides  $^{16}\text{O}$  (99.76%),  $^{17}\text{O}$  (0.04%) et  $^{18}\text{O}$  (0.20%) sont stables. Quant au carbone les isotopes vont de la masse 8 à la masse 18, dont seuls  $^{12}\text{C}$  (98.9%) et  $^{13}\text{C}$  (1.1%) sont stables. Le carbone-14 est radioactif avec une demi-vie de 5730 ans.

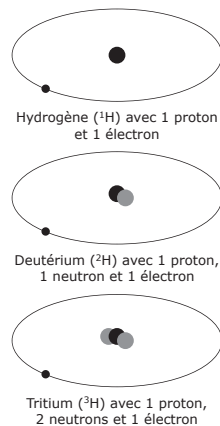


Fig. 1.3: Isotopes de l'hydrogène

### Rapports isotopiques

La géochimie des isotopes stables s'intéresse aux abondances des différents isotopes stables présents dans une substance comme par exemple l'eau ou les COV. Un intérêt particulier est porté aux rapports d'abondances isotopiques R ( $R = ^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ). Parce qu'il est compliqué de mesurer des abondances absolues par un spectromètre de masse, ceux-ci sont comparés à des standards internationaux, notamment pour permettre la comparaison des valeurs entre différents laboratoires et pour améliorer la lisibilité. La notation delta ( $\delta$ ) est utilisée:

$$\delta X_A = \frac{R_A - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000\text{‰}$$

$$\delta X_A = \left( \frac{R_A}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

$R_A$  est le rapport isotopique de l'élément X mesuré dans l'échantillon A et  $R_{\text{Standard}}$  celui du standard choisi. La valeur de  $\delta$  exprime la différence entre les rapports isotopiques de l'échantillon et du standard. Ces différences étant généralement faibles, on les exprime en‰ pour améliorer la lisibilité. Dans ce travail de master, les notations suivantes sont utilisées:

$$\delta^2\text{H}_A = \left( \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_A}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_A = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_A}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{C}_A = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_A}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

Au lieu de  $\delta^2\text{H}$ , l'expression  $\delta\text{D}$  (pour deutérium) est souvent utilisée. Le standard utilisé pour comparer les rapports isotopiques de l'oxygène et l'hydrogène est le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Son rapport  $^2\text{H}/^1\text{H}$  vaut  $1.5575 \cdot 10^{-4}$  et le  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  est, par définition, 0‰. De même, le rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  du VSMOW est égale à  $2.0052 \cdot 10^{-3}$  et son  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  équivaut 0‰.

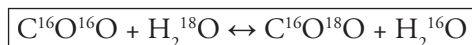
Pour le carbone inorganique et organique, le standard VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) est utilisé. VPDB possède un rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de  $1.1237 \cdot 10^{-2}$ . Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  est, par définition, de nouveau, égal à 0‰.

La différence de la composition isotopique de deux échantillons, appelée séparation isotopique, se note par un grand  $\Delta$ :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

### Fractionnement isotopique

L'échange des isotopes entre deux molécules est possible. A l'instar d'une équation chimique on peut écrire, par exemple, l'équilibre d'échange isotopique suivant:



De tels échanges peuvent avoir lieu entre des phases gazeuses, liquides et solides. Les réactions impliquant la thermodynamique donnent lieu à un fractionnement isotopique. Puisque les liaisons interatomiques sont plus fortes pour les isotopes lourds, les nucléi légers réagissent préférentiellement. Dans un état d'équilibre, les liaisons sont cassées et reformées constamment. Les liaisons plus fortes étant moins facilement cassables que les légères, les isotopes lourds s'accumulent fréquemment dans la phase plus dense (p.ex eau est plus riche en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  que la vapeur d'eau). Le résultat est un fractionnement isotopique entre les deux phases (fractionnement physicochimique). Un autre type de fractionnement est dû à la diffusion à travers d'un gradient de concentration. La vitesse de propagation d'une molécule dépend de sa masse. Plus une molécule est lourde, moins son déplacement est rapide. Il s'agit d'un fractionnement cinétique qui est irréversible.

Pour exprimer le fractionnement isotopique entre deux phases, le facteur de fractionnement est utilisé. Il s'agit du rapport entre les rapports isotopiques du réactant A et du produit B:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B = (1000 + \delta_A)/(1000 + \delta_B)$$

Pour exprimer la différence entre les compositions isotopiques de deux phases A et B, la notation  $\epsilon$  est utilisée. Elle est comparable à la notation  $\delta$  qui exprime la différence des rapports isotopiques entre l'échantillon et le standard. Le facteur d'enrichissement  $\epsilon$  se calcule comme suit:

$$\epsilon_{A-B} = (R_A/R_B - 1) \cdot 1000 = (\alpha - 1) \cdot 1000 \approx \Delta_{A-B}$$

Pour les processus simples, c'est-à-dire les réactions à un seul pas, l'enrichissement ou l'appauvrissement décrit une courbe de distillation de Rayleigh (figure 1.4). Cette distillation relie la composition isotopique initiale  $R_0$  avec le rapport actuel  $R_A$  à l'aide du facteur de fractionnement  $\alpha_{\text{produit-réactant}}$  et de la fraction de produit résiduelle  $f$ . Si le facteur de fractionnement  $\alpha$  reste constant pour différentes valeurs de  $f$ , le modèle de Rayleigh peut être utilisé:

$$R_A = R_0 \cdot f^{(\alpha-1)}$$

En utilisant la notation  $\delta$  cette équation devient:

$$\ln((\delta_A + 1000)/(\delta_0 + 1000)) = (\alpha-1) \cdot \ln f$$

ou, si les valeurs  $\delta$  sont proches de 0‰:

$$\delta_A \cong \delta_0 + 1000 \cdot (\alpha - 1) \cdot \ln f = \delta_0 + \epsilon \cdot \ln f$$

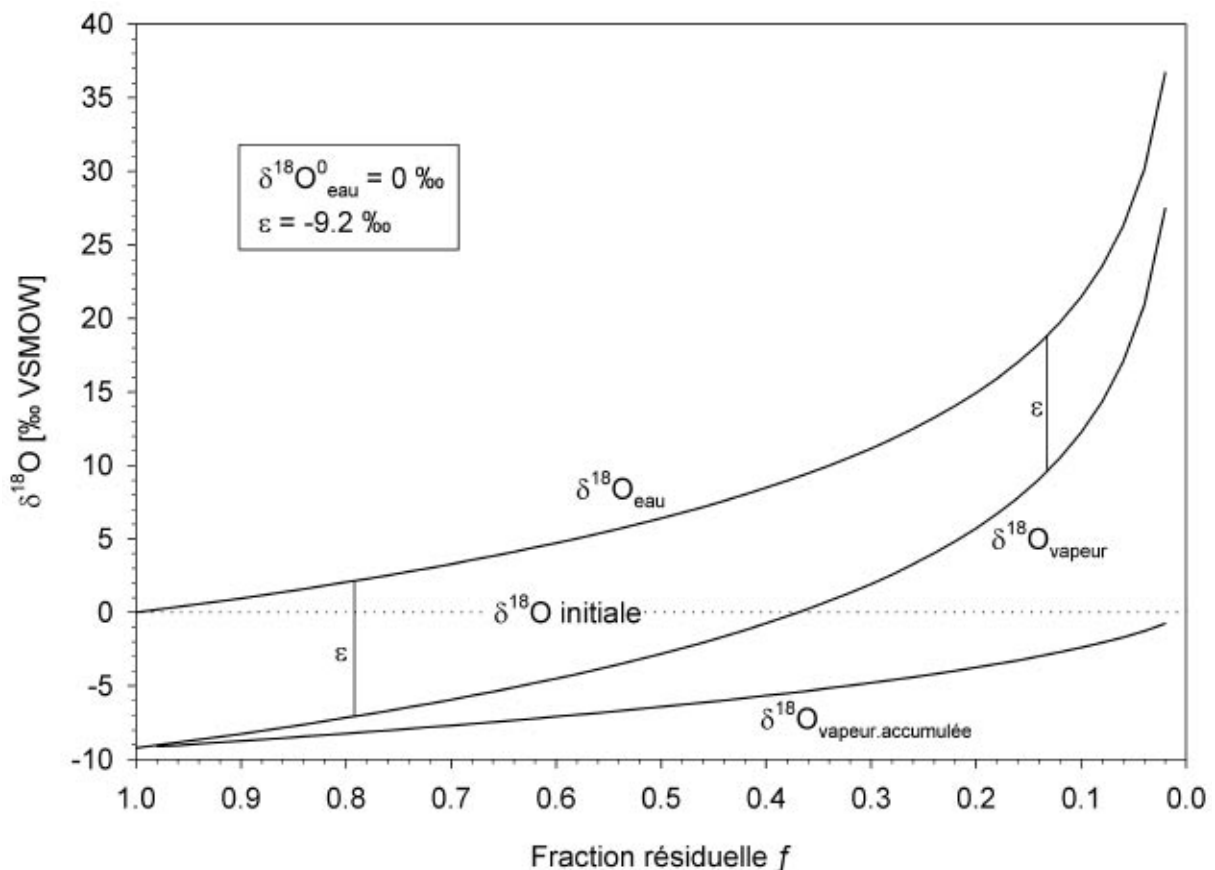


Fig. 1.4: Évaporation de l'eau modélisée par un fractionnement de type Rayleigh. Le graphique montre l'évolution de la composition isotopique de l'eau qui s'évapore, de la vapeur d'eau formée à chaque instant et du réservoir de la vapeur accumulée pour un système fermé (d'après Clark et Fritz (1997))

### 1.2.4. Spectrométrie de masse

Les rapports isotopiques sont mesurés par un spectromètre de masse. Le principe de la spectrométrie de masse est d'envoyer un faisceau de molécules chargées dans un champ magnétique. Celui-ci dévie les molécules du faisceau plus ou moins fortement selon leur masse. Des collecteurs permettent ensuite de mesurer le courant créé par les ions incidents (figure 1.5). Le fonctionnement du spectromètre de masse est décrit dans plusieurs ouvrages, notamment dans Clark et Fritz (1997), Skoog et al. (1997), Rouessac et Rouessac (2000), etc.

Pour les éléments légers tels que l'hydrogène, le carbone ou l'oxygène, les molécules sont généralement injectées sous forme gazeuse ( $H_2$  ou  $CO_2$ ). Le gaz est ionisé par un filament d'iridium couvert de tungstène (cathode) sous haute tension. Le gaz chargé positivement ( $H_2^+$  ou  $CO_2^+$ ) est accéléré par un gradient de tension et focalisé à la sortie de la source d'ions vers le tube de vol. Dans ce tube, le faisceau d'ions est dévié d'environ  $90^\circ$  par un champ magnétique. Le rayon de la courbe qu'une molécule décrit dépend de sa charge  $z$  et de sa masse. A charge constante, le rayon est proportionnel à la racine carrée de la masse:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot U}$$

$$r \propto \sqrt{m}$$

$B$  = intensité du champ magnétique

$U$  = tension appliquée dans la source ionique

Les molécules légères étant plus déviées que les lourdes, les différentes masses du faisceau décrivent des trajectoires différentes. L'intensité des différen-

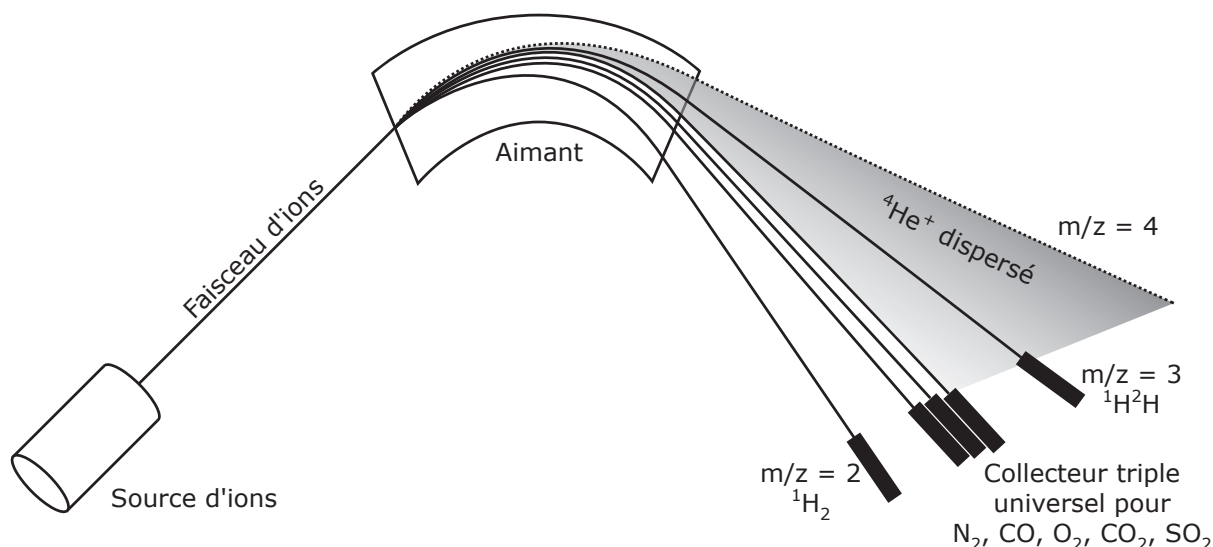


Fig. 1.5: Schéma du spectromètre de masse Finnigan Delta Plus XL. Cette configuration permet notamment de mesurer les rapports  $^2H/^1H$ ,  $^{13}C/^{12}C$ ,  $^{18}O/^{16}O$ ,  $^{34}S/^{32}S$ , etc.

tes masses est ensuite détectée par des collecteurs Faraday qui neutralisent les ions incidents créant ainsi un courant. A l'aide d'une grande résistance  $R$ , ce courant  $I$  est transformé en une différence de potentiel  $U$  mesurable:

$$U = R \cdot I$$

La collection simultanée de deux ou trois faisceaux ioniques permet de mesurer et de calculer des rapports de masse. Ainsi, on mesure le rapport entre la masse 2 ( $^1H^1H$ ) et la masse 3 ( $^2H^1H$  et  $^1H^3H$ ) pour le  $\delta^2H$ , et le rapport entre les masses 44 ( $^{12}C^{16}O^{16}O$ ), 45 ( $^{13}C^{16}O^{16}O$  ou  $^{12}C^{17}O^{16}O$ ) et 46 ( $^{12}C^{18}O^{16}O$ ) pour le  $\delta^{13}C$  et le  $\delta^{18}O$  (figure 1.6).

Un système à deux arrivées (dual inlet) permet d'alterner entre le gaz issu de l'échantillon et le gaz de référence du laboratoire dont la valeur absolue a été calibrée au standard voulu. Ainsi, on résout le problème du fractionnement isotopique énorme dans la source ionique.

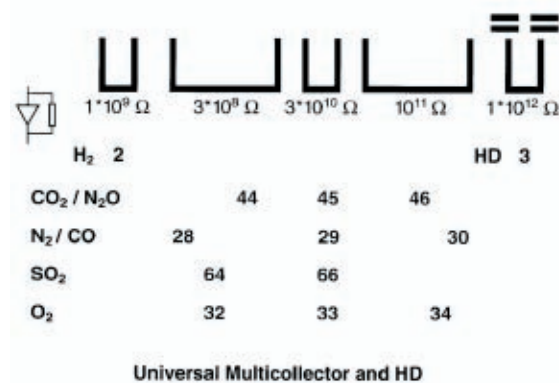


Fig. 1.6: Schéma des différents collecteurs Faraday utilisés dans le Finnigan Delta Plus XL. Le collecteur multiple permet la mesure des différents gaz d'intérêt.

### 1.2.5. Isotopes stables de l'eau

Les isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau sont largement utilisés dans les études hydrologiques. Cette partie est tiré et adapté du livre de Clark et Fritz (1997).

Les processus météorologiques et hydrologiques affectent la composition isotopique de l'eau en créant un fractionnement entre les isotopes légers et lourds. Par exemple, le facteur de fractionnement entre l'eau et la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}(l) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ ) pour l'oxygène-18 est  $\alpha^{18\text{O}}_{\text{eau-vapeur}} = 1.0093$  (à 25°C). L'eau à 25°C est donc 9.3‰ plus riche en  $^{18}\text{O}$  que la vapeur d'eau en équilibre. Cet enrichissement d'oxygène-18 dans l'eau est dû à la pression vapeur plus petite de la molécule  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  par rapport à  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Cette dernière est donc plus volatile et passe plus facilement dans la phase gazeuse.

Le même phénomène est observable avec les isotopes de l'hydrogène dans l'eau. Le facteur de fractionnement dépend de la température. Il est différent de 1 à basse température et tend vers 1 à très haute température. Le fractionnement isotopique diminue donc avec l'augmentation de la température.

### Cycle de l'eau

Le cycle hydrologique commence par de l'évaporation de l'eau des océans. Il s'agit d'un processus compliqué et généralement hors équilibre. La vapeur d'eau formée est relativement appauvrie en  $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$  par rapport à l'eau. L'eau résiduelle, par contre, s'enrichit en  $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ . Le taux d'appauvrissement dépend de l'humidité. Plus l'air est sec, plus le fractionnement de l'oxygène-18 devient important par rapport celui du deutérium (figure 1.7). La vapeur se refroidit ensuite par rayonnement ou par décompression adiabatique avec l'altitude. Le taux d'humidité augmente et s'il arrive

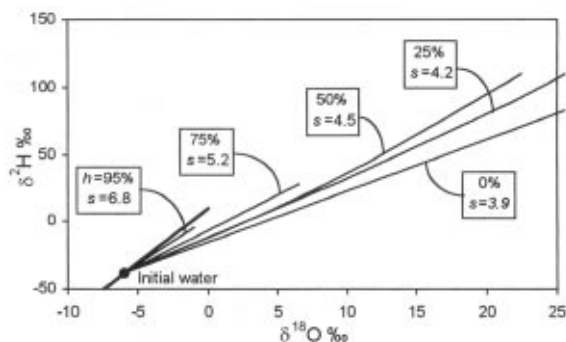


Fig. 1.7: Influence de l'humidité  $h$  sur le fractionnement du  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ .  $s$  représente la pente de la corrélation entre  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  (Clark et Fritz, 1997)

à 100% les premières gouttes d'eau se forment par condensation. Les molécules lourdes ont, de nouveau, tendance à s'incorporer dans la phase liquide, car elle est plus dense. La vapeur d'eau s'appauvrira donc encore plus en  $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ . Ce fractionnement isotopique s'accorde avec un fractionnement de Rayleigh.

Suite à la diminution de l'humidité par les premières précipitations, la température, à laquelle l'air est de nouveau saturé en eau, diminue. Il pleuvra donc seulement aux endroits plus froids. La figure 1.8 présente les relations entre température de précipitation, fraction de vapeur restante et la valeur  $\delta^{18}\text{O}$  de la vapeur et des précipitations pour un fractionnement de type Rayleigh.

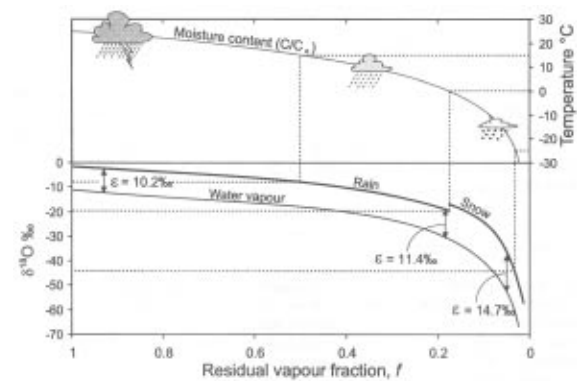


Fig. 1.8: Changement de la composition isotopique de l'eau par les précipitations. Calculé par une distillation de Rayleigh avec initialement  $\delta^{18}\text{O}_{\text{vapeur}} = -11\text{‰}$  et  $T_{\text{initiale}} = 25\text{ °C}$  (Clark et Fritz, 1997)

La composition isotopique des précipitations dépend donc fortement de la température et de la latitude. L'altitude et la continentalité d'un endroit baissent également le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  des précipitations. Les saisons influencent la composition isotopique de l'eau à cause des variations saisonnières de la température. L'effet saisonnier augmente avec la latitude et la continentalité à cause des plus grandes différences de température. Ces variations saisonnières sont atténuées dans un aquifère à cause du mélange qui se fait entre eau souterraine et précipitations et par le retardement des eaux dans la matrice poreuse de l'aquifère. Des aquifères libres présentent souvent encore une légère variation saisonnière, tandis que les nappes captives ont une composition isotopique plus ou moins constante.

Craig a découvert en 1961 qu'il y a une relation entre le  $\delta^2\text{H}$  et le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau à l'échelle mondiale:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$$

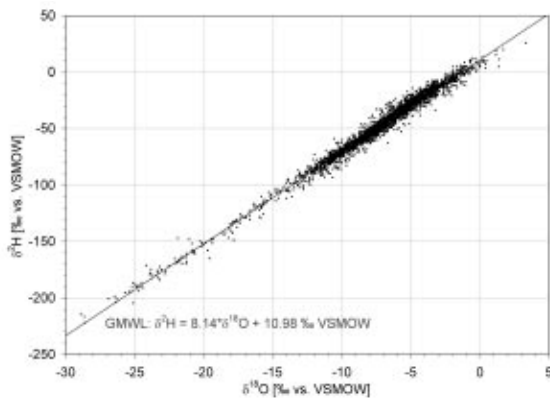


Fig. 1.9: La ligne globale de l'eau météorique donne la corrélation entre  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  des précipitations (données de IAEA/WMO (2004))

Avec les données obtenues par les analyses des isotopes stables de l'eau depuis les années 1960 (IAEA/WMO, 2004), une «ligne globale de l'eau météorique» (GMWL de la figure 1.9) peut être définie par l'équation suivante:

$$\delta^2\text{H} = 8.14 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10.98\text{‰}$$

Cette ligne est bien valable à l'échelle globale. A l'échelle régionale, par contre, d'autres corrélations sont obtenues. Avec les données du GNIP (IAEA/WMO, 2004), on obtient ainsi pour la Suisse:

$$\delta^2\text{H} = 7.75 \cdot \delta^{18}\text{O} + 7.23\text{‰}$$

### Isotopes de l'eau en hydrogéologie

L'oxygène et l'hydrogène, dans l'eau souterraine, sont considérés comme traceurs conservateurs, c'est-à-dire qu'ils gardent leur composition isotopique. Cette propriété permet de mettre en évidence le mélange ou la dilution de plusieurs eaux de composition isotopique différente. Connaissant la composition isotopique des eaux initiales et celle du mélange, on peut retrouver les proportions  $x$  de chaque une des eaux dans le mélange par la relation suivante (Etcheverry, 2002):

$$\delta_{\text{mélange}} = \sum x_i \cdot \delta_i$$

Une application concrète de cette relation est la décomposition d'un hydrographe en cas de crue. L'eau souterraine ayant une composition isotopique différente de l'eau de pluie, la composition isotopique résultante à l'exutoire d'un bassin sera comprise entre les deux compositions initiales.

L'étude des isotopes stables de l'eau permet de localiser la zone d'alimentation d'un aquifère à l'aide de l'effet d'altitude. En Suisse, le  $\delta^{18}\text{O}$  diminue de environ 0.28‰ à 0.33‰ par 100 m de

dénivelé. La différence entre la composition isotopique d'une source et l'eau de pluie récoltée au même endroit permet de calculer l'altitude de la zone d'alimentation de l'aquifère duquel la source est originaire (Etcheverry, 2002).

### 1.2.6. Le carbone inorganique dissout

Clark et Fritz (1997) donnent également une bonne introduction aux applications du DIC en hydrogéologie. Les eaux de pluie percolent à travers le sol pour donner naissance aux eaux souterraines. Sur ce trajet l'eau dissout du  $\text{CO}_2$  gazeux présent dans l'atmosphère ou le sol, formant du carbone inorganique dissout (DIC). Il comprend les espèces suivantes:  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Le pH détermine l'abondance de ces espèces (figure 1.10). Une augmentation de la dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau baisse le pH. Plus celui-ci est bas, plus l'altération des minéraux par l'eau sera grande. Ainsi, la dissolution de la calcite et l'altération des silicates consomment des ions  $\text{H}^+$  et vont ainsi tamponner le pH.

Une autre source de carbone dans l'eau est la matière organique. Celle-ci provient du lessivage des sols et elle est retrouvée dans l'eau sous forme de carbone organique particulé (anglais: particulate organic carbon, POC) et de carbone organique dissout (anglais: dissolved organic carbon, DOC). Le DOC est généralement rapidement consommé par des bactéries aérobies et, ensuite, en absence d'oxygène, par des bactéries anaérobies et finalement méthanogènes. Les bactéries agissent comme catalyseurs de réactions de décompositions irréversibles. Elles entraînent également un fort fractionnement isotopique puisqu'elles cassent de préférence les molécules à isotopes légers.

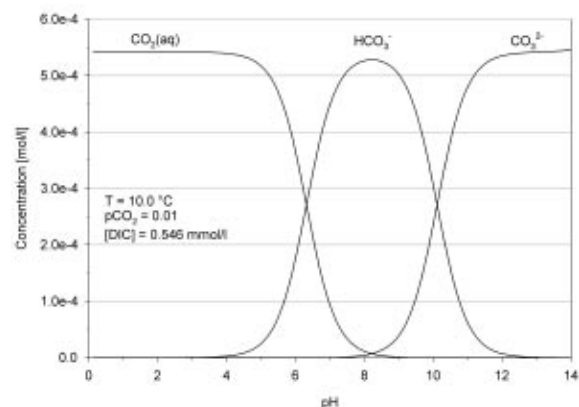


Fig. 1.10: Répartition des espèces du DIC en fonction du pH: température 10°C, pression partielle du  $\text{CO}_2$  0.01, concentration du DIC de 0.546 mmol/l (d'après Clark et Fritz (1997))

En subsurface, l'eau s'équilibre avec le  $\text{CO}_2$  du sol, où la concentration de  $\text{CO}_2$  varie entre 1000 et 100'000 ppm. Ceci est nettement plus élevé que les 360 ppm de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Cette concentration importante est due à la respiration des racines des plantes. La dissolution de ce  $\text{CO}_2$  produit de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ce qui baisse le pH de l'eau. La quantité de  $\text{CO}_2$  dissout dépend de la température, du pH initial et de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans le sol.

### $\delta^{13}\text{C}$ du DIC

Le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  est très utile pour retracer l'évolution du DIC dans l'eau. Le  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère possède un  $\delta^{13}\text{C}$  d'environ  $-8.6\text{‰}$  VPDB (Clark et Fritz, 1997). La photosynthèse dans les plantes fractionne le carbone. Suivant le type de plante l'appauvrissement en carbone-13 varie entre 5 à 25‰. Ces plantes C3 (cycle de photosynthèse de Calvin) ont un  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-27\text{‰} \pm 3\text{‰}$  VPDB, tandis que le  $\delta^{13}\text{C}$  des plantes C4 (cycle de photosynthèse de Hatch-Slack) est de  $-12.5\text{‰} \pm 3\text{‰}$  VPDB. La photosynthèse du type C3 est utilisée par environ 85% des plantes, notamment la quasi-totalité des plantes vertes en Europe. Le maïs et la canne à sucre font partie des plantes C4. Un troisième type de plantes, qui est présent dans les zones arides, possède un métabolisme mixte entre C3 et C4. Le  $\delta^{13}\text{C}$  dans ces plantes CAM est intermédiaire entre les valeurs des plantes C3 et C4. La dégradation de la végétation morte par des bactéries aérobies libère le  $\text{CO}_2$  contenu dans les plantes. Selon le type de plante le  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  dans le sol varie entre  $-23\text{‰}$  pour les plantes C3 et  $-9\text{‰}$  pour la végétation de type C4.

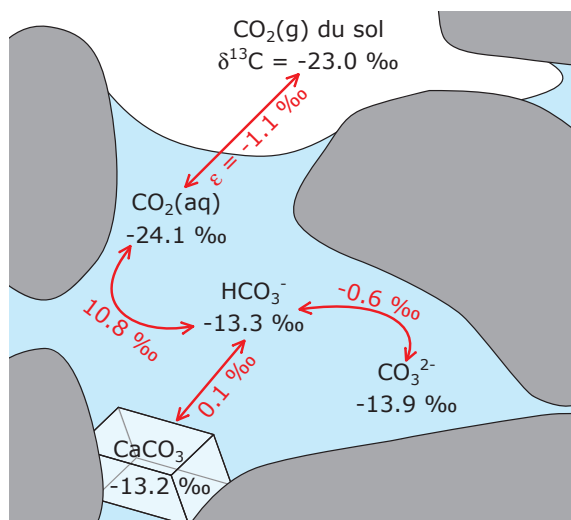


Fig. 1.11: Fractionnement isotopique associé aux équilibres chimiques pendant la dissolution du  $\text{CO}_2(\text{g})$  dans l'eau. Adapté de Clark et Fritz (1997) pour une température de  $10\text{ °C}$ .

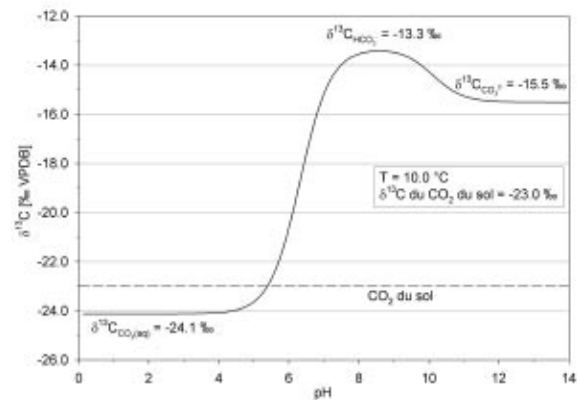


Fig. 1.12: Variation du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC en fonction du pH: Concentrations des espèces de la figure 1.10, compositions isotopiques de la figure 1.11 (d'après Clark et Fritz (1997))

La dissolution du  $\text{CO}_2$  gazeux dans l'eau et l'hydratation du  $\text{CO}_2$  provoquent des fractionnements isotopiques. La figure 1.11 représente les différents fractionnements que le  $\text{CO}_2$  issu d'une végétation de type C3 subit. Puisque le pH influence l'équilibre entre les différentes espèces du DIC, le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC varie fortement entre  $-24\text{‰}$  et  $-14\text{‰}$  VPDB (figure 1.12). Le changement de  $\delta^{13}\text{C}$  se fait essentiellement entre pH 5.5 et 7.0. Dans l'aquifère le DIC devient plus riche en  $^{13}\text{C}$  par la dissolution des carbonates qui ont un  $\delta^{13}\text{C}$  proche de  $0\text{‰}$  VPDB.

### DIC dans le cadre des sites pollués

Le DIC peut fournir des renseignements sur la pollution d'eau par des décharges. Dans beaucoup de décharges du méthane est produit par des microorganismes. Cette méthanogénèse crée du méthane fortement appauvri en carbone-13 ce qui augmente le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC restant par un fractionnement de type Rayleigh, si le méthane peut s'échapper. Le DIC d'une eau souterraine polluée par des lixiviations d'une décharge serait alors probablement enrichi en  $^{13}\text{C}$ . Si par contre le méthane ne peut pas s'échapper, un fort appauvrissement du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  devrait être observé. La production de méthane, en consommant de préférence le  $^1\text{H}$ , crée un fort fractionnement du deutérium (Etcheverry, 2002). Le méthane possède un  $\delta^2\text{H}$  qui varie entre  $-150\text{‰}$  et  $-400\text{‰}$  VPDB et les lixiviats deviennent donc beaucoup plus riches en deutérium (Etcheverry, 2002). Pourtant il faudrait former une très grande quantité de méthane pour influencer la composition de l'eau (figure 1.13).

Beaucoup de produits polluants, tel que les hydrocarbures ou les composés organiques volatiles, sont appauvris en  $^{13}\text{C}$  par rapport au DIC. Un pana-



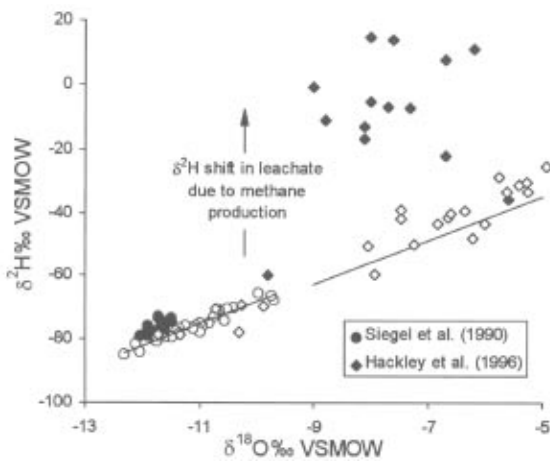


Fig. 1.13: Influence de la production de méthane dans une décharge sur la composition isotopique de l'hydrogène dans l'eau: cercles et diamants ouverts = eau météorique non pollué; cercles et diamants remplis = pollution par des eaux de lixiviation (dans Clark et Fritz (1997))

che de contamination devrait donc se manifester par une baisse du  $\delta^{13}\text{C}$ , si les composés organiques sont oxydés. Le  $\delta^{13}\text{C}$  est fréquemment utilisée pour «distinguer les contributions relatives de la dégradation de contaminants organiques et de la respiration naturelle de la matière organique» (Slater et al., 1999) dans le DIC. La dégradation des COV mène à une augmentation de la concentration du carbone inorganique dissout dans l'eau (Ahad et al., 2000), qui accompagnée d'une baisse de la teneur d'oxygène dans l'eau indiquerait une production de  $\text{CO}_2$  par des microbes aérobies. Cette production de  $\text{CO}_2$  se manifeste par un changement du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC. La composition isotopique tendra vers la composition du substrat organique attaqué par les organismes (Sturchio et al., 1998).

### 1.2.7. Composés organiques volatiles

En milieu souterrain, les polluants sont affectés par différentes processus. Dans la zone non saturée en eau, la volatilisation des COV joue un rôle important, mais reste encore mal comprise. Plusieurs facteurs, notamment la géologie du milieu, la volatilité de la substance, mais aussi le climat (précipitation et évapotranspiration), affectent le transport des polluants en zone non saturée. Les mécanismes de transport, tels que la diffusion et la dispersion, sont fortement influencés par l'humidité du milieu (Slater et al., 1999).

Dans la zone saturée en eau, ce sont principalement l'advection, la dispersion et la diffusion qui gouvernent le transport des polluants et la formation de panaches de contamination. La sorption (l'ensemble d'adsorption et d'absorption) et la

dégradation sont les principaux processus d'atténuation en milieu saturé (Slater et al., 1999). Dans l'eau souterraine les composés organiques se dégradent sous l'action d'organismes (biodégradation) ou par réduction graduelle des composés halogénés (déshalogénéation) (Clark et Fritz, 1997). Le tétrachloréthène (PCE) se dégrade, par exemple, par déchloration successive, menant à la formation de trichloréthène (TCE), *cis*-dichloréthène (*c*-DCE), chlorure de vinyle (VC) et finalement éthène, voire même éthane (Hunkeler et al., 1999; Bill et al., 2001). Ethène et éthane sont des produits non nuisibles pour la santé et l'environnement. Le VC par contre est très toxique et a tendance à s'accumuler parce que c'est souvent la substance la plus lente à se dégrader (Hunkeler et al., 1999). Comparée à la biodégradation, la volatilisation ne joue qu'un rôle mineur dans l'atténuation des COV, et ceci en milieu saturé et non saturé (Slater et al., 1999).

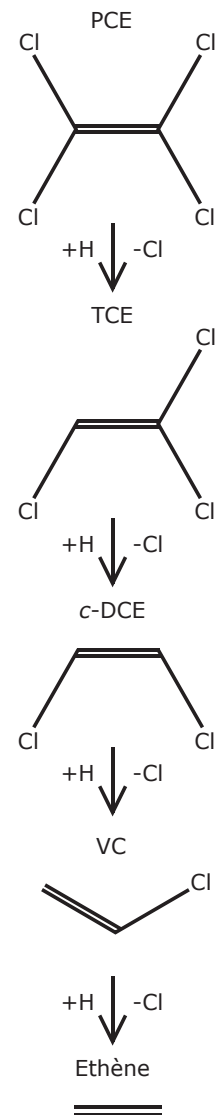


Fig. 1.14: Dégradation du PCE vers le TCE, *c*-DCE, VC et Ethène

### Dissolution, évaporation et sorption

La dissolution de benzène, toluène, éthylbenzène, ou xylènes (BTEX) ou de TCE dans l'eau ne crée aucun fractionnement isotopique significatif (Dempster et al., 1997; Slater et al., 1999).

L'évaporation du trichloréthène ou du dichlorométhane, qui a lieu dans la zone non-saturée, mène à un léger fractionnement isotopique. Ce fractionnement suit une courbe de distillation de type Rayleigh (Huang et al., 1999; Poulson et Drever, 1999). Les facteurs de fractionnement entre vapeur et liquide obtenus dans ces deux études sont représentés dans le tableau 1.1.

$\alpha_{\text{vapeur-liquide}}$	Etude	Carbone	Chlore	Hydrogène
TCE	Huang et al., 1999	1.00031	0.99818	-
TCE	Poulson et Drever, 1999	1.00035	0.99836	1.0089
DCM	Huang et al., 1999	1.00065	0.99952	-

Comme pour les solvants chlorés, l'évaporation des BTEX ne montre que très peu de fractionnement isotopique avec un  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{vapeur-liquide}}$  de +0.2‰ (Harrington et al., 1999). Cet alourdissement est anormal parce qu'il montre une évaporation préférentielle des BTEX à isotopes lourds. Un assainissement d'un site contaminé par aération du sol («soil vapor extraction») se manifesterait alors par un allègement des BTEX en  $^{13}\text{C}$  (Harrington et al., 1999).

Slater et al. (1999) ont également montré que les changements de phase ne créent pas de fractionnement isotopique significatif pour le TCE et le toluène. Lors de la volatilisation, la composition isotopique de ces deux substances reste inchangée, aux erreurs de reproductibilité près. Ceci implique que le  $\delta^{13}\text{C}$  des substances est un traceur conservateur lors des changements entre phase gazeuse, solution aqueuse et phase liquide non aqueuse. La faible différence de masse entre TCE avec du  $^{13}\text{C}$  par rapport au TCE avec du  $^{12}\text{C}$  (0.8‰) explique l'absence de fractionnement important (Slater et al., 1999). Un même raisonnement est valable pour les autres substances du groupe des BTEX et les autres solvants chlorés.

Plusieurs études (Hunkeler et al., 1999; Bill et al., 2001; Sherwood Lollar et al., 2001; Barth et al., 2002) ont démontrées que la sorption du TCE sur du matériel inorganique ou organique ne crée pas de fractionnement isotopique significatif et ne provoque qu'un retardement de la dégradation. Harrington et al. (1999) suggèrent que la composition isotopique des BTEX n'est pas non plus affectée par la sorption.

### Biodégradation microbienne aérobie

La biodégradation du TCE par des bactéries en milieu oxygéné fait par la production d'une enzyme. Sa dégradation aérobie est accompagnée d'un fort fractionnement isotopique avec un facteur d'enrichissement  $\epsilon$  entre 18.2‰ et 20.7‰ pour le carbone (Barth et al., 2002) et de 0.5‰ pour le chlore (Sturchio et al., 1998). Les solvants totalement chlorés, tels que le PCE ou le tétrachlorométhane, sont, par contre, persistants en milieu oxygéné et ne se dégradent que très lentement ou pas du tout (Hunkeler et al., 1999). Les réactions de dégradation étant irréversibles, elles mènent à un fractionnement cinétique des isotopes. Les BTEX se dégradent dans les conditions oxygénées également sous l'action de microorganismes. Pendant la dégradation aérobie des hydrocarbures aromatiques (BTEX), aucun fractionnement significatif n'a été identifié (Kelley et al., 1997; Sherwood Lollar et al., 1999).

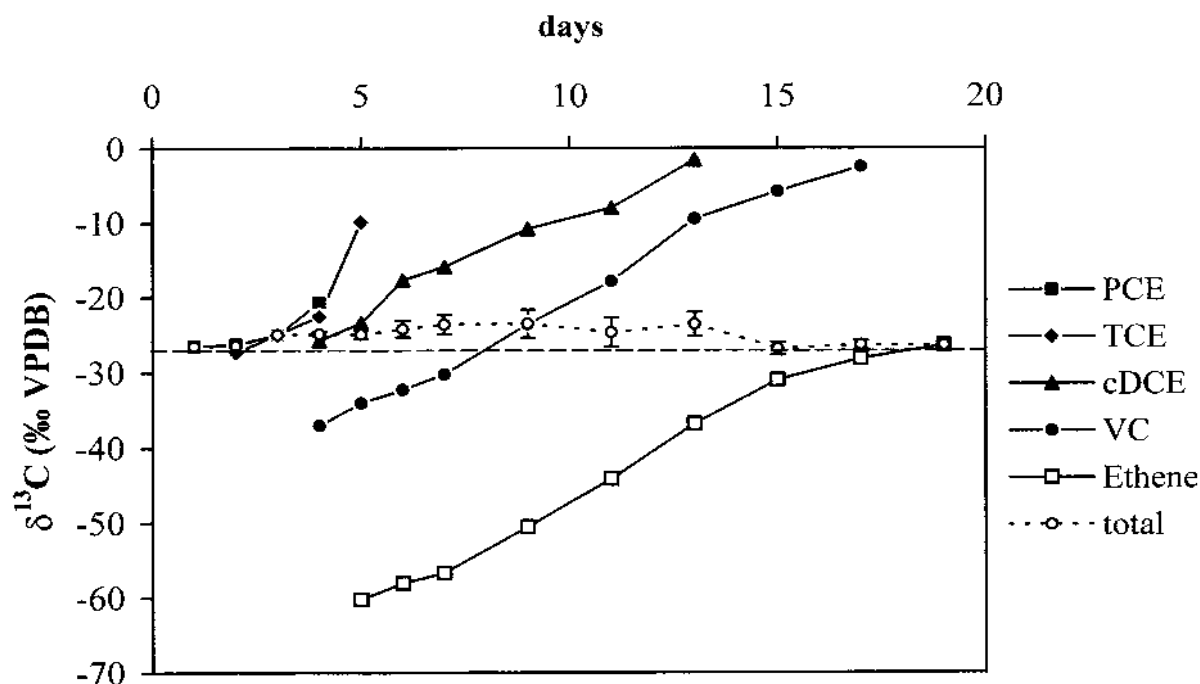


Fig. 1.15: Fractionnement isotopique lors de la dégradation du PCE montrant l'enrichissement successif en  $^{13}\text{C}$  et la tendance de l'éthène d'atteindre la valeur initiale du PCE. L'éthène est le seul produit de cette dégradation (Hunkeler et al., 1999)

## Dégradation microbienne anaérobie

La déchloration microbienne du PCE dans un milieu méthanogène produit du TCE, *c*-DCE, VC et éthène (Hunkeler et al., 1999). Les analyses des isotopes du carbone de cette même étude montrent que chaque substance était appauvrie en  $^{13}\text{C}$  par rapport à son prédécesseur direct, indiquant la réaction préférentielle des liaisons contenant du  $^{12}\text{C}$ . Les produits sont alors appauvris en  $^{13}\text{C}$ , tandis que la fraction résiduelle du réactant s'enrichit en  $^{13}\text{C}$ . La composition isotopique du produit final (éthène) tend vers la valeur du PCE initiale comme l'exige le bilan de masse d'une dégradation complète dans un système fermé. Ceci montre également que l'éthène est le seul produit final de la dégradation de PCE (figure 1.15).

Ces observations sont confirmées par l'étude de Song et al. (2002). Dans le cas de la dégradation du PCE, seul le premier pas vers le TCE est un processus simple à une étape et ainsi modélisable par une distillation de Rayleigh. Les autres pas de dégradation impliquent la production et la consommation simultanée. Ainsi, ce sont des réactions à plusieurs étapes, non modélisables par un fractionnement de Rayleigh (Hunkeler et al., 1999). Des facteurs d'enrichissements ont pourtant été estimés (tableau 1.2). Les deux premiers pas de la déchloration du PCE ne créent que peu de fractionnement, tandis que les deux derniers fractionnent fortement le  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (Hunkeler et al., 1999).

Une étude de la biodégradation anoxique du TCE a également démontré le fractionnement isotopique dû à la réaction préférentielle des liaisons avec les isotopes légers par rapport aux lourds. L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du TCE résiduel correspond à un facteur d'enrichissement  $\epsilon$  de +7.1‰ (Sherwood Lollar et al., 1999).

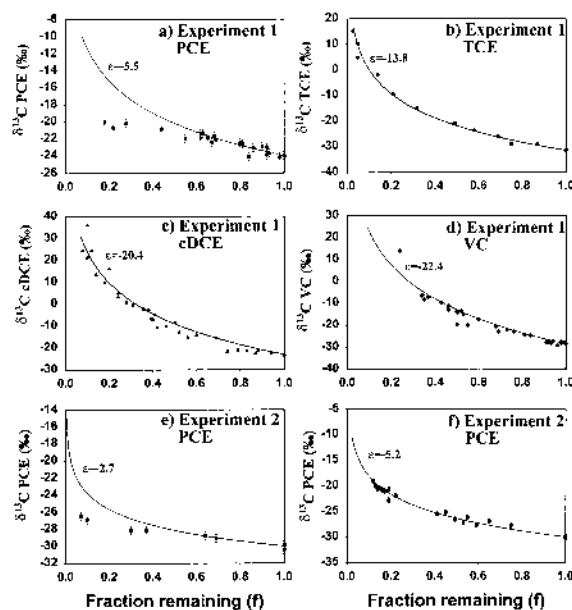


Fig. 1.16: Tendances de distillation de type Rayleigh pour la dégradation du TCE, *c*-DCE et VC. Le PCE ne suit pas un tel fractionnement sauf dans l'expérience f) avec l'acide butyrique (Slater et al., 2001)

Bloom et al. (2000) ont étudié la décomposition des solvants chlorés dans un milieu réducteur méthanogène. Ils ont analysés séparément le TCE, le *c*-DCE et le VC pour pouvoir calculer des facteurs de fractionnement pour chaque pas de la dégradation. Les valeurs obtenus sont comparables aux estimations de Hunkeler et al. (1999).

Slater et al. (2001) ont fait des observations sur des microcosmes en laboratoire pour évaluer le fractionnement isotopique associé à la biodégradation méthanogène de PCE, TCE, *c*-DCE et VC. Ils ont également examiné si la substance qui fournissait les électrons pour la réduction influençait le fractionnement. Toutes les expériences ont montré un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de la fraction résiduelle. Les facteurs d'enrichissement entre le réactant et le produit sont représentés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2: Facteurs d'enrichissement pendant la biodégradation anaérobie pour les éthènes chlorés

Réaction A - B	Etude	Réduction (culture)	Donneur d'e <sup>-</sup>	$\epsilon_{A-B}$ [‰]
PCE - TCE	Hunkeler et al., 1999	Méthanogène	Méthanol	+2
PCE - TCE	Slater et al., 2001	Méthanogène (TP)	Acide butyrique	+5.2
TCE - <i>c</i> -DCE	Sherwood Lollar et al., 1999	Sulfates	Lactate	+7.1
TCE - <i>c</i> -DCE	Hunkeler et al., 1999	Méthanogène	Méthanol	+4
TCE - <i>c</i> -DCE	Bloom et al., 2000	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+6.6
TCE - <i>c</i> -DCE	Slater et al., 2001	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+13.8
<i>c</i> -DCE - VC	Hunkeler et al., 1999	Méthanogène	Méthanol	+12
<i>c</i> -DCE - VC	Bloom et al., 2000	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+14.1 / +16.1
<i>c</i> -DCE - VC	Slater et al., 2001	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+20.4
VC - Ethène	Hunkeler et al., 1999	Méthanogène	Méthanol	+26
VC - Ethène	Bloom et al., 2000	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+21.5 / +26.6
VC - Ethène	Slater et al., 2001	Méthanogène (KB-1)	Méthanol	+22.4

La dégradation du PCE ne semble pas suivre un processus de distillation de Rayleigh contrairement aux autres éthènes chlorés (figure 1.16). Les auteurs invoquent les propriétés du PCE (solubilité faible, biotoxicité élevée, etc.) pour expliquer cette différence. Par contre, ils n'arrivent pas à donner une explication pour les différences avec les valeurs de Bloom et al. (2000), bien que les conditions d'expérience aient été identiques.

Song et al. (2002) ont étudié la dégradation de TCE par déshalogénéation microbienne réductive induite par l'injection de lactate dans l'eau. Les microorganismes agissent comme catalyseur pour la réaction rédox entre l'accepteur d'électrons (solvants chlorés, etc.) et le donneur d'électrons (lactate, méthanol,  $H_2$ , etc.). Des bactéries respirant des halogènes utilisent directement les solvants comme «nourriture» (Bloom et al., 2000). Ce processus est responsable de l'atténuation naturelle des solvants chlorés. Le plus grand problème rencontré est la dégradation incomplète qui mène à une accumulation du DCE ou du VC. Une adjonction artificielle d'un donneur d'électron, tel que le lactate, peut compléter la transformation du TCE vers l'éthène. Une variation des concentrations dans un panache n'est pas une preuve suffisante de la présence de biodégradation à cause des processus de mélange ou de dilution qui peuvent avoir lieu dans l'aquifère (Song et al., 2002).

Les BTEX se dégradent dans des conditions de dénitrification, de méthanogénèse ou de réduction des sulfates (Ahad et al., 2000). L'oxydation des BTEX dans des conditions méthanogènes produit du  $HCO_3^-$  et du méthane ( $CH_4$ ), tandis que du  $HS^-$  et du  $H_2S$  sont formés par la réduction de sulfates. Lors de la dégradation, l'enrichissement en carbone-13 du toluène restant atteint 2‰ dans des conditions méthanogènes et 2.4‰ dans des conditions de réduction de sulfates. Des variations significatives du  $\delta^{13}C$  ne s'observent que quand il reste moins de 10 à 30% de la concentration initiale de toluène. Diverses autres analyses en laboratoire citées par Ward et al. (2000) démontrent également que le fractionnement du  $^{13}C$  pour les BTEX n'est que de l'ordre de 2 à 10‰ selon la composé analysé et les conditions de dégradation (bactérienne, méthanogène, etc.). L'hydrogène, par contre, fractionne beaucoup plus. Ward et al. (2000) ont déterminé un enrichissement en deutérium de 60‰ dans le toluène résiduel. Mais cette variabilité plus élevée est accompagnée d'une erreur de reproductibilité dix fois plus grande (5‰ au lieu de 0.5‰ pour le  $\delta^{13}C$ ). Pour

le toluène le fractionnement de l'hydrogène ne suit pas le modèle de Rayleigh parce que le facteur de fractionnement  $\alpha$  change. Le fractionnement des isotopes du carbone ( $^{13}C/^{12}C$ ) peut, cependant, être expliqué par une distillation de type Rayleigh (Ahad et al., 2000).

### Dégradation réductive anaérobie

Une technique d'assainissement d'un site pollué par des solvants chlorés est l'installation de barrières perméables en fer métallique ( $Fe_0$ ). Le  $Fe_0$  agit comme donneur d'électrons pour réduire successivement les substances chlorées qui sont les accepteurs d'électrons. Lors de la réduction de PCE, TCE et *c*-DCE, un fort enrichissement en  $^{13}C$  allant jusqu'à 24‰, 12‰ respectivement 24‰ est observé dans la fraction résiduelle (Dayan et al., 1999). Les auteurs ont identifié des facteurs de fractionnement constants indiquant un processus de type Rayleigh (tableau 1.3). D'après Dayan et al. (1999), le TCE issu de la dégradation du PCE aurait donc 26.0‰ moins de  $^{13}C$ , ce qui est considérablement plus élevé que le fractionnement observé pour la biodégradation du PCE (Hunkeler et al., 1999).

Bill et al. (2001) ont également observé la dégradation abiotique du TCE lors d'une réduction avec du fer métallique ( $Fe_0$ ) et en présence de palladium et d'hydrogène ( $Pd/H_2$ ). Les produits de dégradation sont systématiquement appauvris en  $^{13}C$  par rapport à leur précurseur direct, ce qui indique que les molécules de TCE à carbone-12 réagissent plus rapidement que les molécules de TCE contenant du carbone-13. Quant au TCE restant, il s'enrichit en  $^{13}C$  pour obtenir finalement des valeurs de  $\delta^{13}C$  légèrement positives. La composition finale de l'éthane atteint la valeur initiale du TCE pour l'expérience avec le catalyseur  $Pd/H_2$ . Le fractionnement du  $^{13}C$  entre TCE et DCE est de 16‰ (tableau 1.3) et ne dépend quasiment pas de la fraction de TCE résiduelle ( $f$ ). Contrairement aux observations de Dayan et al. (1999), les fractionnements des autres substances dépendent fortement de la concentration de TCE restante et du mode de réduction ( $Fe_0$  ou  $Pd/H_2$ ) (figure 1.17).

**Tableau 1.3: Compilation des facteurs d'enrichissement de la dégradation réductive anaérobie**

Réaction A - B	Etude	$\epsilon_{A-B}$ [‰]
PCE - TCE	Dayan et al., 1999	26.0
TCE - <i>c</i> -DCE	Dayan et al., 1999	8.7
TCE - <i>c</i> -DCE	Bill et al., 2001	16
<i>c</i> -DCE - VC	Dayan et al., 1999	14.6

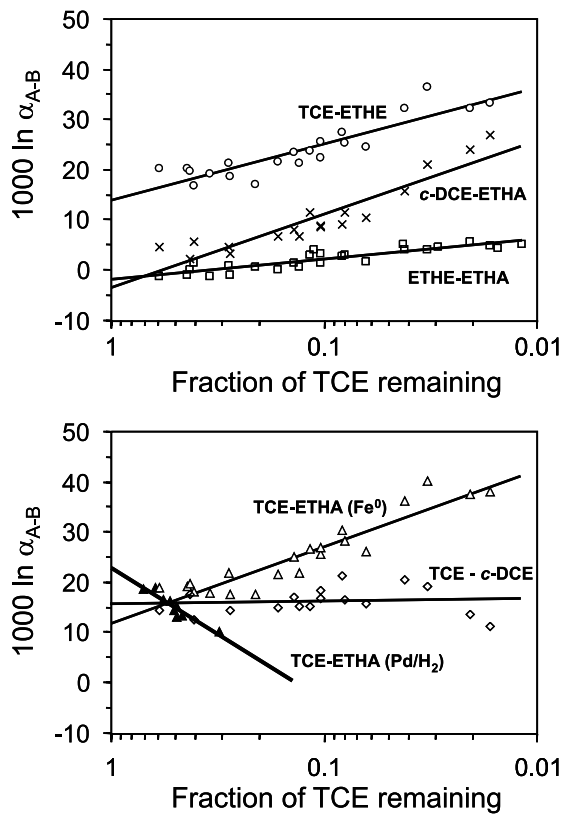


Fig. 1.17: Variations du facteur de fractionnement  $\alpha$  en fonction de la fraction de TCE restante. La variabilité de ce facteur montre qu'il ne s'agit pas de processus de type Rayleigh, sauf pour le premier pas de la dégradation du TCE vers le *c*-DCE (Bill et al., 2001)

Il ne s'agit donc pas de fractionnement de type Rayleigh. L'expérience de réduction par du Fe<sup>0</sup> a également prouvé que l'éthène s'accumule comme produit intermédiaire.

### Implications

Connaissant la valeur initiale du  $\delta^{13}\text{C}$  et le facteur de fractionnement  $\alpha$  pour une substance donnée, la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  actuel permet d'évaluer la fraction restante de la substance pour autant qu'il s'agisse d'un processus de Rayleigh. Ainsi, l'efficacité d'une mesure d'assainissement peut être testée (Dayan et al., 1999).

La différence des facteurs d'enrichissement entre biodégradation en milieu oxygéné ou anoxique du TCE (18.2 à 20.7‰ resp. 4 à 13.8‰) permettrait de distinguer les deux modes d'atténuation (Barth et al., 2002).

Shouakar-Stash et al. (2003) ont découvert un moyen de distinguer le TCE original et le TCE issu de la dégradation. La composition isotopique de l'hydrogène dans le trichloréthène change fortement. Le TCE fabriqué est fortement enrichi

Tableau 1.4: Composition isotopique du carbone dans le TCE, le TCA et le PCE de différents fabricants

TCE				
Fabricant	année	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ a)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ b)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ c)
DOW	1992	-31.90±0.05		-31.57±0.01
DOW	1995		-29.84±0.07	-29.33±0.10
PPG	1993	-27.80±0.01		-27.37±0.09
PPG	1995		-31.68±0.17	-31.12±0.06
ICI	1993	-31.32±0.03		-31.01±0.09
StanChem	1993			-29.19±0.14
TCA				
Fabricant	année	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ a)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ b)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ c)
DOW	1992	-29.42±0.06		
ICI	1993	-26.64±0.09		-26.48±0.18
PPG	1993	-25.80±0.46		-26.17±0.12
PPG	1995		-25.78±0.13	-25.84±0.14
Vulcan	1993	-28.42±0.07		-28.54±0.17
StanChem	1993			-27.39±0.10
PCE				
Fabricant	année	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ a)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ b)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ c)
DOW	1992	-23.19±0.10		
DOW	1995		-27.59±0.08	
ICI	1993	-37.20±0.03		
PPG	1993	-33.84±0.03		
PPG	1995		-35.82±0.12	
Vulcan	1993	-24.10±0.04		

a) van Warmerdam et al. (1995), b) Beneteau et al. (1999), c) Shouakar-Stash et al. (2003)

en deutérium ( $\delta^2\text{H}$  entre +466.9‰ et +681.9‰ VSMOW). La dégradation de PCE, qui ne contient pas d'hydrogène, produit du TCE par remplacement d'un atome de chlore par de l'hydrogène. Cet hydrogène provient de l'eau ambiante et la composition isotopique de l'hydrogène dans le TCE tend donc vers les valeurs de l'eau environnante.

### Méthodes de détermination de différentes origines de pollution

Plusieurs études (van Warmerdam et al., 1995; Beneteau et al., 1999; Shouakar-Stash et al., 2003) ont démontré que la composition isotopique du carbone et du chlore dans certains COV était caractéristique de leur origine. Les études portaient notamment sur les solvants chlorés tétrachloréthène (PCE), trichloréthène (TCE) et 1,1,1-trichloréthane (TCA) obtenu par différents entreprises chimiques. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.4.

Shouakar-Stash et al. (2003) expliquent les variations de la composition isotopique du même composé par des procédés de fabrication différent. Les

variations entre les différentes années de fabrication sont dues aux changements de la composition isotopique des hydrocarbures initiaux utilisés dans la synthèse du produit.

En l'absence de biodégradation dans l'eau souterraine, le TCE et le PCE sont des traceurs conservateurs. Il serait donc possible d'utiliser la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  d'une substance pour identifier son origine («fingerprint») (Beneteau et al., 1999).

La composition isotopique du carbone dans les BTEX, provenant de trois différents fabricants révèle des compositions isotopiques distinctes l'une de l'autre (Dempster et al., 1997). Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  sont comprises entre -26 et -30‰. Les BTEX seraient alors également utilisables pour faire des «fingerprints» (Dempster et al., 1997). L'étude de Harrington et al. (1999), portant sur 42 échantillons, démontre le contraire. Aucune composition isotopique caractéristique n'a pu être détectée entre la même substance du même producteur, mais d'âge ou de qualité différente.

Sur un site contaminé par des BTEX, une étude d'analyse isotopique a notamment permis d'identifier deux panaches de contamination par de l'essence (Kelley et al., 1997). Les valeurs ainsi obtenues pour le  $\delta^{13}\text{C}$  des BTEX sont résumées dans le tableau 1.5.

Substance	$\delta^{13}\text{C}_{\text{panache 1}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{panache 2}}$
Benzène	$-25.8 \pm 0.5\text{‰}$	$-23.7 \pm 0.5\text{‰}$
Toluène	$-24.3 \pm 0.5\text{‰}$	$-22.9 \pm 0.5\text{‰}$
p&m-Xylènes	$-24.5 \pm 0.5\text{‰}$	$-23.0 \pm 0.5\text{‰}$
o-Xylènes	$-24.0 \pm 0.5\text{‰}$	$-22.3 \pm 0.5\text{‰}$

Les processus de dégradation des COV mènent à un alourdissement en  $^{13}\text{C}$  de la fraction résiduelle. Le  $\delta^{13}\text{C}$  tendra donc vers des valeurs plus positives. Si, dans une source naturelle les COV avaient des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  plus négatives que dans les eaux de lixiviations drainées au fond de la décharge, la pollution de la source serait, par conséquent, d'origine différente.

## 2. DÉCHARGE INDUSTRIELLE DE BONFOL

### 2.1. Situation géographique

Bonfol se situe au nord-est de l'Ajoie dans le Jura (figure 2.2) La commune est placée dans la vallée de la Vendline à environ 1.5 km de la frontière franco-suisse. Le nom Bonfol est d'origine celte et signifie soit «Bonne forêt», soit «Lieu d'argile» d'après les mots celtes «ban» (lieu) et «fol» (argile) (Juranet, 2004).

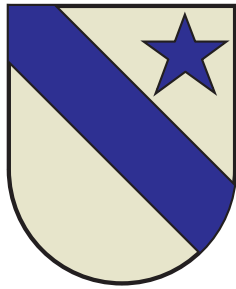


Fig. 2.1: Les armoiries de la commune de Bonfol

Ce village de 692 habitants est devenu réputé grâce à sa poterie de terre cuite. Depuis 2004, le Musée de la Poterie de Bonfol témoigne de cette activité qui est toujours poursuivie par l'industrie céramique de Bonfol. Côté nature, ce village est connu pour ses étangs qui, aménagés au XVe siècle par les évêques bâlois (Jura Tourisme, 2004) pour la pêche et la chasse au canard, sont aujourd'hui une réserve naturelle sous haute protection (Juranet, 2004).

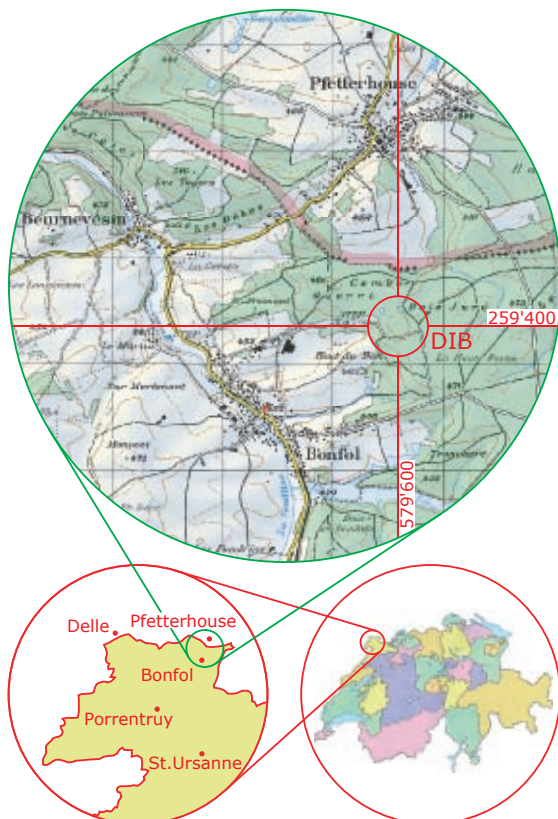


Fig. 2.2: Situation géographique de la décharge industrielle de Bonfol (DIB)

La décharge industrielle de Bonfol (DIB) se trouve dans une forêt à environ 1 km au nord-est du village et à seulement une centaine de mètres de la frontière. Le domaine de la DIB a une taille de 50'000 m<sup>2</sup>, dont environ 20'000 m<sup>2</sup> sont utilisés pour la décharge elle-même (bci, 2003c).

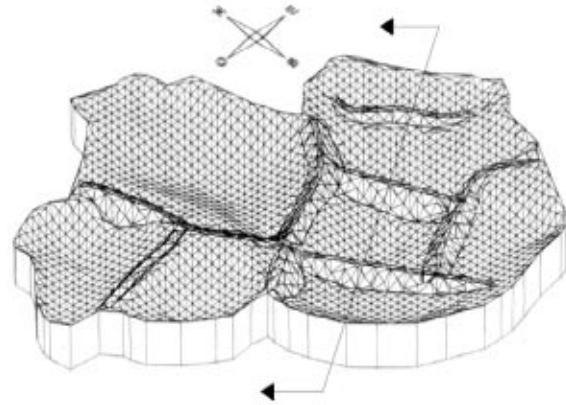


Fig. 2.3: Reconstruction du fond de la glaisière avant le début de mise en décharge (bci, 2003b)

### 2.2. Exploitation du site

Le site de la décharge de Bonfol était exploité comme glaisière entre 1946 et 1961 pour l'industrie céramique (Céramique Industrielle SA, CISA). Cette carrière a été, par la suite, choisie comme site pour une décharge chimique car la formation des argiles de Bonfol semblait présenter tous les critères requis. Avant le dépôt des produits chimiques dès 1961, le fond de la glaisière (figure 2.3) était séparé en plusieurs compartiments par des digues (bci, 2003c).

La décharge a été exploitée par l'industrie chimique bâloise (Basler Chemische Industrie, bci) qui est une organisation regroupant Novartis, Roche, Ciba SC, Clariant, Syngenta, Rohner, SF-Chem et Henkel (bci, 2004). La bci y a donc stocké ses déchets chimiques provenant de ses usines de Bâle et du Valais. L'armée suisse, le canton de Berne et l'industrie horlogère locale y ont également amené des déchets dans la DIB.

Jusqu'à la fin de l'exploitation en 1976 un total de 114'300 tonnes de déchets spéciaux liquides, pâteux et solides ont été stockés en vrac ou en fûts. Des déchets liquides ont également été déversés dans la décharge pour pouvoir réutiliser des fûts (Buser et Wildi, 2002). Les 300'000 à 400'000 fûts stockés ont été «en grande partie endommagés

par l'entreposage» (bci, 2004). Suite aux infiltrations d'eau dans la décharge, de l'eau a été absorbée par les déchets. Ceci augmente le poids de déchets à environ 150'000 tonnes pour un volume de 100'000 m<sup>3</sup> (bci, 2003c).

Tout autour de cette décharge industrielle se trouve toute une série d'autres sites de dépôts (figure 2.4), notamment ceux de l'industrie céramique CISA, une décharge sauvage et la décharge d'ordures ménagères (DOM) de la commune de Bonfol (bci, 2003c).

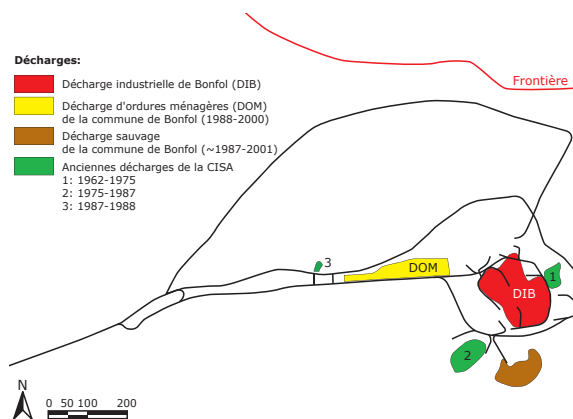


Fig. 2.4: Décharges environnantes à la DIB

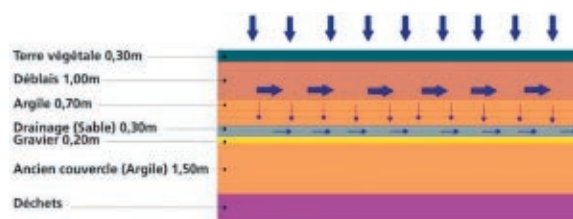


Fig. 2.5: Schéma des couvercles d'étanchéité sur la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003b)

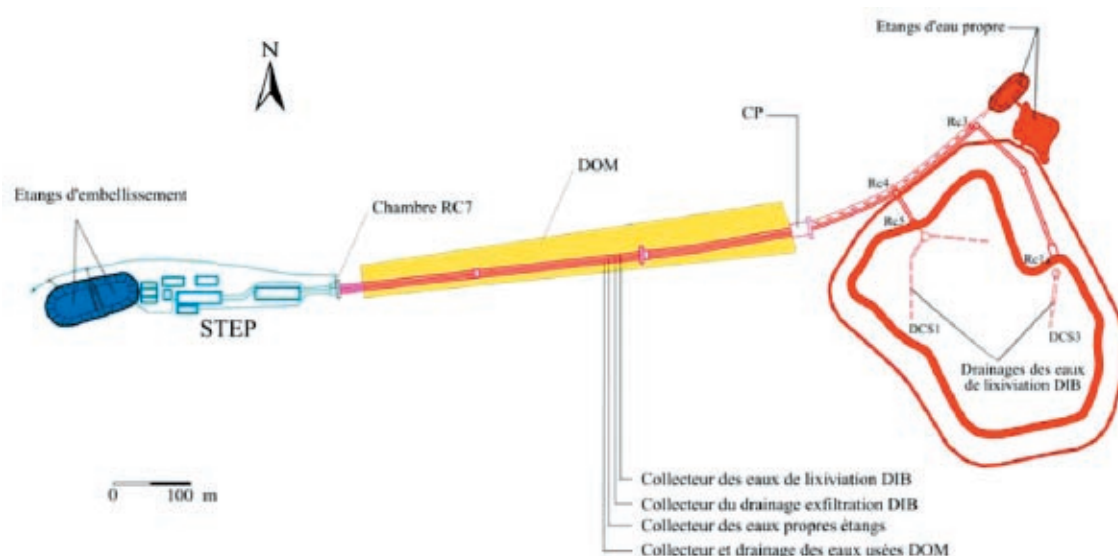


Fig. 2.6: Système des conduites et des drainages autour de la DIB et les installations de la STEP (bci, 2003b)

## 2.3. Surveillance de la décharge

### 2.3.1. Mesures de surveillance

Les eaux de surface et les eaux souterraines étaient «surveillées en permanence dès le début de l'entreposage» en 1961 (bci, 2004). La surveillance se concentre essentiellement sur la «mobilisation de substances en phase aqueuses», bien qu'une pollution de l'environnement par des substances sous forme de phase liquide, dense et non aqueuse (DNAPLs) ne soit pas à exclure (Buser et Wildi, 2002).

A la fin des mises en décharge, un premier couvercle de 1.5 m d'argile et de sol a été posé pour couvrir la décharge et éviter des infiltrations d'eau de pluie. Mais ce couvercle s'est avéré ne pas être complètement étanche, il y avait des infiltrations d'eau météorique et à proximité de la décharge une contamination du sous-sol était détectable. L'industrie chimique bâloise (bci) a aussitôt pris des mesures d'assainissement:

- évacuation des eaux d'infiltration et leur transport dans les stations d'épuration bâloises,
- aménagement d'un deuxième couvercle multi-couche composé de graviers, de sables et d'argiles recouverts par du sol (figure 2.5) pour un coût total de 28 millions de francs,
- installation de drainages (figure 2.6),
- construction d'une station d'épuration biologique à côté de la décharge.

Au fur et à mesure, un système de surveillance de 100 points de mesure a été installé. Le coût annuel de ces mesures de traitement des eaux et de surveillance s'élèvent à 1.5 million de francs. Toutes



ces dispositions assurent que dans «un avenir prévisible» (bci, 2003c) il n'y aura pas de contamination importante des eaux souterraines et du sous-sol. Il faudra cependant poursuivre ce traitement pendant des siècles et garantir son financement (OFEFP, 2002).

### 2.3.2. Traitement des eaux polluées

Les eaux de lixiviation drainées au fond de la décharge industrielle, les eaux polluées de la décharge d'ordures ménagères et les eaux polluées de l'aquifère sous-jacent (pompage SG19b) sont traitées dans la station d'épuration du site. Installé en 1988, la STEP traite annuellement entre 480 et 550 m<sup>3</sup> d'eau de lixiviation de la DIB (bci, 2003c) selon les procédés suivants (figure 2.7):

Les eaux de lixiviations de la DIB sont collectées dans la chambre principale (CP) et suivent un pré-traitement dans la chambre RC7. Elles se mélangent aux eaux drainées autour de la DIB et aux eaux usées du drainage de la DOM (seulement les eaux venant de l'amont de RC6) avant d'entrer dans un décanteur. La boue de décantation est composée de sulfures de métaux et entre dans le bassin d'aération plus loin. Les eaux polluées suivent leur chemin à travers un filtre d'anaérobic (nommé «filtre fin»).

La station à boues activées (SBA) est composée de deux grands bassins d'aération dans lesquels est injecté de l'air. Les eaux du filtre fin et la boue de décantation se retrouvent dans le premier bassin d'aération qui est suivi d'une nouvelle décantation. Les eaux sont ensuite acheminées dans la deuxième voie d'aération, où elles sont mélangées aux eaux pompées dans le forage SG19b et aux eaux de drainage de la DOM (la partie en aval de RC6). A la fin du deuxième bassin d'aération, un autre décanteur enlève les particules en suspension. Les boues de décantation sont chaque fois remises dans leur bassin d'aération. La boue qui s'accumule au fond des bassins est enlevée et transportée à Bâle pour l'incinération. L'air usé, issu de cette aération, est traité par un filtre biologique. L'eau poursuit son chemin à travers une épuration complémentaire composée de divers couches de silt et d'autres sédiments fins pour finir dans les étangs d'embellissement avant d'être rejetée dans la nature.

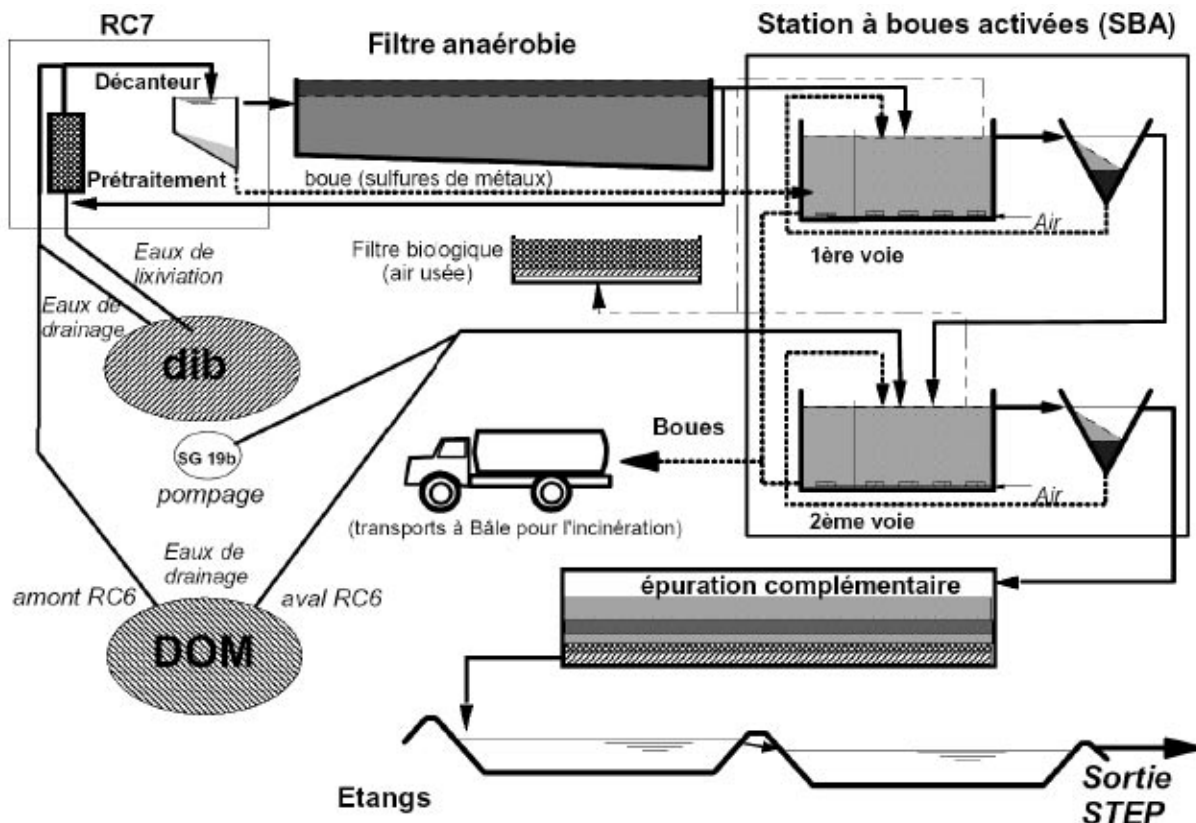


Fig. 2.7: Schéma de la station d'épuration (STEP) de la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003b)

## 2.4. Assainissement de la DIB

### 2.4.1. Bases légales

Fondée sur la loi fédérale sur la protection de l'environnement «LPE» (Confédération suisse, 2001) de 1983, l'ordonnance sur l'assainissement des sites pollués «OSites» (Confédération suisse, 2000) entre en vigueur en 1998. Cette ordonnance a pour but de «garantir que les sites pollués soient assainis s'ils causent des atteintes nuisibles ou incommodes à l'environnement, ou s'il existe un danger concret que de telles atteintes apparaissent» (Confédération suisse, 2000).

#### OSites Art. 2 Définitions

- <sup>1</sup> On entend par sites pollués les emplacements d'une étendue limitée pollués par des déchets. (...)
- <sup>2</sup> Les sites pollués nécessitent un assainissement s'ils engendrent des atteintes nuisibles ou incommodes (...)
- <sup>3</sup> Les sites contaminés sont des sites pollués qui nécessitent un assainissement

L'OSites prévoit notamment l'établissement d'un cadastre des quelques 50'000 sites pollués en Suisse. Comme site pollué, on tient compte de tout site de stockage de déchets (désaffecté ou encore exploité), des aires d'exploitation dans lesquelles des substances dangereuses pour l'environnement ont été utilisées et des lieux d'accidents. Le but du cadastre est de déterminer, à l'aide études préliminaires, si un site est pollué ou non (figure 2.8). Ce cadastre aurait dû être terminé fin 2003, mais beaucoup de cantons ont encore du retard.

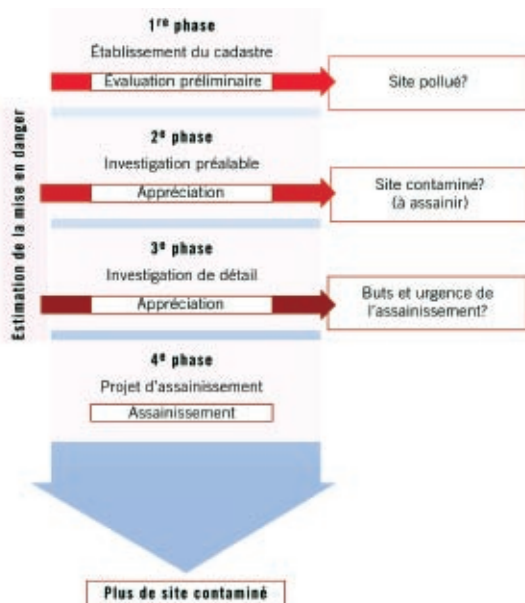


Fig. 2.8: Phases d'évaluation d'un site (OFEFP, 2002)

La deuxième phase du traitement d'un site pollué est formée par l'investigation préalable pour déterminer la nécessité d'assainir. S'il y a besoin d'assainissement le site sera répertorié comme site contaminé. On estime à 4'000 le nombre de ces sites contaminés en Suisse (OFEFP, 2002). Les besoins de surveillance et la nécessité d'assainir un site dépendent notamment des nuisances portées sur les eaux souterraines, les eaux de surface, l'air ou les sols:

#### OSites Art 9 Protection des eaux souterraines

- <sup>1</sup> Un site pollué nécessite une surveillance du point de vue de la protection des eaux souterraines:
  - a. si le lixiviat des matériaux présents sur le site dépasse la valeur de concentration mentionnée à l'annexe 1, ou
  - b. si l'on constate, en aval du site, la présence de substances provenant de ce site et susceptibles de polluer les eaux.
- <sup>2</sup> Un site pollué nécessite un assainissement du point de vue de la protection des eaux souterraines:
  - a. si, dans les captages d'eaux souterraines destinés à l'usage public, on constate la présence de substances provenant du site et susceptibles de polluer les eaux;
  - b. si, dans les eaux souterraines situées dans le secteur  $A_U$  de protection des eaux, la concentration des substances s'écoulant du site dépasse, en aval à proximité du site, la moitié de la valeur de concentration mentionnée dans l'annexe 1;
  - c. si, dans les eaux souterraines situées hors du secteur  $A_U$  de protection des eaux, la concentration des substances s'écoulant du site dépasse, en aval à proximité du site, le double de la valeur de concentration mentionnée dans l'annexe 1, ou
  - d. si, selon le 1er alinéa, lettre a, le site nécessite une surveillance et qu'il présente un danger concret de pollution des eaux souterraines en raison d'une rétention ou d'une dégradation insuffisante des substances provenant du site.

#### OSites Art. 10 Protection des eaux de surface

- <sup>1</sup> Un site pollué nécessite une surveillance du point de vue de la protection des eaux de surface:
  - a. si le lixiviat des matériaux présents sur le site, susceptible de porter atteinte à des eaux de surface, dépasse la valeur de concentration mentionnée à l'annexe 1, ou
  - b. si, dans l'eau qui s'écoule dans des eaux de surface, la concentration des substances provenant du site dépasse la valeur de concentration mentionnée à l'annexe 1.

**OSites Art. 10 (suite)**

<sup>2</sup> Un site pollué nécessite un assainissement du point de vue de la protection des eaux de surface:

a. si, dans l'eau qui s'écoule dans des eaux de surface, la concentration des substances provenant du site dépasse dix fois la valeur de concentration mentionnée à l'annexe 1, ou

b. si, selon le 1er alinéa, lettre a, le site nécessite une surveillance et qu'il présente un danger concret de pollution des eaux de surface en raison d'une rétention ou d'une dégradation insuffisante des substances provenant du site.

Dans le sens et des articles 2, 9 al. <sup>2</sup> et 10 al. <sup>2</sup> de l'OSites, la décharge industrielle de Bonfol doit être déclaré comme site contaminé (Confédération suisse, 2000; bci, 2003c; Meusy et Bill, 2004). La nécessité d'assainissement découle de la pollution des eaux souterraines causée par la décharge de Bonfol. Selon l'article 32 de la LPE le détenteur des déchets est obligé à «assumer le coût de leur élimination.»



Fig. 2.9: Modèle des infrastructures nécessaires pour l'assainissement du site (bci, 2003b):

1. Halle d'excavation
2. Halle de conditionnement des déchets
3. Place de transbordement

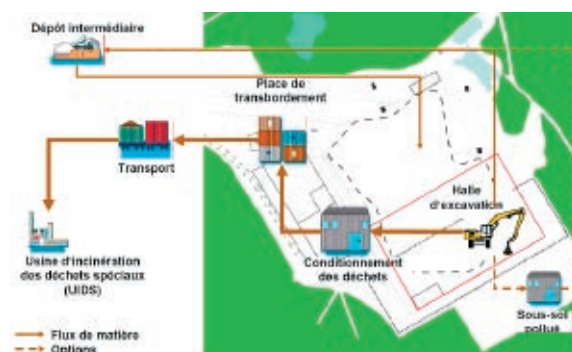


Fig. 2.10: Schéma du déroulement de l'assainissement de la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003b)

**2.4.2. Projet d'assainissement**

Basé sur les lois et ordonnances fédérales et compte tenu de la question du financement du traitement des eaux à long terme, le canton du Jura et diverses organisations environnementales (Greenpeace, etc.) ont exigé en janvier 2000 de la bci de trouver des méthodes pour un assainissement définitif (OFEFP, 2002). Un accord entre la bci et le canton du Jura a été conclu en octobre 2000 avec le but de trouver une méthode de décontamination durable du site de Bonfol (OEPN, 2004).

Mis à part les 100'000 m<sup>3</sup> de déchets dans la DIB, il y a également des parties des deux couvercles, des remblais et de l'encaissant argileux qui sont pollués. Le volume pollué de ces matériaux d'excavation a été estimé à 30'000 voire 45'000 m<sup>3</sup> respectivement 60'000 à 90'000 tonnes (bci, 2003c).

Il existe cependant deux problèmes majeurs. Premièrement, personne n'avait jusqu'à présent excavé et éliminé une telle quantité de substances fortement dangereuses. Ensuite, on ne connaît pas exactement ni la nature, ni la quantité des déchets présents dans la décharge (OFEFP, 2002; bci, 2003c; Meusy et Bill, 2004). Il faut donc trouver une méthode d'assainissement qui peut garantir la décontamination totale du site, mais aussi la sécurité des ouvriers chargés de l'assainissement. En même temps, il faut limiter les émissions pendant toutes les phases de l'assainissement (bci, 2003c).

Une vingtaine de méthodes d'assainissement ont été proposées en mars 2001, mais seulement deux - la vitrification in situ et l'excavation avec incinération des déchets à l'étranger - ont été retenues pour des études plus approfondies. Finalement la technique «classique» de l'excavation des déchets a été choisie et analysée en détail dans le projet d'assainissement de la DIB publié en décembre 2003. Celui-ci «prévoit l'excavation des déchets stockés» dans une grande halle, «leur conditionnement sur place, leur chargement dans des containers adaptés puis leur transport vers des usines d'incinération de déchets spéciaux» en Suisse et en Europe pour leur traitement (figures 2.9 et 2.10).

La chaîne d'élimination des différents types de déchets est présentée dans la figure 2.11. Les matériaux excavés non pollués seront stockés dans un dépôt intermédiaire à proximité de la décharge avant d'être utilisés pour remblayer la décharge assainie (bci, 2003c).

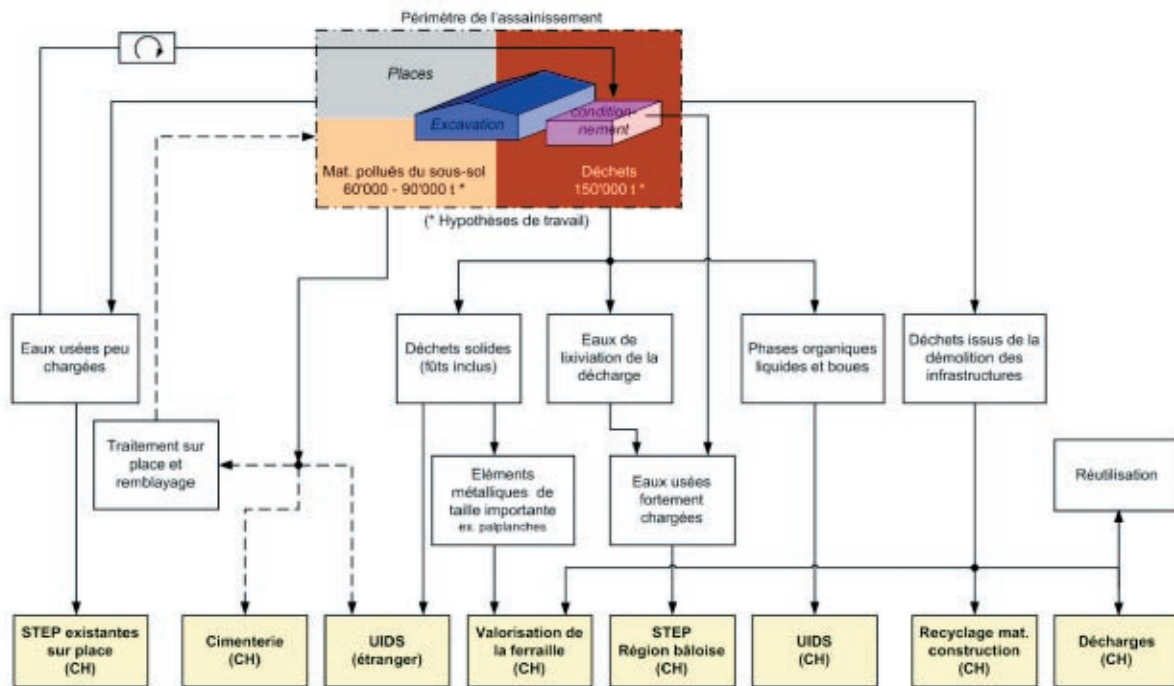


Fig. 2.11: Chaîne d'élimination des déchets excavés de la décharge industrielle de Bonfol (UIDS = Usine d'Incineration de Déchets Spéciaux) (bci, 2003b)

D'après le projet d'assainissement, les lentilles sableuses et limoneuses polluées autour de la décharge ne seront pas excavées. Pour éviter des risques de pollution et pour étanchéifier, des matériaux de remblayage peu perméables seront placés dans la partie inférieure de la décharge (figure 2.12).

Les travaux devraient commencer en 2006 et être terminés huit ans plus tard. Les coûts de l'assainissement sont estimés à environ 280 millions de francs (bci, 2003c) et doivent être assumés par les détenteurs des déchets, notamment les sociétés de la bci «en fonction des déchets entreposés» (bci, 2004):

Sociétés de la bci et leur taux de participation aux coûts	
Ciba SC	42.54%
Clariant	21.60%
Novartis	12.71%
Syngenta	12.71%
Roche	3.99%
Rohner	3.99%
SF-Chem	3.86%
Henkel	1.41%

La répartition des coûts est encore sujet d'intenses discussions entre la bci et les autorités responsables.

Dans sa prise de position, le canton du Jura a approuvé le principe d'assainissement, mais a demandé 54 amendements, notamment la quantification des substances dans la décharge, l'étude d'impact sur l'environnement pour les opérations de conditionnement des déchets, le renforcement des connaissances hydrogéologiques, la planification d'une phase pilote et l'estimation de l'exposition des travailleurs aux substances critiques pour la protection de la santé (Meusy et Bill, 2004).

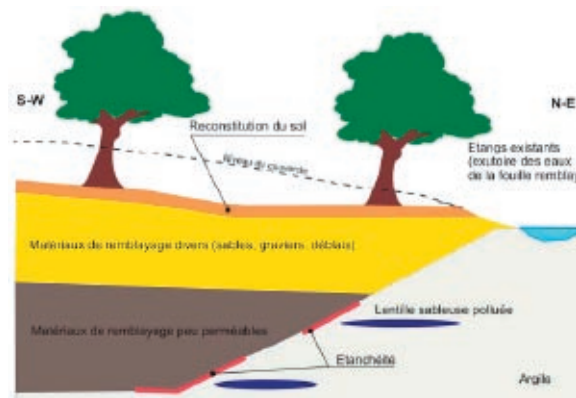


Fig. 2.12: Coupe à travers de la décharge industrielle après la fin de l'assainissement (bci, 2003b)

## 2.5. Historique détaillé

Cet historique détaillé montre les événements importants dans l'histoire de la décharge industrielle de Bonfol. Les informations proviennent du site internet du canton du Jura (OEPN, 2004) et du projet d'assainissement définitif de la DIB (bci, 2003c):

1946-1961	Exploitation du site comme glaisière pour l'industrie céramique de Bonfol	1986-1995	Reconstruction d'une calotte de protection étanche (couvre-cle multicouche)
1961-1971	Exploitation de la glaisière comme décharge industrielle par JR Geigy AG.	1988	Mise en service de la station d'épuration du site
1971-1976	Exploitation de la DIB par Ciba-Geigy SA.	1996	Signature d'une convention entre la commune de Bonfol et la bci
11 mars 1972	Incendie dans la décharge (Greenpeace, 2003)	dès 1996	Surveillance de la décharge, des installations de traitement des eaux usées et de la qualité des sources et des eaux souterraines selon la nouvelle convention
1976	Fermeture de la DIB et recouvrement des fosses d'une calotte argileuse avec reboisement du terrain	11 jan. 2000	Nomination par le canton du Jura d'un groupe de travail temporaire chargé d'étudier l'assainissement de la DIB, présidé par M. Walter Wildi
1977	Pollution de la rivière de Pfetterhouse par les eaux de la DIB	Mai 2000	Occupation de la DIB par Greenpeace et prise de décision par la bci d'assainir totalement la décharge
1985	Incident de remplissage de la cuvette de la décharge par les eaux de ruissellement	26 sept. 2000	Fermeture de la décharge d'ordures ménagères (DOM) de Bonfol sur demande du canton du Jura
26 mars 1985	Signature d'une convention entre la commune de Bonfol et Ciba-Geigy pour un renforcement de la sécurité de la décharge, la construction d'une décharge d'ordures ménagères (DOM) contrôlée et d'une station d'épuration (STEP)	15 mai 2001	Rapport sur l'étude des variantes d'assainissement de la DIB
1986-1989	Mise en route de mesures de sécurité à moyen terme: construction du réseau de drainages dans la DIB pour abaisser et stabiliser le niveau de lixiviats dans la décharge, construction de la STEP pour le traitement des lixiviats et des eaux souterraines	4 déc. 2003	Remise du projet d'assainissement de la DIB selon l'OSites
		2004-2006	Etablissement du projet de construction et soumission
		2006-2008	Construction de l'infrastructure et des raccordements
		2008-2013	Assainissement et remblayage de la décharge
		dès 2013	Suivi et surveillance de la décharge assainie



Fig. 2.13: Déversement des déchets, années 1960, photo des archives du Quotidien Jurassien, disponible dans OEPN (2004)



## 3. GÉOLOGIE ET HYDROGÉOLOGIE DE BONFOL

### 3.1. Géologie régionale

#### 3.1.1. Morphologie

Morphologiquement Liniger (1969) distingue trois différents types de paysages: la plaine du Sundgau couverte d'une épaisse couche de loess et d'argiles au nord de la frontière franco-suisse, une plaque quasi-horizontale de calcaire du Malm (bloc de Bure) au sud dans l'Ajoie et au sud-est le dernier anticlinal du Jura plissé, nommé Forêt de Montagne.

#### 3.1.2. Tectonique

Géologiquement le Sundgau et l'Ajoie font partie de la dépression de Dannemarie, le branchement ouest du graben du Rhin (figure 3.1). Cette dépression est dans la zone de transfert Bâle-Dijon (Laubscher, 2001) qui relie le graben du Rhin au graben de Bresse. C'est probablement une faille d'âge paléozoïque qui délimite le graben du Rhin au sud et qui induit cette zone de transfert (Laubscher, 2001). La série mésozoïque à l'affleurement dans l'Ajoie est marquée par des systèmes de failles nord-sud et des flexurations est-ouest (figure 3.2). Ces failles se sont formées lors des mouvements d'effondrement du socle qui ont duré depuis la fin du Crétacé jusqu'à l'Oligocène supérieur. Quelques fractures ont probablement été réactivées au

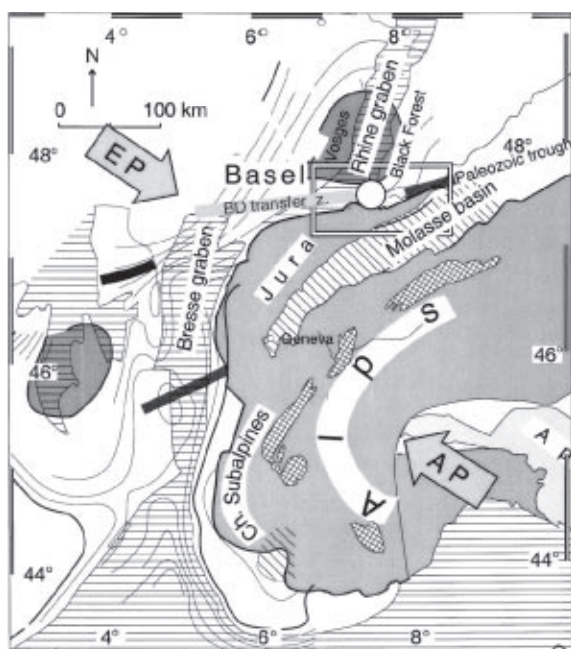


Fig. 3.1: Schéma géologique et tectonique du graben du Rhin par rapport aux Alpes (Laubscher, 2001)

#### Schéma géologique et tectonique

1 : 400'000

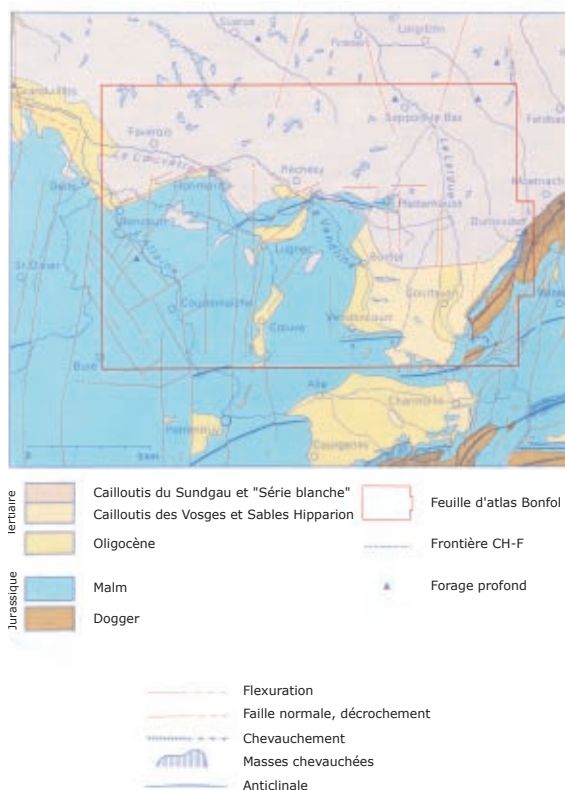


Fig. 3.2: Schéma géologique et tectonique du feuillet d'atlas de Bonfol (Liniger, 1969)

Pliocène et au Quaternaire (Liniger, 1969). L'Ajoie serait alors l'épaulement sud de cette branche du graben du Rhin (Nivière et Winter, 2000).

L'anticlinal du Forêt de Montagne au sud-est chevauche la couverture tertiaire de l'épaulement de l'Ajoie. Comme à beaucoup d'autres endroits en Suisse, les évaporites du Trias servent de niveau de décollement. L'âge du chevauchement est fixé au Pliocène moyen (3.4 Ma) grâce à la série des Vosges dont on retrouve une fenêtre, sous le chevauchement, près de Levoncourt. D'un point de vue structural, ce pli tardif est fortement influencé par les structures préexistantes sur l'épaulement du graben du Rhin (Liniger, 1969).

La topographie actuelle est issue de l'élévation post-pliocène de la région. Cette élévation est liée à l'ajustement isostatique de toute la zone alpine. Il en va de même pour l'activité sismique intense du graben du Rhin. Des rivières ont creusé des canyons à travers les failles et les plis et ont rempli des reliefs préexistants.

### Coupes géologiques de l'Ajoie (1:75'000)

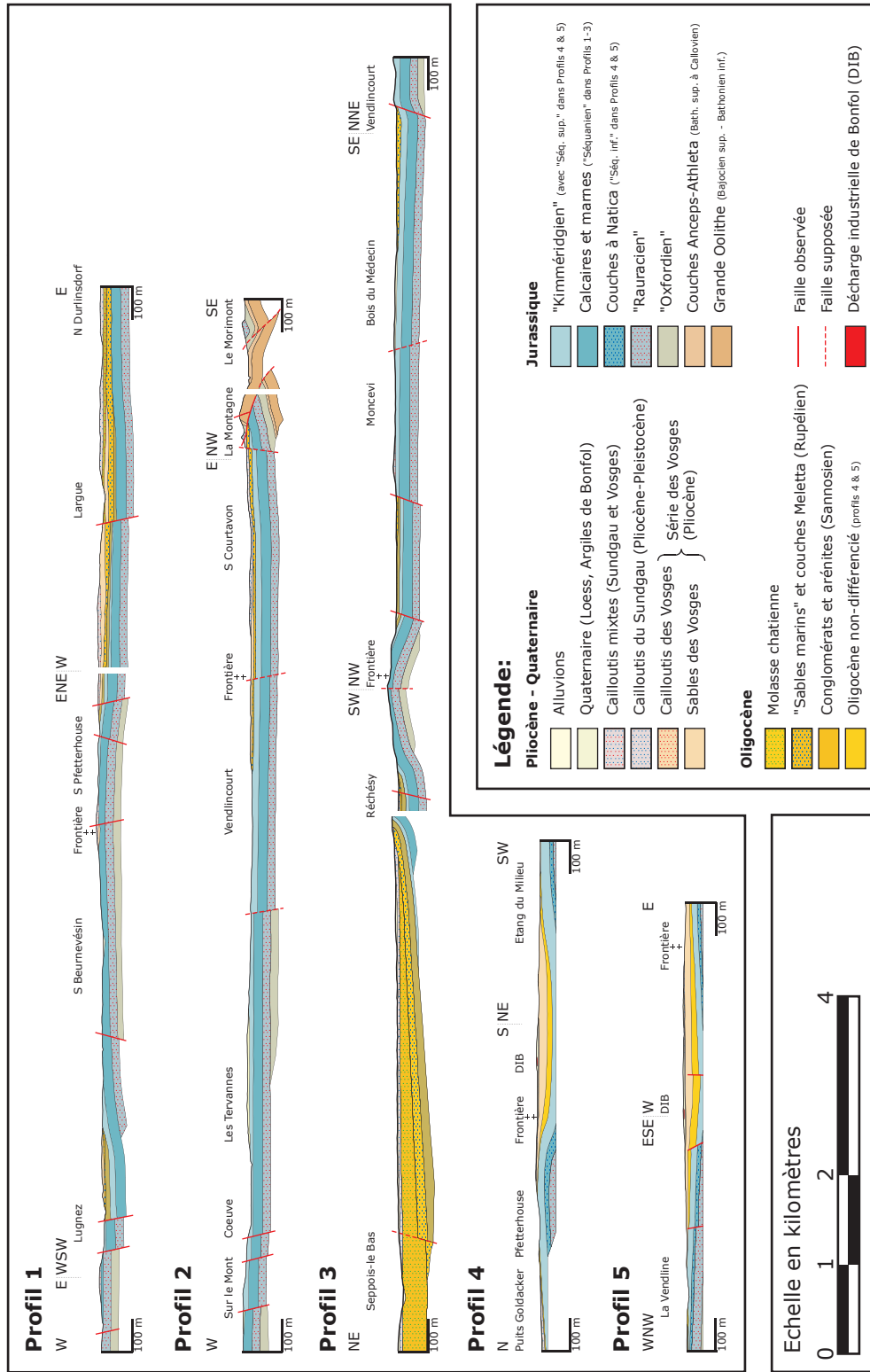


Fig. 3.3: Coupes géologiques de l'Ajoie: profils 1-3 modifié d'après Liniger, 1969; profils 4 & 5 modifié d'après bci, 2003b. Les tracés des profils sont représentés dans la figure 3.7.

Les coupes géologiques de la figure 3.3 illustrent le style de tectonique cassante avec des failles normales délimitant des bassins de sédimentation de taille relativement petite. Les profils 1 et 5 illustrent, par exemple, les failles formant les bords ouest et est du bassin de Bonfol. Ce dernier est confiné au nord et au sud par des structures anticlinales (profil 4). Les jeux de failles ont alors eu

une forte influence sur la sédimentation et ainsi sur la stratigraphie régionale qui est très variable. Le profil 3 montre la flexure de Réchésy, village au nord de Bonfol, où les séries mésozoïques sont à l'affleurement, ainsi que les couches de molasse dans la plaine du Sundgau. Le chevauchement du dernier anticlinal du Jura (Forêt de Montagne) est représenté à l'extrémité droite du profil 2.



## 3.2. Stratigraphie de l'Ajoie et du Sundgau

### 3.2.1. Mésozoïque

La stratigraphie régionale est tirée de la notice explicative de la carte géologique de Bonfol (Linger, 1969) (figure 3.6). Des observations personnelles et d'autres sources bibliographiques complètent ces descriptions.

Les «grandes oolithes» ( $i_0$ ) du Bajocien-Bathonien sont les plus vieilles roches retrouvées dans la région. Dessus se trouvent des marnes sableuses et des calcaires non fossilifères (couches de Varians et de Anceps-Athleta,  $i_{2v}$ - $i_3$ ) du Dogger supérieur qui sont une variante de la Dalle nacrée que l'on retrouve plus à l'ouest.

Le Malm est représenté par environ 255 à 280 m d'Oxfordien et de 62 à 72 m de Kimméridgien. L'Oxfordien inférieur se marque par des calcaires à cherts (Terrain à chailles,  $i_4$ ) et n'est que peu affleurant. Des calcaires à coraux (couches de Liesberg,  $i_{5a}$ ) et des calcaires récifaux massifs (calcaires du Rauracien,  $i_{5b}$ ) forment l'Oxfordien moyen. L'Oxfordien supérieur est composé de calcaires oolithiques (calcaires de Vorbourg,  $i_{6p}$ ), d'une alternance de marnes et de calcaires (couches à Natica,  $i_{6a}$ ), de strates marnocalcaires gris (couches de Humeralis,  $i_{6b}$ ) et de bancs métriques de calcaires blancs coquilliers (calcaires du Séquanien,  $i_{6c}$ ) contenant quelques bancs marneux.

Les calcaires du Kimméridgien inférieur ( $i_{7a}$ ) ne sont pas distinguables des calcaires du Séquanien. Ensemble, ils forment la partie majeure des plateaux dans l'Ajoie. Dans une carrière près de Bonfol on reconnaissait les couches métriques de calcaire blanc du Kimméridgien inférieur ainsi que les couches tendres de marnes de couleur verdâtre.



Fig. 3.4: "Affleurement" de calcaire blanc du Kimméridgien supérieur ( $i_{7b}$ ) dans le village de Bonfol.

Les calcaires blancs craie (figure 3.4) du Kimméridgien supérieur ( $i_{7b}$ ) sont séparés du Kimméridgien inférieur par une couche de marnes fossilifère à Glauconite (marnes à Pterocera).

Les couches du Portlandien et du Crétacé manquent soit en raison de l'érosion tertiaire, soit parce qu'elles n'ont jamais été déposées. L'érosion tertiaire provoque une karstification importante des calcaires jurassiques.

### 3.2.2. Cénozoïque

A Porrentruy les sédiments tertiaires reposent sur le Portlandien, tandis qu'ils reposent sur les calcaires du Rauracien près d'Oberlarg. Ceci indique un paléorelief anté-oligocène de environ 225 à 245 m de dénivelé lié aux mouvements tectoniques du graben du Rhin. L'érosion a entraînée la formation d'une pénéplaine sur laquelle la mer transgressait à l'Oligocène inférieur (Sannoisien).

Cette transgression depuis le graben du Rhin n'a atteint que le bord nord de l'Ajoie et se marque par une zone riche en fossiles (calcarénite d'Oltingue,  $o_{1a}$ ). A cette remontée de la mer, suit une phase essentiellement fluviale avec des conglomérats et des sables ( $o_{1s}$  et  $o_{1k}$ ) (figures 3.5). Ces couches de l'Oligocène inférieur sont regroupées dans le faciès local nommé «Système de Bourogne».

Le Rupélien est constitué de grès calcaires jaunâtres à brunâtres ( $o_{2M}$  et  $o_2$ ), de conglomérats marins ( $o_{2C}$ ) et d'argiles gris-bleus ( $o_a$ ). Il est représenté uniquement aux bords des dépressions tectoniques de Bonfol (figure 3.7) et de Coeuve qui formaient des estuaires.

Les sédiments du Miocène manquent complètement, car les plages de la mer helvétique se situaient beaucoup plus au sud.



Fig. 3.5: Conglomérat d'âge Sannoisien ( $o_{1k}$ ) avec blocs décimétriques de calcaire du Malm près de Réchésy

## Carte géologique de l'Ajoie (1:75'000)

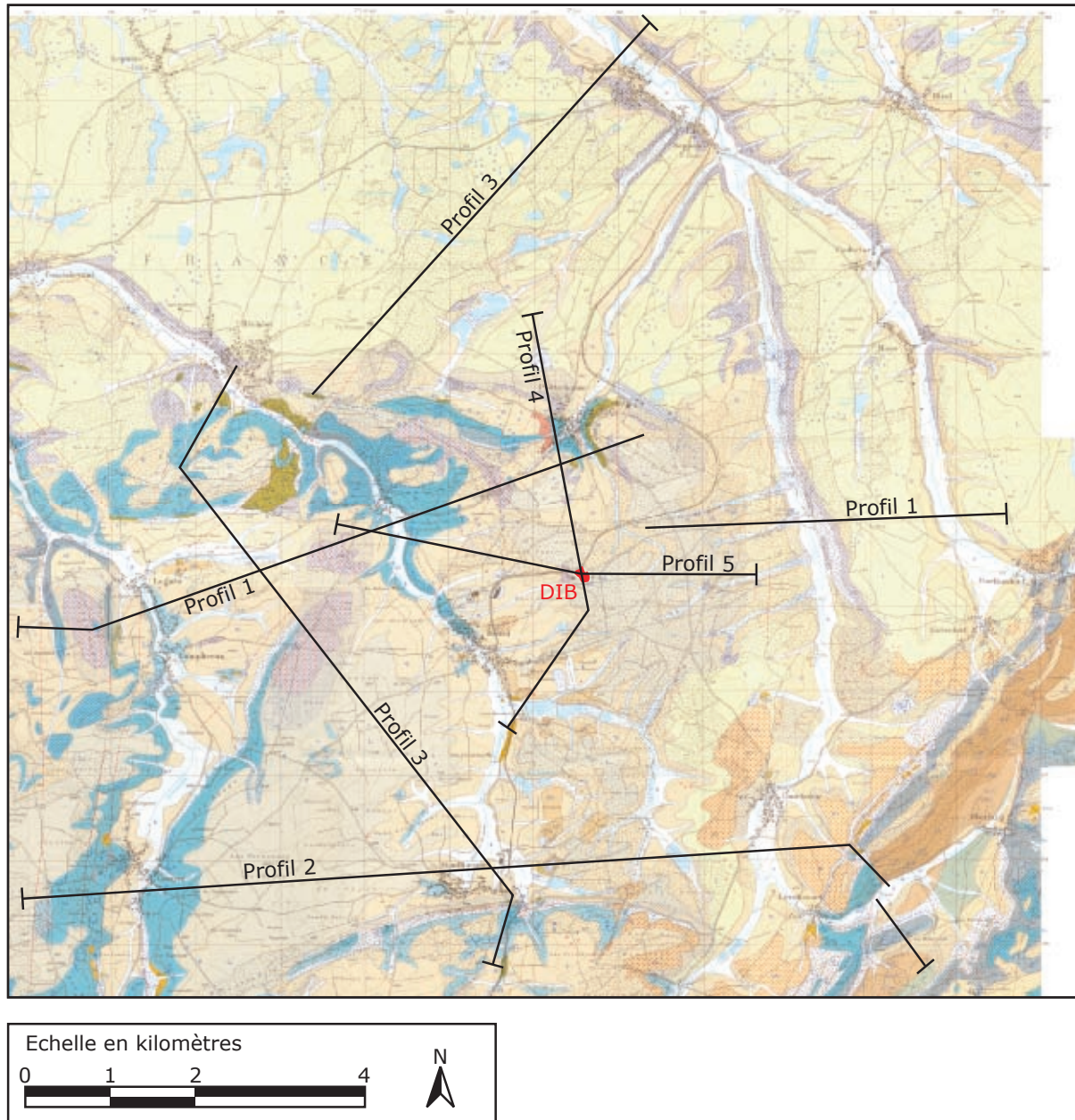


Fig. 3.6: Carte géologique de la région de Bonfol (1:75'000) d'après Liniger (1969) avec tracé des coupes de la figure 3.3. La légende de cette carte géologique dans la figure 3.9

Les dépôts fluviaux du Pliocène se divisent en plusieurs étages. On trouve d'abord vingt mètres de sables (figure 3.9) à lentilles marneuses (sables des Vosges,  $pl_H$ ) limités aux alentours d'un chenal d'âge Pliocène inférieur. Ensuite, jusqu'à 20 m de cailloutis non consolidés avec des éléments riches en quartz indiquent l'origine des Vosges (cailloutis des Vosges,  $pl_V$ ). Enfin, environ 5 m de terres blanchies («Série blanche»,  $pl_W$ ) et de 5 à 20 m de cailloutis graveleux (cailloutis du Sundgau,  $pl_S$ ) terminent la série du Pliocène. Les sables et les cailloutis des Vosges sont généralement regroupés sous le terme de série des Vosges.



Fig. 3.7: Bloc de grès calcaire brunâtre d'âge Rupélien (o) au sud-ouest de Bonfol

### Légende de la carte géologique de Bonfol

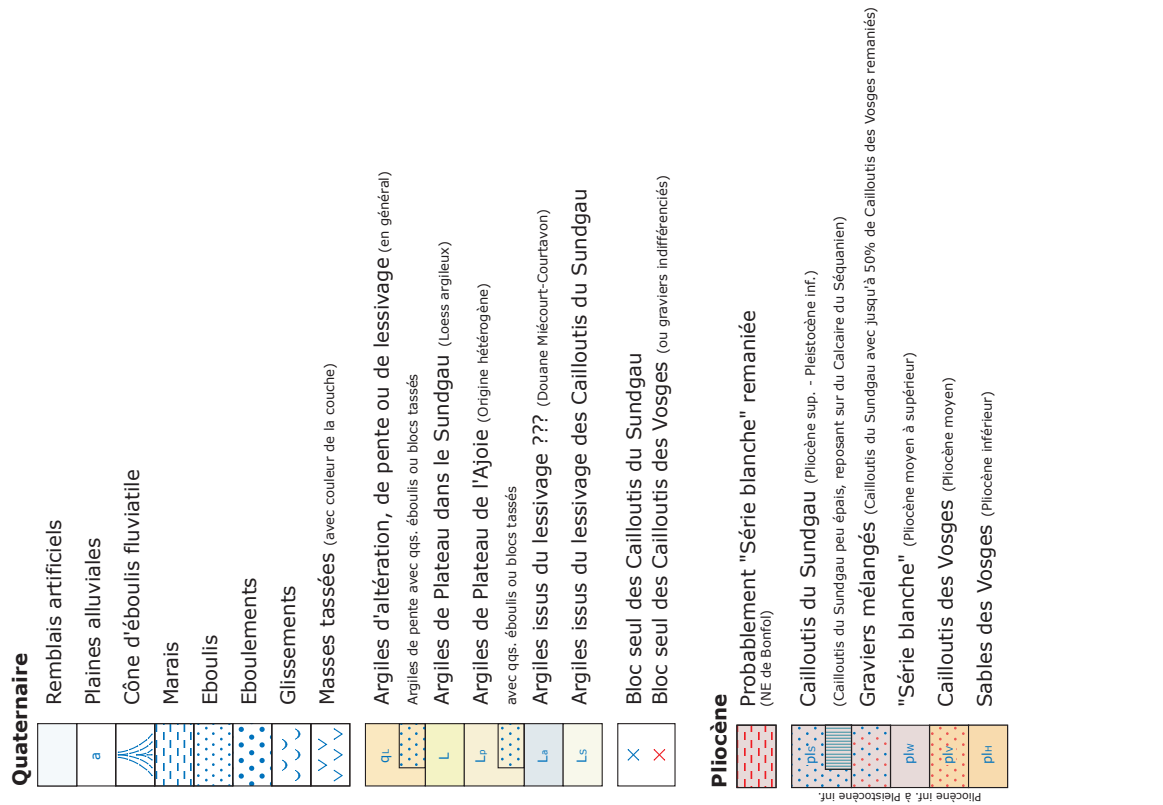


Fig. 3.8: Légende de la carte géologique de la région de Bonfol d'après Liniger (1969)

La «Série blanche» est constituée de sables quartziques et d'argiles (illites) bigarrés mais blanchis. Elle est issue des débris d'altération de la couverture triasique (Buntsandstein et Muschelkalk) des massifs des Vosges et de la Forêt Noire. La «Série blanche» a été amenée et déposée par l'ancienne

Aar dans une vallée d'environ 15 km de large qui passait par Bâle et le Sundgau pour rejoindre la Bresse à l'ouest. Il s'agit de sédiments d'origine fluviale et lacustre et ces dépôts molassiques sont parmi les plus jeunes en Suisse (bci, 2003b).



Fig. 3.9: Affleurement de sable des Vosges à côté de l'Etang de Levoncourt

Comme l'indiquent les éléments graveleux d'origine alpine, les cailloutis du Sundgau sont probablement aussi amenés par l'ancienne Aar. Ces dépôts fluviaux se sont posés sur une plaine recouvrant toutes les autres formations du «Rauracien» jusqu'à la «Série blanche». Suite aux effondrements successifs du graben du Rhin au Pléistocène inférieur, l'Aar et le Rhin ont tourné vers le nord et le Sundgau est devenu une ligne de partage des eaux principales entre le Rhin et le Rhône.

### 3.2.3. Quaternaire

Le Quaternaire se compose de différentes couches d'argiles très répandues: des argiles rouges et jaunes originaire des cailloutis du Sundgau ( $L_s$ ), des argiles fluviales ( $L_a$ ), des argiles du plateau d'Ajoie ( $L_p$ ) et les argiles du plateau du Sundgau (loess argileux, L).

Les argiles du plateau d'Ajoie ( $L_p$ ) sont très hétérogènes et ont des origines diverses. Il y a des argiles d'altération in situ, des argiles sableuses issues du lavage des cailloutis des Vosges et du Sundgau et des restes de loess argileux brun remanié. Ce sont donc essentiellement des dépôts fluviaux qui se sont déposés dans les creux morphologiques. Fréquemment, on observe aussi des argiles de pente ( $q_l$ ) formées par solifluxion du terrain.

## 3.3. Géologie détaillée de Bonfol

### 3.3.1. Morphologie

La décharge de Bonfol se situe dans un petit bassin sédimentaire tertiaire formé par un synclinal d'orientation N-60 qui se termine au nord par l'anticlinal de Réchésy-Pfetterhouse et latéralement par des failles verticales d'orientation nord-sud (bci, 2003b) (figure 3.3). Dans la notice explicative de la carte géologique de Bonfol (Liniger, 1969) cette région est particulièrement bien décrite grâce aux forages effectués avant l'implantation de la décharge. Des études plus récentes ont encore amélioré ces connaissances géologiques. Dans la région de Bonfol on distingue essentiellement six unités géologiques allant des calcaires du Malm jusqu'aux argiles d'âge quaternaire (bci, 2003c).

### 3.3.2. Jurassique

Le soubassement mésozoïque formé de 250 m de calcaires du Malm se trouve à environ 200 m sous la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003b). Des calcaires du Kimméridgien ( $i_{7a}$  et  $i_{7b}$ ) sont pourtant à l'affleurement dans la commune de Bonfol, indiquant une faille importante d'orientation nord-sud décalant les séries et délimitant le bassin de Bonfol à l'ouest. Cette faille est notamment mise en évidence par la sismique réfraction et l'imagerie géoélectrique (bci, 2003b). Vers le nord, le toit des calcaires remonte pour affleurer dans l'anticlinal de Réchésy-Pfetterhouse. Les calcaires du Malm remontent également vers le sud où ils affleurent aux alentours de Vendlincourt. Les calcaires sont karstifiés par l'érosion tertiaire et fissurés suite à l'effondrement du graben du Rhin.

### 3.3.3. Cénozoïque

Les couches de l'Oligocène n'affleurent que très mal dans la région de Bonfol. On n'en retrouve que quelques lambeaux sur les calcaires jurassiques, notamment dans le village de Bonfol et à Pfetterhouse. Les apports fluviaux de «Système de Bourogne» du Sannoisien et du système marin au Rupélien ont rempli l'estuaire de Bonfol formé par effondrement tectonique.

Des études géophysiques mettent en évidence que l'Oligocène est assez bien développé au fond du bassin sous la décharge (bci, 2003c). Cependant seul un forage l'a traversé (bci, 2003b). Ces

4.65 m de Sannoisien supérieur sont formés d’une alternance de marnes et de sables calcaires avec quelques niveaux de graviers. Ce sont des roches indurées qui contiennent néanmoins quelques niveaux sableux meubles.

Après une lacune sédimentaire durant pendant tout le Miocène, la sédimentation reprend au Pliocène avec des sables des Vosges (pl<sub>H</sub>) qui ont une épaisseur d’environ 9 m. Dessus, on retrouve les cailloutis des Vosges (pl<sub>V</sub>) qui sont, avec leur 72 m, anormalement épais. On constate que ces cailloutis contiennent beaucoup de sables et de marnes, et que très peu d’éléments grossiers. Il s’agit probablement d’une couche mélangée de cailloutis et de sables des Vosges dans le graben tectonique actif au moment du dépôt de cette série. Ce bassin d’effondrement d’orientation est-ouest avec une largeur de 1.5 km (bci, 2003c) a été traversé par une rivière, ce qui expliquerait l’épaisseur anormale de cette série des Vosges.

32 forages autour de la DIB ont touché la série des Vosges (bci, 2003b). Il s’agit essentiellement d’un faciès argileux avec quelques alternances sableuses d’épaisseur variable. Dans la carotte type (figure 3.10), la série des Vosges est représentée par des limons argileux, des sables argileux rouges et des marnes de couleur ocre. Le toit de la formation contient généralement plus de 70% d’argiles. A l’ouest de la décharge, la série devient de plus en plus sableuse et, à environ 450 m de la DIB, la série ne contient déjà quasiment plus d’argiles. Ces sables fluviatiles ont été exploités dans une carrière près de la gare de Bonfol (figure 3.11).

Les sédiments pliocène, tout comme les sédiments plus récents, sont bien compactés, mais pas indurés. Ce ne sont donc pas des roches.

### 3.3.4. Pliocène supérieur à Quaternaire

Du Pliocène supérieur au Pléistocène inférieur, l’ancienne Aare, qui aurait passé à 1 ou 2 km au nord de Bonfol, a amené des dépôts de cailloutis du Sundgau (pl<sub>S</sub>). 35 forages dans la région de la DIB ont traversé les cailloutis du Sundgau et 12 forages ont atteint le toit de la formation (bci, 2003b). Il s’agit de graviers sableux avec un tri moyen. Localement les cailloutis sont limoneux ou argileux. Le toit de la formation est formé de niveaux argileux qui s’infiltrent dans les dépôts grossiers sur plusieurs mètres. La carotte type (figure 3.10) révèle le mélange non consolidé de galets et de sables couvert par une couche argileuse grise.

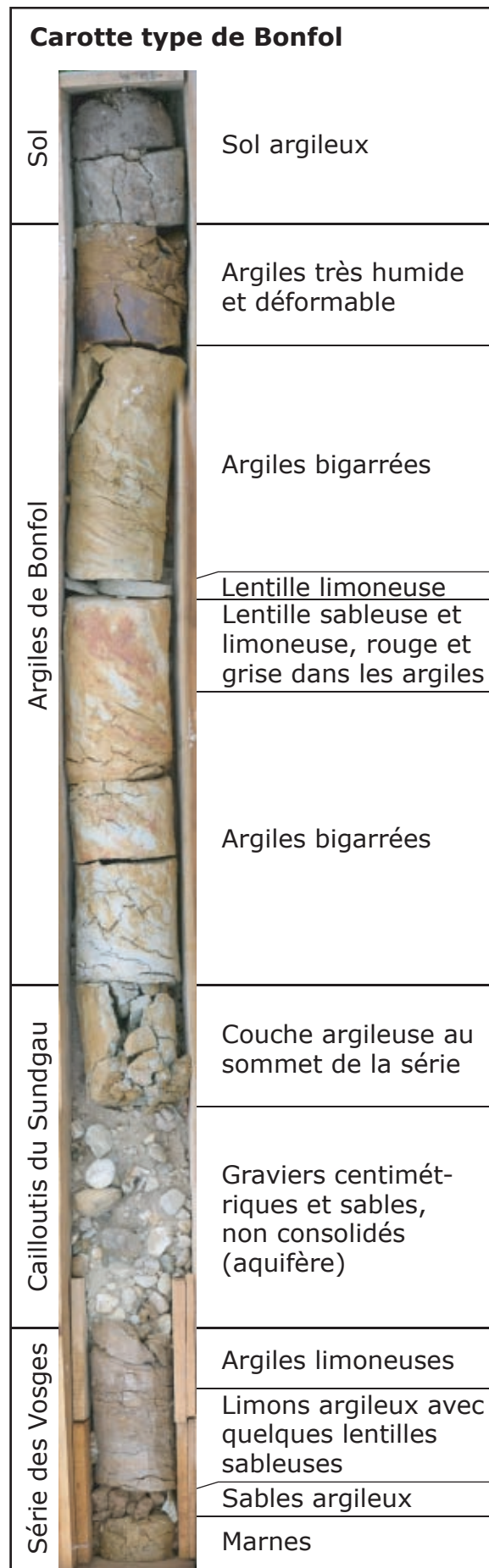


Fig. 3.10: Carotte type représentative de la région de la DIB; les lithologies typiques sont représentées dans cette carotte de 2 m de haut.

## Carte géologique de Bonfol (1:25'000)

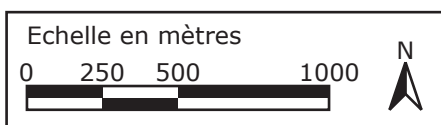


Fig. 3.11: Carte géologique de la région de Bonfol (1:25'000) (Liniger, 1969) avec tracé des coupes de la figure 3.3. La légende de cette carte géologique se trouve dans la figure 3.8:

- 1 Carrière dans le Kimméridgien inférieur
- 2 Affleurement de Kimméridgien supérieur (figure 3.4)
- 3 Ancienne carrière dans les conglomérats du Sannosien (figure 3.5)
- 4 Bloc de grès calcaire d'âge Rupélien (figure 3.7)
- 5 Ancienne exploitation des sables des Vosges à Bonfol

L'épaisseur de ces dépôts fait généralement de 3 à 8 m. La base des cailloutis du Sundgau à l'aplomb de la DIB est très irrégulière. Un chenal d'orientation nord-sud a probablement traversé la série des Vosges sous-jacente, créant un relief qui fut ultérieurement rempli par les cailloutis du Sundgau. Globalement, la base des cailloutis du Sundgau descend également vers le sud-ouest donnant lieu à des sources à quelques centaines de mètres au sud-ouest de la décharge (figure 3.15, sources Q1 à Q6).

La présence de 20 m de «Série blanche» ( $pl_w$ ) sur les cailloutis du Sundgau, dans la région de Bonfol, est expliquée par un glissement au Pléistocène inférieur de ces argiles ayant comblé une ancienne vallée d'orientation nord-sud. Ces argiles à lentilles sableuses (aussi connues sous le nom d'Argiles de Bonfol) forment un corps de 2.5 km de long et de 1 km de large qui s'étend le long de la ligne de partage des eaux entre le bassin versant de la Vendline et ceux du Dorfbach et du Largin (bci, 2003b). Grâce à cette position, les argiles de Bonfol ont été préservées de l'érosion. Ces argiles ont été exploitées pour donner des céramiques. La décharge industrielle de Bonfol est construite dans une ancienne carrière dans ces argiles (figure 3.12).

60 forages carottés, des fouilles et des études géophysiques ont permis de mieux caractériser ces argiles sous la décharge (bci, 2003b). Leur base se trouve entre 456 m à 462 m d'altitude avec un net pendage vers le sud-ouest dû à l'anticlinal de Réchésy au nord.

Les argiles de Bonfol sont composées essentiellement d'argiles bigarrées avec 60 à 85% de minéraux argileux (essentiellement des smectites) et de limons argileux. Mais ils contiennent également des passées de sables limoneux, de sables propres et parfois même graveleux (bci, 2003b). Ces zones sableuses sont dispersées d'une façon irrégulière sous forme de lentilles (figure 3.13). Dans la carotte de forage type (figure 3.10), ces argiles sont de couleur très variable (brun, jaune, rouge, bleuté). Les argiles sont encore très molles et facilement déformables. Les passées sableuses sont des sables cimentés par une matrice argileuse et ont une couleur gris rouge.

Les forages et la géophysique ont montré que la base de la formation contient très peu de sable (moins de 25%) et est donc très peu perméable. Cependant, il y a deux grandes lentilles sableuses à l'ouest et au sud-est de la décharge à environ 5 m au-dessus de la base de la formation (figure 3.13). A la même hauteur au nord-ouest de la décharge, se trouve également une lentille avec plus de 75% de sable polluée (forage AG23) par la décharge (bci, 2003b).

La série se termine par une couche d'argiles du Quaternaire de nature et d'origine très variable. Dans la région de Bonfol, il s'agit essentiellement de sédiments argileux provenant de l'altération ou du remaniement des sédiments sous-jacents: des argiles issues du lessivage des cailloutis du Sundgau ( $L_s$ ) autour de la Scierie de Bonfol, des argiles et loess du plateau d'Ajoie ( $L_p$ ) et des argiles de pente ( $q_l$ ).

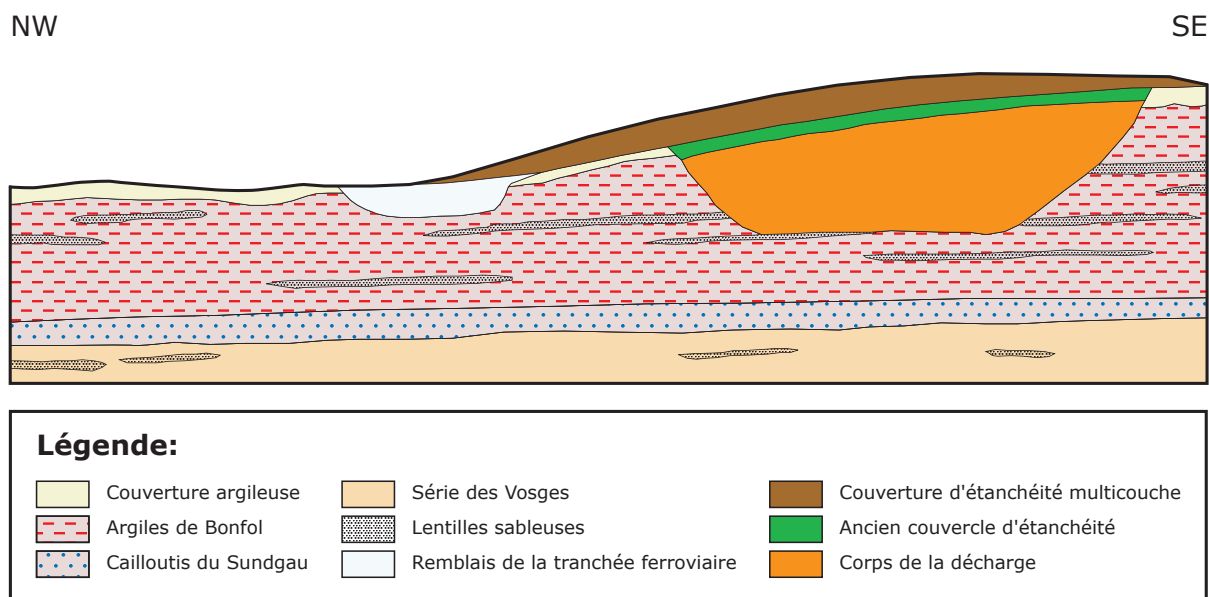
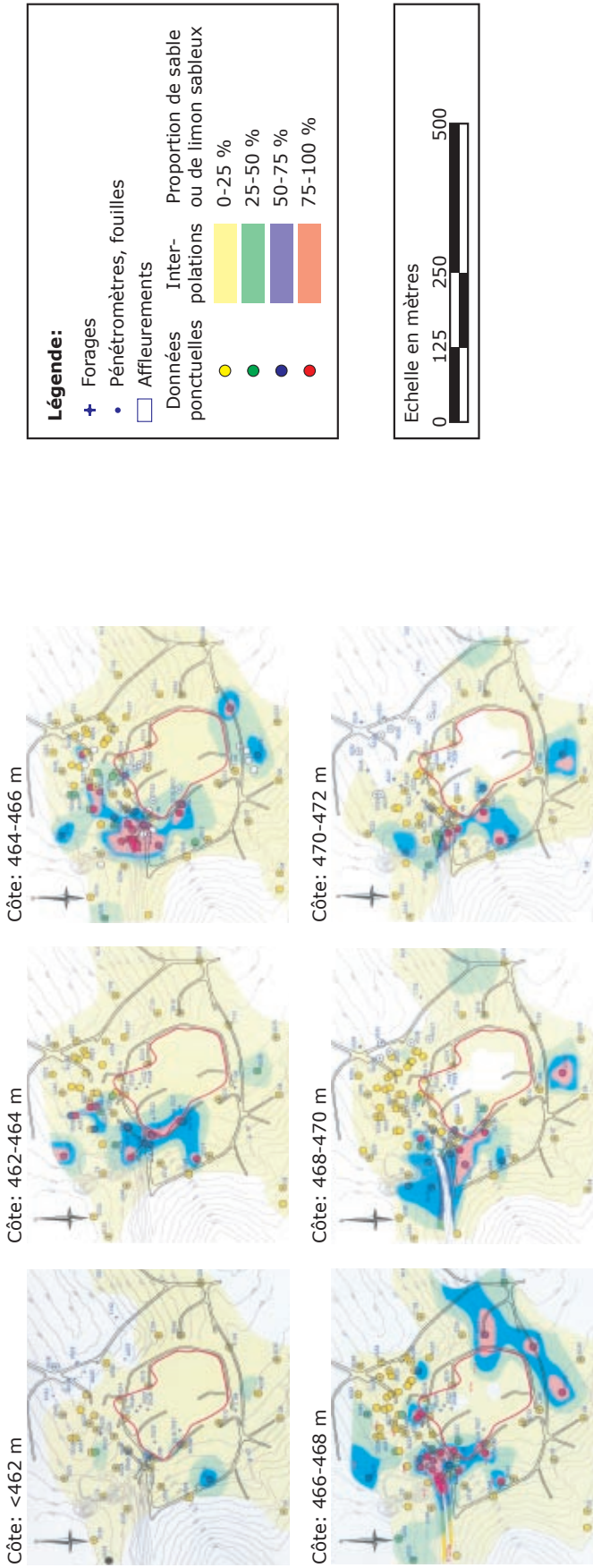


Fig. 3.12: Coupe schématique à travers la décharge industrielle de Bonfol, sans échelle et avec une forte exagération verticale. Modifié d'après le rapport principal du projet d'assainissement de la DIB (bci, 2003b).

**Proportion de niveaux de sables et de limons très sableux dans les argiles de Bonfol**

Données de forages, sondages et affleurements, interpolation sur la base de ces données et de la géophysique (bci, 2003a)



**Représentation 3D des lentilles sableuses dans les argiles de Bonfol**

Proportion de sable ou de limons très sableux: >50 % (d'après les données ci-dessus)

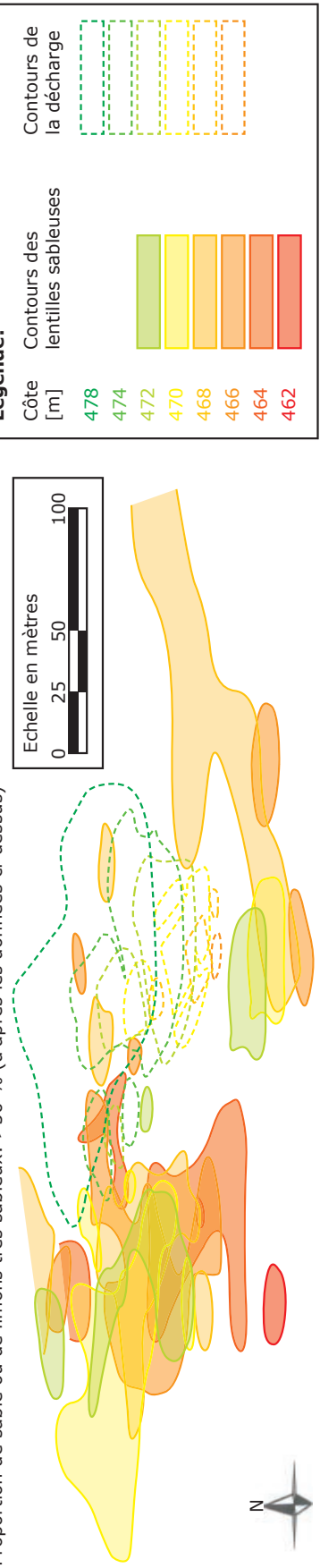


Fig. 3.13: Proportion de sable et de limons dans les argiles de Bonfol à différents niveaux (bci, 2003a) et représentation 3D des lentilles de sables par rapport à la décharge industrielle de Bonfol (contour d'après bci, 2003b). On note principalement trois zone sableuses:

- au nord-ouest de la décharge dans le secteur du forage SG19b
- au nord de la décharge dans le secteur du forage AG23
- au sud et sud-est de la décharge autour de AG58 et SG12



## 3.4. Hydrogéologie de Bonfol

### 3.4.1. Généralités

Les études hydrogéologiques (CSD, 2002; bci, 2003b; bci, 2003c) ont mis en évidence les différentes caractéristiques hydrologiques des aquifères, aquitards et aquicludes dans les six unités géologiques autour de la DIB. L'écoulement souterrain dans le secteur de la décharge a lieu dans le cailloutis du Sundgau. Bien contrainte par de nombreux forages piézométriques l'eau souterraine passe sous la décharge du sud-est vers le nord-ouest, avant de diverger peu après le site (figure 3.14). Une partie coule vers le nord pour rejoindre l'aquifère karstique, tandis que l'autre partie se dirige vers l'ouest où l'eau traverse la série des Vosges au niveau de la STEP pour finir dans le système karstique des calcaires Jurassiques. Le karst donne naissance à de nombreuses sources dans les vallées de la Vendline (Bonfol et Beurnevésin) et du Dorfbach (Pfetterhouse).

### 3.4.2. Système karstique

Les calcaires fissurés et karstifiés du Jurassique sont très perméables. Suite à sa position basse dans la stratigraphie de Bonfol, les eaux des autres formations s'y drainent. Les eaux s'écoulent sur la couche d'argilites de l'Oxfordien inférieur. Les calcaires du Jurassique forment donc l'aquifère régional qui donne naissance à beaucoup de sources karstiques dans toute la région, notamment la source St. Fromont à Bonfol (Q23), la fontaine (Q32) et la Rosers (Q38) à Pfetterhouse et la source Ledermann (Q34) à Beurnevésin (figure 3.15). Ces sources ne peuvent pas être utilisées pour l'approvisionnement en eau potable à cause de leur grande vulnérabilité à la pollution.

Les dépôts d'âge Oligocène ne forment pas d'aquifère distinct, mais ils sont directement liés au système hydraulique des calcaires sous-jacents.

### 3.4.3. Séries des Vosges

Le sommet de la série des Vosges est localement formé d'argiles étanches avec une perméabilité  $K$  d'environ  $1 \cdot 10^{-11}$  m/s. Ceci est le cas sous la décharge industrielle de Bonfol, où cette formation est donc un aquiclude. Un transfert vertical d'eau entre les cailloutis du Sundgau et la série des Vosges est donc quasiment impossible. Au niveau de la STEP, en aval de la DIB, la série des Vosges

devient, par contre, presque totalement sableuse et la couche sommitale d'argiles est absente. Ceci permet donc un transport des eaux des cailloutis du Sundgau vers le système karstique de l'aquifère régional. L'écoulement se fait avec un fort gradient hydraulique.

### 3.4.4. Cailloutis du Sundgau

Les sables et graviers de la formation des cailloutis du Sundgau possèdent une perméabilité élevée entre  $1.0 \cdot 10^{-4}$  et  $1.6 \cdot 10^{-4}$  m/s. Les cailloutis du Sundgau forment un aquifère régional au nord de Pfetterhouse et à l'est de la Largue. Dans le bassin de Bonfol, ils donnent lieu à une nappe semi-captive d'importance locale.

Sous la décharge, il y a un couloir à perméabilité élevée d'orientation sud-est vers nord-ouest. Ce couloir sous la décharge est entouré de terrains moins perméables (figure 3.14). Après la décharge, les flux divergent vers le nord (Pfetterhouse) et vers l'ouest (Bonfol-Beurnevésin) à cause de la limite de partage des eaux souterraines qui passe sous la décharge.

Dans le secteur des forages SG13, SG34 et SG35 au sud de la décharge, la nappe est saturée. Cette nappe captive s'étend plus au nord vers le forage SG19 lors de hautes eaux. Dans les autres forages, il y a toujours une zone non saturée au sommet de la formation (bci, 2003b). Colmatés par la formation imperméable des argiles de Bonfol, les cailloutis du Sundgau ne forment nulle part dans la région une nappe libre.

La direction d'écoulement vers le nord-ouest est assez constante au cours du temps. L'aquifère réagit très lentement aux précipitations avec des décalages et retardements de plus d'un an. Il en suit que les variations saisonnières sont fortement atténuées. Les variations des isopièzes, dans les cailloutis du Sundgau, sont essentiellement liées aux changements de la pression atmosphérique.

Des modélisations numériques (CSD, 2002; bci, 2003b) ont permis d'estimer les vitesses d'écoulement et les débits. L'eau traverse le tronçon de 200 m sous la décharge, en 170 à 270 jours, correspondant à une vitesse moyenne de 0.7 à 1.2 m/j. Dans le secteur peu perméable au sud-ouest et au nord-est de la décharge les vitesses sont nettement plus faibles avec 0.25 à 0.4 m/j. Le bilan hydrique des eaux souterraines dans les cailloutis du Sundgau est exposé dans le chapitre 3.7.2.

L'eau des cailloutis du Sundgau est une eau bicarbonatée calcique très peu minéralisée. Elle présente une zonation chimique. Dans le couloir perméable, sous la décharge, les eaux sont beaucoup moins conductrices, donc beaucoup moins carbonatées. Cet état de fait est la conséquence des origines et des âges différents des eaux (bci, 2003b).

Les cailloutis du Sundgau sont les plus susceptibles d'être le lieu de transit d'une éventuelle pollution sortant de la DIB vers l'environnement. Et, en effet, on constate une faible influence de la décharge sur les eaux des cailloutis du Sundgau au nord-est (forage SG38) et un panache d'hydrocarbures halogénés volatils se trouve au nord-ouest de la décharge (à l'aval de SG19).

### 3.4.5. Argiles de Bonfol

Les argiles de Bonfol sont généralement étanches avec une perméabilité  $K$  de  $3 \cdot 10^{-11}$  m/s, mais les lentilles sableuses disséminées dans les argiles possèdent une perméabilité allant jusqu'à  $2.5 \cdot 10^{-7}$  m/s, voire même plus dans le secteur des forages AP25 et AG23 au NE de la décharge (bci, 2003b). Dès que la proportion de sable dans les argiles dépasse 50%, la perméabilité est supérieure à  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s. Il n'y a pas de nappe d'eau souterraine continue, mais les parties perméables montrent des isopièzes qui diminuent vers le NE et l'W. Ces directions correspondent aux pentages des argiles de Bonfol et aux directions des corps sableux. Les eaux naturelles de cette formation sont assez comparables à celles des cailloutis du Sundgau (bci, 2003b).

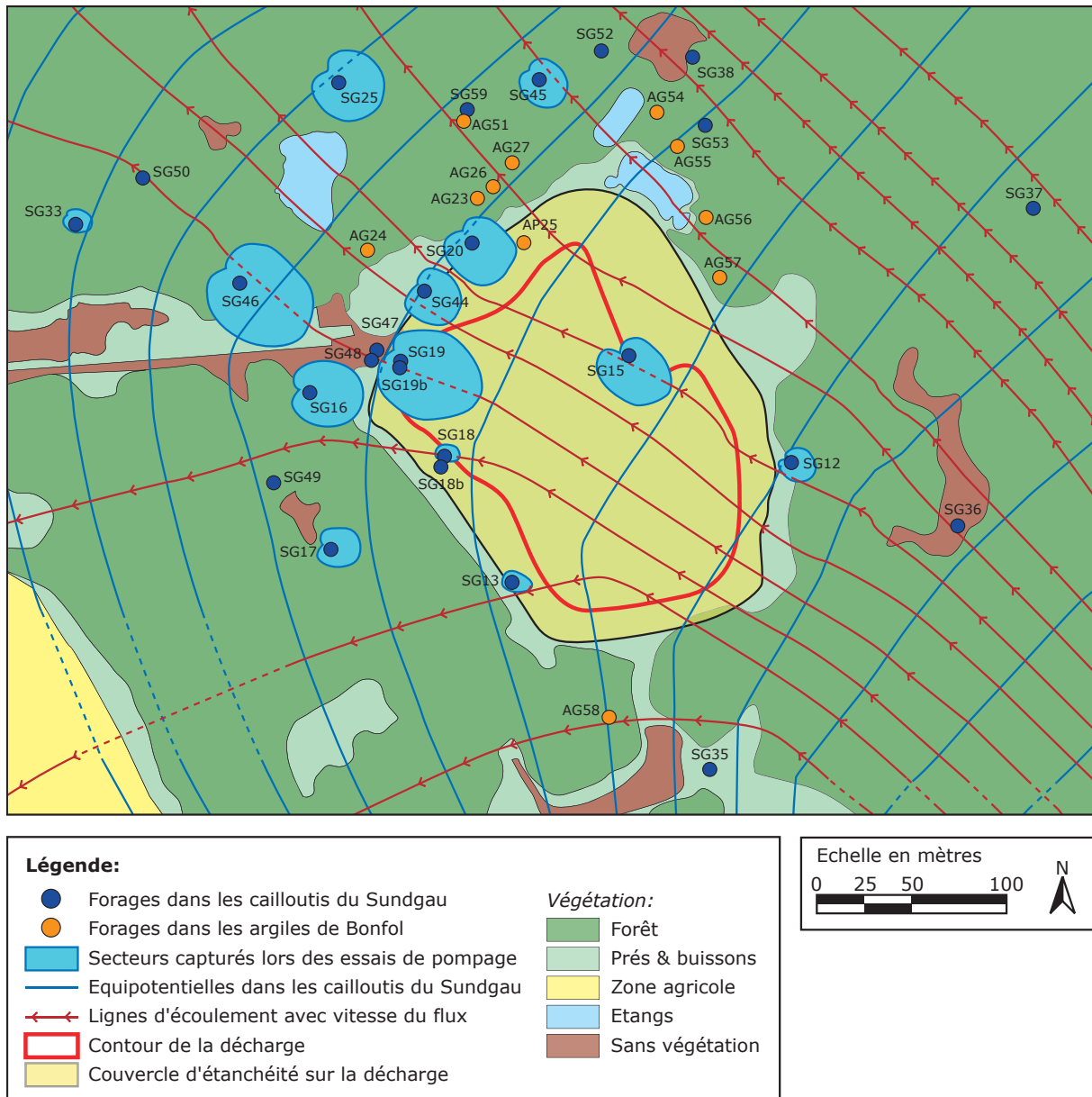


Fig. 3.14: Flux d'eau dans l'aquifère des cailloutis du Sundgau (bci, 2003a). L'espacement des flèches sur les lignes d'écoulement représente la distance parcourue par l'eau souterraine en un certain laps de temps. Le couloir d'écoulement rapide sous la décharge et les secteurs lents au nord-est et au sud-ouest sont clairement visibles.

Une éventuelle pollution pourrait donc sortir de la décharge via ces lentilles perméables. Mais, puisque celles-ci sont discontinues et entourées d'argiles, le risque d'une pollution à plus grande échelle est faible. Les interconnexions entre les différents corps sableux ne sont pas encore bien établies, mais il y a plusieurs zones polluées par les eaux de la décharge, dont une qui est probablement reliée aux cailloutis du Sundgau au niveau du forage SG19b.

La couverture quaternaire n'est que très peu perméable. Les eaux météoriques ruissellent essentiellement à la surface avec peut-être la formation d'une nappe superficielle qui suit la topographie du terrain.

### 3.5. Eaux de surface

La décharge industrielle de Bonfol se trouve à la limite entre trois bassins versants locaux. Les eaux du Dorfbach de Pfetterhouse et de la Largue finissent dans le Rhin, tandis que les eaux de la Vendline se jettent dans le Rhône. La décharge se situe exactement sur cette ligne de partage des eaux. Dans les environs immédiats de la décharge, on distingue plusieurs sous-bassins (bci, 2003b).

Pour le bassin de la Vendline on distingue le bassin de la Queue de Chat et le bassin de l'Adévine. Le premier est l'exutoire de l'étang «Aux Queues de Chat» qui rassemble les eaux de plusieurs sources des cailloutis du Sundgau. L'exutoire du bassin fermé de l'Adévine est une doline située à sa limite

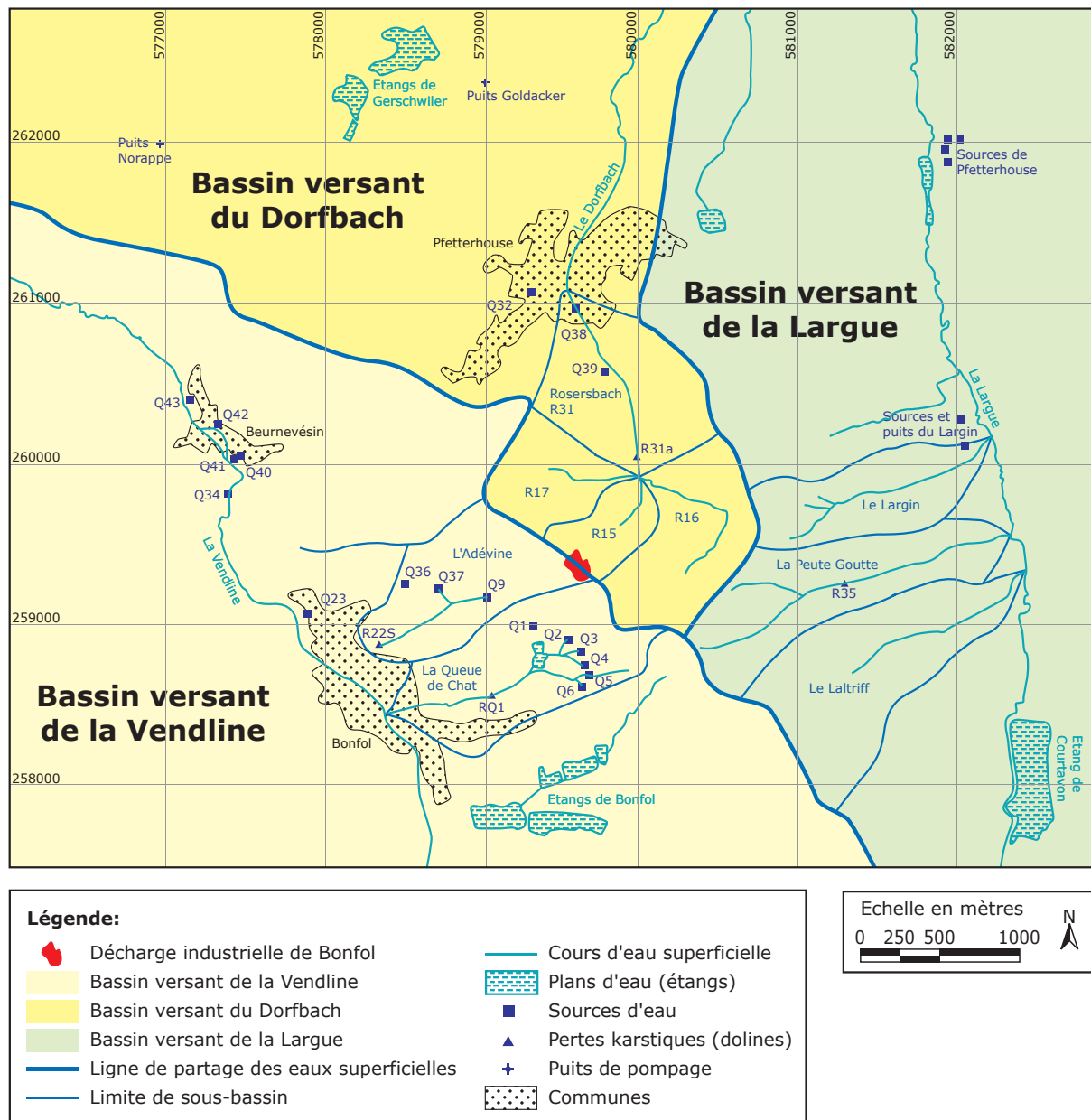


Fig. 3.15: Bassins versants, écoulements superficiels et sources dans la région de Bonfol (bci, 2003a)

sud-ouest. Des essais de traçage ont mis en évidence une relation hydraulique entre cette doline et la source karstique de St. Fromont (Q23) à Bonfol. Le bassin de l'Adévine reçoit, entre autre, les eaux traitées de la STEP de la DIB. Le bassin du Rosersbach, qui à Pfetterhouse devient le Dorfbach, est divisé en trois petits sous-bassins.

Il est à noter que ces cours d'eau drainent essentiellement les couches superficielles via des fossés de drainage artificiels. Lors de basses eaux, la plupart des rus ne sont alimentés que par des sources ponctuelles ou diffuses à la base des cailloutis de Sundgau (bci, 2003b). C'est notamment le cas des cours d'eau qui alimentent l'étang «Aux Queues de Chat», des affluents des étangs de Bonfol, ainsi que du Latriff et du Largin qui se jettent dans la Largue. Le Rosersbach et le ruisseau de la Peute Goutte (bassin de la Largue) drainent la majeure partie des surfaces occupées par les argiles de Bonfol.

## 3.6. Pollution des eaux

### 3.6.1. Exfiltrations de la décharge

Une première source de pollution a comme origine des exfiltrations d'eau de la DIB, mises en évidence à quatre différents endroits (bci, 2003b):

- La lentille sableuse autour du forage AG23 qui est liée à la décharge par l'intermédiaire du secteur de AP25 (voire figure 3.14 pour l'emplacement). L'eau du forage AG23 est fortement polluée, mais le flux de pollution reste faible (au maximum 40 m<sup>3</sup> par an) puisqu'il n'y a, très probablement, pas d'exutoire.
- De très faibles flux de pollutions sont mis en évidence autour du forage SG18 dans une lentille de sable et de graviers.
- Lors du forage du puits SG13, une zone sableuse et graveleuse polluée a été traversée. Une pollution par des chlorures et des bromures a été détectée jusqu'en 1994. Il n'y a eu plus de nouvel apport de polluants suite à l'abaissement du niveau d'eau dans la décharge (inversion du sens du flux).
- Le panache de pollution dans les cailloutis du Sundgau, en aval du forage SG19b, est issu de la percolation des eaux de lixiviation à travers une zone plus perméable des argiles de Bonfol. Le réseau de surveillance dense dans les cailloutis du Sundgau a permis de cerner les limites de ce panache qui est parfois intercepté par le forage SG46 et par SG50, où l'on ne retrouve plus que des traces. Les concentrations de COV indiquent un flux de polluants de 20 m<sup>3</sup> par an. Pour minimiser la pollution des eaux souterraines, l'eau du forage SG19b est pompée en permanence depuis 2001. Celle-ci est ensuite traitée dans le bassin d'aération 2 de la STEP.

Le volume de lixiviat qui sort de la décharge est estimé à 60 m<sup>3</sup> par an. Ce volume a fortement diminué suite à l'abaissement du niveau des lixiviats dans la décharge par l'installation du nouveau couvercle d'étanchéité en 1986 et de la STEP en 1988.

### 3.6.2. Déversements d'eau polluée

Une ancienne source de contamination était le déversement d'eaux de la décharge dans les années 1960 et 1970. Les polluants s'étant dégradés sous l'action de microbes, seule des substances réfractaires persistent encore. Une pollution a été ainsi détectée dans le forage SG38 au nord de la décharge.

### 3.7. Bilans hydriques

#### 3.7.1. Bilan hydrique de la DIB

Les études hydrogéologiques (CSD, 2002; bci, 2003b) ont permis d'établir un bilan hydrique de la décharge industrielle de Bonfol (figure 3.16).

Le changement de volume des eaux de lixiviation dans la décharge est donnée en faisant la différence entre les apports et les pertes en eau. Les apports d'eau se divisent en infiltration verticale d'eau de pluie à travers le couvercle d'étanchéité ( $I = 100\text{--}200 \text{ m}^3/\text{an}$ ) et en infiltration latérale d'eau propre depuis les argiles de Bonfol ( $A = 300\text{--}450 \text{ m}^3/\text{an}$ ) (bci, 2003a). Les secteurs d'infiltration se trouvent dans les parties sud et ouest. Les autres bordures de la décharge donnent plutôt lieu à des exfiltrations horizontales ( $E_H = 0\text{--}140 \text{ m}^3/\text{an}$ , probablement  $40 \text{ m}^3/\text{an}$ ). Verticalement, il y a la perte des eaux de lixiviation vers les cailloutis de Sundgau dans le secteur du forage SG19 ( $E_V = 20 \text{ m}^3/\text{an}$ ). La majeure partie des eaux qui s'infiltrate dans la décharge est évacuée par le système de drainage ( $D = 480 \text{ m}^3/\text{an}$ ), puis est ensuite traitée dans la station d'épuration du site.

Il en résulte le bilan suivant:

$$\Delta V^* = I^{\#} + A^{\#} - D^* - E_H^{\#} - E_V^{\#}$$

Pour l'année 2002 les valeurs mesurés (\*) ou calculés (#) donnaient [ $\text{m}^3/\text{an}$ ]:

$$+27 = 182 + 375 - 480 - 30 - 20$$

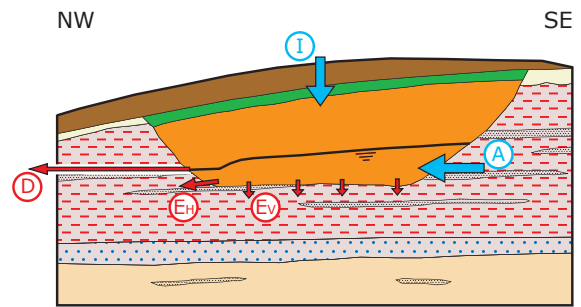


Fig. 3.16: Bilan hydrique de la décharge industrielle de Bonfol, modifié d'après bci, 2003a. Voir figure 3.13 pour la légende des couches géologiques.

#### 3.7.2. Bilan hydrique des eaux souterraines dans les cailloutis du Sundgau

Les modélisations hydrogéologiques effectuées sur le site de Bonfol (CSD, 2002, bci, 2003a) ont permis d'évaluer les débits journaliers dans l'aquifère des cailloutis du Sundgau. Compte tenu des flux calculés et des niveaux piézométriques observés, le débit de l'eau souterraine peut être estimé. Le débit qui traverse par dessous de la décharge est évalué à  $83$  à  $123 \text{ m}^3/\text{j}$ . Un total de  $113$  à  $177 \text{ m}^3/\text{j}$  transitent dans les environs de la décharge vers la série des Vosges ou le karst à l'ouest. Les estimations du transfert d'eau dans les cailloutis du Sundgau sont présentées dans la figure 3.17.

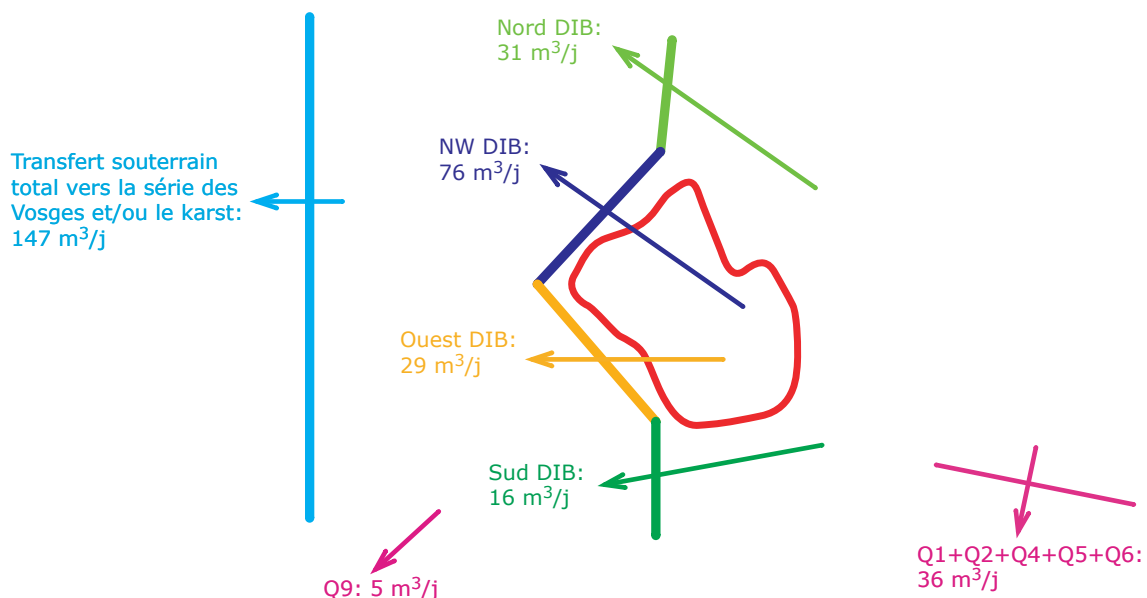


Fig. 3.17: Transfert d'eau souterraine dans les cailloutis du Sundgau d'après les modèles hydrogéologiques (bci, 2003a)



## 4. PROPRIÉTÉS DES DÉCHETS

### 4.1. Contenu de la décharge

La nature et la composition des déchets dans la DIB ne sont pas exactement connues, car à l'époque il n'était pas usuel d'établir des listes des substances mises en décharge. Mais, en premier lieu, il s'agit des résidus chimiques de la production de colorants, de substances pharmaceutiques et agrochimiques, de produits de nettoyage et de produits intermédiaires, ainsi que de matériaux d'excavation et de démolition contaminés. L'étude de variantes présentée dans le rapport principal du projet d'assainissement (bci, 2003c) a estimé le contenu de la décharge:

<b>Contenu de la décharge industrielle de Bonfol</b>	
Fraction combustible	10-30%
Sels	1-5%
Fûts en métal	100'000-400'000 pièces
Métaux lourds	?
Halogènes	2-6%
Soufre	1%
Contenu en eau	10-30%

La fraction combustible se divise en:

<b>Composition de la fraction combustible dans la DIB</b>	
Résidus de distillation	50-70%
Solvants	5-15%
Bois, papiers, tissus de filtres, etc.	15-45%

Il y a également des déchets faiblement radioactifs, notamment du tritium provenant de l'industrie horlogère. Les eaux de lixiviation montrent une activité d'environ 750 Bq/L. Celle-ci est «nettement en dessous de la valeur limite d'imission pour les eaux accessibles au public» (bci, 2003c). Il est pourtant possible qu'il y ait des concentrations plus importantes en éléments radioactifs dans certaines parties de la décharge (Meusy et Bill, 2004).

Les substances les plus problématiques sont les composés organiques volatiles (COV) tels que les solvants chlorés et non chlorés, ainsi que les déchets de l'armée (munitions, batteries, détonateurs, etc.) et les résidus de laboratoire. Les COV sont caractérisés par un point d'ébullition inférieur à 160 °C, des pressions de vapeur supérieur à 500 Pa et une relativement faible solubilité dans l'eau (Slater et al., 1999; Song et al., 2002).

La forme, sous laquelle les dépôts dans la DIB se trouvent actuellement, n'est pas exactement

connue non plus. On s'attend à retrouver des déchets sous forme pâteuse, liquide, solide voire même encore dans des fûts intacts, ainsi que des eaux polluées par ces déchets (eaux de lixiviation).

## 4.2. DNAPLs et LNAPLs

Environ 600 m<sup>3</sup> de déchets se trouvent vraisemblablement sous forme d'une phase dense, liquide, non aqueuse au fond de la décharge de Bonfol. Ces substances sont connues sous le nom anglais «Dense Non-Aqueous Phase Liquids» (DNAPLs). Le comportement des DNAPLs est déterminé par leurs paramètres physiques. Les liquides en phase non aqueuse possèdent une faible tension superficielle, une mauvaise mouillabilité, une densité élevée (1.1 à 1.7 g/cm<sup>3</sup>) et une viscosité faible par rapport à l'eau.

Des substances liquides moins denses que l'eau ont tendances à s'accumuler dans une phase légère liquide non aqueuse (Light Non Aqueous Phase Liquids (LNAPLs)). Les composés aromatiques non chlorés sont susceptibles de former une telle phase. Parmi ces substances, figure le groupe des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes).

La densité et la faible viscosité des DNAPLs facilitent leur écoulement vers le fond d'une nappe phréatique et leur donnent une forte mobilité dans l'environnement. La mauvaise mouillabilité a comme effet que les DNAPLs remplissent un volume moins important que l'eau pour un volume de pores donné. Une fois dans les pores, les liquides en phase non aqueuse restent par contre, piégés grâce à la tension superficielle (Buser et Wildi, 2002).

Parmi les DNAPLs on compte les groupes de composés suivants:

- Hydrocarbures aliphatiques chlorés (trichloréthène, tétrachloréthène, 1,1,1-trichloréthane, chloroforme, etc.)
- Hydrocarbures aromatiques chlorés (chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, etc.)
- Autres substances organiques halogénées (bromobenzène, bromoforme, etc.)
- Phtalates et substances aromatiques substituées
- PCB (polychlorobiphényles)
- Pesticides

Le comportement des DNAPLs en milieu souterrain est représenté dans la figure 4.1. Les DNAPLs migrent en profondeur par leur densité élevée et peuvent être retenus par des barrières imperméables. Des réservoirs (pools) de liquides en phase sont ainsi créés dans les cuvettes d'une décharge par exemple. Les DNAPLs sont capables de traverser des barrières imperméables (tel que les argiles) à cause de leur pression capillaire élevée ou par l'altération chimique des argiles sous l'action de substances polaires. Une fois sortis du réservoir, les DNAPLs commencent à migrer dans l'environnement, où ils «laissent des résidus (bubbles) dans des ménisques de pores» (Buser et Wildi, 2002).

Les DNAPLs sont très persistants dans l'environnement: l'altération microbienne est non négligeable en zone vadose, mais reste lente, le lessivage des réservoirs et des résidus par dissolution dans l'eau est très lent à cause de la faible solubilité et de

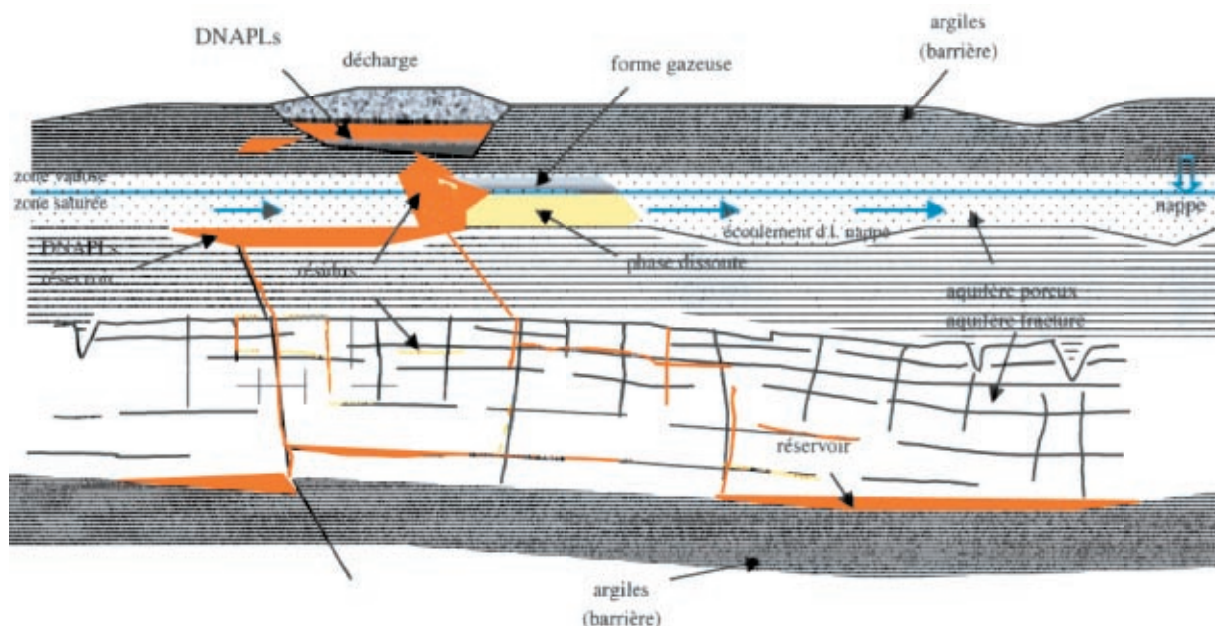


Fig. 4.1: Représentation schématique du comportement des DNAPLs en milieu souterrain; des fuites des DNAPLs (en orange) depuis une décharge par des zones perméables (zones sableuses, aquifères, fractures, karst) (Buser et Wildi, 2002)



la surface de contact souvent assez réduite. Cette séparation en phase dense isolé rend l'assainissement plus difficile et limite l'efficacité des stratégies de pompage classiques (Song et al., 2002). Les DNAPLs dans le sous-sol présentent ainsi une contamination des eaux souterraines pendant une longue période (Bloom et al., 2000; Buser et Wildi, 2002).

Diverses études montrent que des DNAPLs ont traversé latéralement l'encaissant de la décharge industrielle pour donner lieu à des lentilles sableuses polluées au sein des argiles de Bonfol. En contrepartie une pénétration verticale à travers la base de la décharge et ainsi une fuite vers les cailloutis du Sundgau sous-jacents semble peu probable, mais ne peut pas être exclue sur la base des connaissances actuelles (Buser et Wildi, 2002).

## 4.3. Hydrocarbures aliphatiques chlorés

### 4.3.1. Propriétés chimiques et physiques

Sous le terme d'hydrocarbure aliphatique chloré, sont regroupés les alcanes (hydrocarbures avec liaisons simples) et les alcènes (hydrocarbures à liaisons doubles) qui contiennent un ou plusieurs atomes de chlore. A cause de leurs propriétés physiques, ces substances sont fréquemment appelées «solvants chlorés». Ces composés sont abondamment trouvés dans les lixiviats de la DIB et ont également été identifiés dans les eaux souterraines de la région de Bonfol. Les tableaux suivants résumement les propriétés physiques et chimiques des hydrocarbures aliphatiques chlorés (HAC) retrouvés dans la DIB.

**Tableau 4.1: Propriétés chimiques des hydrocarbures aliphatiques chlorés** (Source: nom systématique, n° CAS, formule chimique et masse moléculaire d'après Lide (1995))

Nom commun	Abréviation	Nom systématique	n° CAS	Formule chimique	Masse moléculaire [g/mol]
Dichlorométhane	DCM	Méthane, dichloro-	75-09-2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93
Chloroforme		Méthane, trichloro-	67-66-3	CHCl <sub>3</sub>	119.38
Tétrachlorométhane		Méthane, tétrachloro-	56-23-5	CCl <sub>4</sub>	153.82
Chloréthane		Ethane, chloro-	75-00-3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	64.51
1,1-Dichloréthane	1,1-DCA	Ethane, 1,1-dichloro-	75-34-3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	98.96
1,2-Dichloréthane	1,2-DCA	Ethane, 1,2-dichloro-	107-06-2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	98.96
1,1,1-Trichloréthane	TCA	Ethane, 1,1,1,-trichloro-	71-55-6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	133.40
Chlorure de vinyle	VC	Ethène, chloro-	75-01-4	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	62.50
1,1-Dichloréthène	1,1-DCE	Ethène, 1,1-dichloro-	75-35-4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96.94
<i>cis</i> -Dichloréthène	<i>cis</i> -DCE	Ethène, 1,2-dichloro-, (Z)-	156-59-2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96.94
<i>trans</i> -Dichloréthène	<i>trans</i> -DCE	Ethène, 1,2-dichloro-, (E)-	156-60-5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96.94
Trichloréthène	TCE	Ethène, trichloro-	79-01-6	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	131.39
Tétrachloréthène	PCE	Ethène, tétrachloro-	127-18-4	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165.83

**Tableau 4.2: Propriétés physiques des hydrocarbures aliphatiques chlorés** (Sources: Point de fusion (P.F.), point d'ébullition (P.E.) et densité du liquide d'après Lide (1995); densité de la vapeur et solubilité dans l'eau de CambridgeSoft Corporation (2004); la pression vapeur  $P_{\text{vapeur}}$  est la moyenne de trois valeurs (CambridgeSoft Corporation, 2004; IPCS, 2004; U.S. EPA, 2004); la constante de Henry  $K_H$  est la moyenne de trois sources (Schwarzenbach et al., 1992; Sander, 1999; IPCS, 2004); coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) de IPCS (2004) et U.S. EPA (2004))

Nom commun	P.F. [°C]	P.E. [°C]	Etat à 25 °C	Densité		Solubilité [g/l]	$P_{\text{vapeur}}$ [kPa]	$K_H$ [atm/M]	$\log K_{ow}$
				Liquide	Vapeur				
Dichlorométhane	-95.1	40.0	Liquide	1.3266	2.93	13.2	46.7	2.96	1.25
Chloroforme	-63.6	61.1	Liquide	1.4832	4.1	7.93	21.2	3.71	1.97
Tétrachlorométhane	-22.9	76.7	Liquide	1.5940	5.3	0.805	12.2	24.67	2.64
Chloréthane	-138.7	12.3	Gazeux	0.8902	2.23	5.74	-	11.2	1.43
1,1-Dichloréthane	-96.9	57.4	Liquide	1.1757	3.4	5.06	30.7	5.79	1.79
1,2-Dichloréthane	-35.5	83.5	Liquide	1.2351	3.4	8.61	8.4	1.09	1.48
1,1,1-Trichloréthane	-30.4	74.0	Liquide	1.3390	4.6	1.495	13.3	18.4	2.49
Chlorure de vinyle	-153.7	-13.3	Gazeux	0.9106	2.2	1.1	340	24.2	1.36
1,1-Dichloréthène	-122.5	31.6	Liquide	1.2130	-	2.25	78.8	25.6	1.35
<i>cis</i> -Dichloréthène	-80.0	60.1	Liquide	1.2837	-	0.8	36.4	3.92	-
<i>trans</i> -Dichloréthène	-49.8	48.7	Liquide	1.2565	-	6.3	52.7	9.71	-
Trichloréthène	-84.7	87.2	Liquide	1.4642	4.53	1.1	8.4	9.78	2.42
Tétrachloréthène	-22.3	121.3	Liquide	1.6227	5.8	0.15	2.0	21.2	3.40

Le tableau 4.1 montre très bien la systématique des différents types d'alcanes (méthane et éthane) et alcènes (éthène) qui contiennent des quantités variables d'atomes de chlore à la place de l'hydrogène des hydrocarbures de base. Les hydrocarbures halogénés à deux atomes de carbone peuvent avoir plusieurs isomères. Les isomères ont la même composition chimique et ainsi la même masse moléculaire, mais leur structure chimique est différente. La figure 4.2 montre les formules structurales des HAC.

Les structures des isomères influencent également les propriétés physiques, notamment les points de fusion et d'ébullition, les solubilités et les pressions vapeur (cf. tableau 4.2.). Les propriétés physiques montrent clairement que ces substances sont très volatiles avec des pressions vapeur largement supérieures à 500 Pa. La densité des phases liquides est supérieure à celle de l'eau et ainsi ces substances peuvent vont facilement migrer vers le bas et y former une phase séparée de l'eau. Cette séparation est favorisée par la faible solubilité des HAC qui est de l'ordre du gramme par litre. La solubilité d'une substance dans l'eau dépend de sa polarité. Plus une substance est polaire, plus elle peut être dissoute dans un soluté polaire tel que l'eau. La polarité est également exprimée par le coefficient de partage entre l'octanol (apolaire) et l'eau (polaire). Plus ce  $K_{ow}$  (généralement exprimé sous forme logarithmique) est élevé, plus une substance est apolaire et moins elle est soluble dans l'eau.





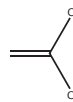
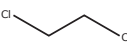
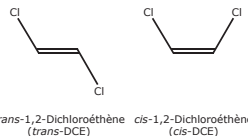
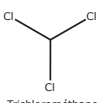
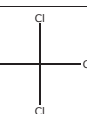
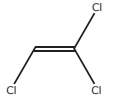
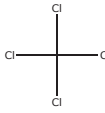
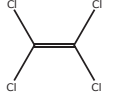
Méthanes chlorés	Ethanes chlorés	Ethènes chlorés
	 Chloroéthane	 Chlorure de vinyle (VC)
 Dichlorométhane	 1,1-Dichloroéthane	 1,1-Dichloroéthène (1,1-DCE)
	 1,2-Dichloroéthane	 trans-1,2-Dichloroéthène (trans-DCE)    cis-1,2-Dichloroéthène (cis-DCE)
 Trichlorométhane (Chloroform)	 1,1,1-Trichloroéthane	 Trichloroéthène (TCE)
 Tétrachlorométhane		 Tétrachloroéthène (PCE)

Fig. 4.2: Formules structurales des hydrocarbures aliphatiques chlorés

#### 4.3.2. Utilisations

Ces propriétés physiques particulières sont largement utilisées dans une grande variété d'applications industrielles (d'après Spectrum Laboratories Inc. (2003)):

- Dichlorométhane: solvant pour peintures (part de la consommation totale: 28%); aérosols (18%); solvant pour des extractions chimiques (11%); dégraissage de métaux (8%); industrie électronique (7%)
- Chloroforme: production du réfrigérant Chlorodifluorométhane (90%); solvant général pour graisses, huiles, cires, etc. (10%); autrefois comme anesthésique, dans des sirops contre la toux et des dentifrices
- Tétrachlorométhane: produit intermédiaire, notamment dans la production de fluorocarbones (91%); désinfectant; dégraissant
- Chloréthane: synthèse de divers produits chimiques, notamment du tétraéthyle de plomb (80%) et de l'éthyle de cellulose (15%)
- 1,1-Dichloréthane: solvant pour plastiques et cires; sprays contre les insectes; extincteurs de feu; anciennement comme anesthésique
- 1,2-Dichloréthane: production de chlorure de vinyle (97%); solvant (2%); extraction de tabac et d'épices; dans des engrais
- 1,1,1-Trichloréthane: dégraissage de métaux en phase vapeur (34%); nettoyage à sec (12%); solvant dans des adhésives (8%) et dans la production de revêtements (5%); fumigant pour des fraises; production de 1,1-dichloréthène
- Chlorure de vinyle: production de PVC (91%); réfrigérant; production de 1,1,1-trichloréthane
- 1,1-Dichloréthène: production de copolymères (plastiques), notamment avec le chlorure de vinyle
- cis-1,2-Dichloréthène: solvant pour parfums, teintures, laques, cires, résines et gommes naturelles; utilisé pour retarder la fermentation
- trans-1,2-Dichloréthène: solvant pour cires et résines; réfrigérant; manufacture de produits pharmaceutiques et de perles artificielles
- Trichloréthène: dégraissage et nettoyage à sec (89%); diluant dans des peintures et des adhésives; solvant pour peintures; fluides de correction pour les machines à écrire; anciennement comme anesthésique pour des animaux
- Tétrachloréthène: comme solvant dans le nettoyage à sec (46%) et dans l'industrie de textile (7%); nettoyage à froid et en phase vapeur; dégraissage de métaux (21%); fluides de correction pour machines à écrire; réfrigérant

Des caractéristiques exceptionnelles et un grand champ d'applications ont provoqué une grande production industrielle de ces substances à partir des années 1940 (Beneteau et al., 1999). A titre d'exemple, les Etats-Unis consommait 109'000 tonnes de TCE en 1982 (Spectrum Laboratories Inc., 2003).

#### 4.3.3. Dangérosité et réglementations

Toutes ces HAC sont, par contre, toxiques pour l'homme et provoquent des maladies graves dans l'immédiat ou par une exposition chronique. Certaines substances sont même cancérigènes et peuvent engendrer des problèmes de reproduction.

A cause de la toxicité des hydrocarbures aliphatiques chlorés et de leurs effets nocifs pour l'homme (tableau 4.3), des limites de concentration dans l'air et dans l'eau ont été fixées par différentes autorités (tableau 4.4). Il est frappant de remarquer que les seuils de détection de l'odeur sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs aux valeurs limites admises. La comparaison entre solubilité dans l'eau et concentrations limites dans l'eau révèle des écarts encore beaucoup plus marqués. La solubilité des ces substances est faible, mais reste 3 à 6 magnitudes plus grande que les concentrations limites. Les solvants chlorés deviennent ainsi très dangereux, surtout à cause de leur grande persistance, de leur forte mobilité et de leur toxicité.

**Tableau 4.3: Toxicité et effets des hydrocarbures aliphatiques chlorés pour l'homme** (Sources: les données sont prises des fiches d'information de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (U.S. EPA, 2004), sauf les effets sur l'homme pour chloréthane, 1,1,1-trichloréthane, *cis*-dichloréthène et *trans*-dichloréthène (effets acuts de Spectrum Laboratories Inc. (2003), effets chroniques de l'EPA de la Californie (Cal. EPA, 2005); les classes de cancérogénéicité de l'U.S. EPA sont les suivantes: A = reconnue, B2 = probable, C = possible, D = non cancérigène)

Nom commun	Toxicité		Effets sur l'homme		Risque de cancer	
	Inhalation	Oral	Immédiats	Chroniques	Organes atteints	Classe
Dichlorométhane	modérée	modérée	Réduction des capacités motrices, atteintes au système nerveux central et à la respiration	Dépression du système nerveux central, mal de tête, perte de mémoire	-	B2
Chloroforme	faible	modérée	Dépression du système nerveux, mal de tête, inconscience, irritation des yeux et de la peau	Foie (hépatite), système nerveux central	Reins	B2
Tétrachlorométhane	faible	faible à modérée	Atteintes aux reins et au foie, oedèmes pulmonaires	Maladies du foie et des reins	Foie	B2
Chloréthane	-	-	Irritation du système respiratoire, des yeux, des mucus et de la peau	-	-	-
1,1-Dichloréthane	faible	modérée	Brûlures de peau, arythmies cardiaques	-	-	C
1,2-Dichloréthane	modérée	modérée à élevée	Arythmies cardiaques, oedèmes pulmonaires, atteintes au système nerveux central	Foie, reins	Intestin	B2
1,1,1-Trichloréthane	-	-	Irritation du système respiratoire et des yeux	Atteintes au système nerveux centrale	-	-
Chlorure de vinyle	élevée	-	Atteintes au système nerveux central, aux reins, aux poumons et au système respiratoire	Foie, dépression du système nerveux	Foie	A
1,1-Dichloréthène	modérée	élevée	Atteintes au système nerveux central et au système respiratoire	Foie, reins, poumons, problèmes au niveau du système nerveux	-	C
<i>cis</i> -Dichloréthène	-	-	Irritation des yeux	Reins	-	-
<i>trans</i> -Dichloréthène	-	-	Dermatites, irritation des yeux et des mucus	Sang	-	-
Trichloréthène	faible	modérée	Système nerveux centrale	Problèmes nerveux, foie, reins, système immunitaire	Reins, foie, système lymphatique	A
Tétrachloréthène	faible	faible	Dépression du système nerveux, atteintes au foie, aux reins et irritation du système respiratoire	Foie, reins, arythmies cardiaques, organes de reproduction	Reins, pancréas, poumons, vessie, leucémie d'enfant	B2

**Tableau 4.4: Concentrations et doses limites pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés** (Sources: Limite de détection de l'odeur par l'humain, concentrations limites dans l'air et doses limites d'après U.S. EPA (2004); concentrations limites pour l'air et l'eau tirées de l'Agence de protection de l'environnement de la Californie (Cal. EPA, 2005); solubilité des substances dans l'eau de CambridgeSoft Corporation (2004); les valeurs de concentration limites dans l'eau, pour déterminer si un site est contaminé ou non, sont tirées de l'Ordonnance sur les sites contaminés OSites (Confédération suisse, 2000))

Nom commun	Limites de concentration dans l'air [ppm]			Limites de concentration dans l'eau [mg/l]				Doses [mg/kg/j] U.S. EPA
	Détection	U.S. EPA	Cal. EPA	Solubilité	U.S. EPA	Cal. EPA	OSites	
Dichlorométhane	250	0.86	0.12	13200	0.005	0.005	0.02	0.06
Chloroforme	85	-	0.061	7930	-	-	0.04	0.01
Tétrachlorométhane	10	-	0.0064	805	0.005	0.005	0.002	0.0007
Chloréthane	-	-	11	5740	-	-	-	-
1,1-Dichloréthane	120	0.12	-	5060	-	0.005	3	0.1
1,2-Dichloréthane	8	-	-	8610	0.005	0.0005	0.003	-
1,1,1-Trichloréthane	-	-	0.18	1495	0.2	-	2	-
Chlorure de vinyle	3000	0.039	-	1100	0.002	0.0005	0.0001	0.003
1,1-Dichloréthène	190	-	-	2250	0.007	0.006	0.03	0.009
cis-Dichloréthène	-	-	-	800	0.07	0.006	0.05	-
trans-Dichloréthène	-	-	-	6300	0.1	0.01		-
Trichloréthène	28	-	0.11	1100	0.005	-	0.07	-
Tétrachloréthène	1	-	-	150	0.005	0.005	0.04	0.01

## 4.4. Hydrocarbures aromatiques

### 4.4.1. Propriétés chimiques et physiques

Cette partie sur les hydrocarbures aromatiques regroupe toutes les substances contenant un ou plusieurs groupes aromatiques. Un groupe aromatique est formé d'un anneau de six atomes de carbone avec six atomes d'hydrogène. Chaque atome de carbone est lié à un hydrogène et à deux carbones. Pour que chaque atome de carbone possède quatre liaisons, comme l'exige les lois de la chimie, il faut une alternance de liaisons doubles et simples dans l'anneau. Ceci crée une isomérisation structurale dans le groupe aromatique, qui est communément appelé anneau du benzène. Pour représenter cette isomérisation entre les deux types de l'anneau du benzène, un cercle est généralement placé à l'intérieur du hexagone (figure 4.3).

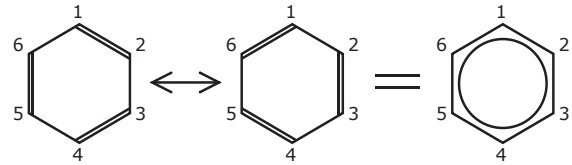


Fig. 4.3: Isomérisation structurale dans l'anneau du Benzène avec numérotation des atomes de carbone

D'autres groupes fonctionnels, tels que les amines ( $\text{NH}_2$ ), peuvent encore remplacer un atome d'hydrogène. Plusieurs anneaux du benzène peuvent se lier ensemble pour former les hydrocarbures aromatiques polycycliques, mieux connus sous l'abréviation HAP.

Le tableau 4.5 montre les propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques retrouvés dans la décharge industrielle de Bonfol.

**Tableau 4.5: Propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques** (Source: nom systématique, n° CAS, formule chimique et masse moléculaire (MM) d'après Lide (1995))

Nom commun	Nom systématique	n° CAS	Formule chimique	MM [g/mol]
Benzène	Benzène	71-43-2	$\text{C}_6\text{H}_6$	78.11
Toluène	Benzène, méthyl-	108-88-3	$\text{C}_7\text{H}_8$	92.14
Ethylbenzène	Benzène, éthyl-	100-41-4	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106.17
<i>o</i> -Xylène	Benzène, 1,2-diméthyl-	95-47-6	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106.17
<i>m</i> -Xylène	Benzène, 1,3-diméthyl-	108-38-3	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106.17
<i>p</i> -Xylène	Benzène, 1,4-diméthyl-	106-42-3	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106.17
Chlorobenzène	Benzène, chloro-	108-90-7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112.56
<i>o</i> -Dichlorobenzène	Benzène, 1,2-dichloro-	95-50-1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	147.00
<i>m</i> -Dichlorobenzène	Benzène, 1,3-dichloro-	541-73-1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	147.00
<i>p</i> -Dichlorobenzène	Benzène, 1,4-dichloro-	106-46-7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	147.00
Aniline	Benzénamine	62-53-3	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93.13
Naphtalène	Naphtalène	91-20-3	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	128.17

Les atomes d'hydrogènes peuvent être remplacés par d'autres groupes fonctionnels. Si un ou plusieurs hydrogènes est remplacé par des hydrocarbures aliphatiques, tels que des groupes de méthyle ( $\text{CH}_3$ ) ou d'éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), les substances du groupe des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) seront produites. Si ces mêmes atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical de chlore (Cl), le groupe des chlorobenzènes est obtenu.

Les formules structurales de ces hydrocarbures aromatiques sont présentées dans la figure 4.4. Les xylènes et les dichlorobenzènes ont une isomérisie structurale suivant la position des groupes fonctionnels (numérotation des atomes de carbone d'après la figure 4.3). Les trois agencements possibles de deux groupes fonctionnels mènent aux préfixes *ortho-* ou *o-* pour 1,2-, *méta-* ou *m-* pour 1,3- et *para-* ou *p* pour des groupes fonctionnels sur les carbones 1 et 4.

Les propriétés physiques (tableau 4.6) varient fortement entre les différents isomères. Ainsi, le *p*-dichlorobenzène est un solide à 25 °C, tandis que les deux autres isomères sont liquides. Les différents isomères n'ont pas les mêmes abondances naturelles. Ainsi, le xylène existant sur le marché contient environ 40 à 65% de *m*-xylène et jusqu'à 20% de *o*- et *p*-xylène et éthylbenzène (U.S. EPA, 2004). Les points d'ébullition augmentent avec le nombre de groupes fonctionnels ajoutés. *Ortho*-xylène et *o*-dichlorobenzène ont un point de fusion légèrement supérieur aux deux autres isomères respectifs. Les densités des liquides montrent de fortes différences entre les BTEX et les chlorobenzènes. Tandis que les BTEX sont plus légers que l'eau, les chlorobenzènes, par contre, sont plus lourds. Les BTEX formeront, donc, plutôt une phase liquide non-aqueuse légère (LNAPL). Les chlorobenzènes se trouveront de préférence sous forme de DNAPL avec les autres substances chlorés, tels que les HAC. Les BTEX et le chlorobenzène sont, en plus, très volatiles avec des pressions vapeur supérieures à 0.5 kPa. A l'exception de l'aniline, les coefficients de partage entre l'octanol et l'eau sont très élevés et indiquent que les hydrocarbures aromatiques sont relativement apolaires.

#### 4.4.2. Utilisations

Le champ des applications pour les hydrocarbures aromatiques est très large. Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes sont notamment utilisés comme additifs dans l'essence pour automobiles et pour avions. Spectrum Laboratories Inc. (2003) donne une liste des utilisations industrielles:

- Benzène: produit de base pour la plupart des synthèses chimiques impliquant un groupe aromatique (éthylbenzène et styrène (55%), phénols (21%), aniline (5%), chlorobenzènes, etc.); additif dans des encres; diluant de peintures; solvant pour cires, résines et huiles; dans la production de pneus; traitement du cuir artificiel
- Toluène: production de benzène

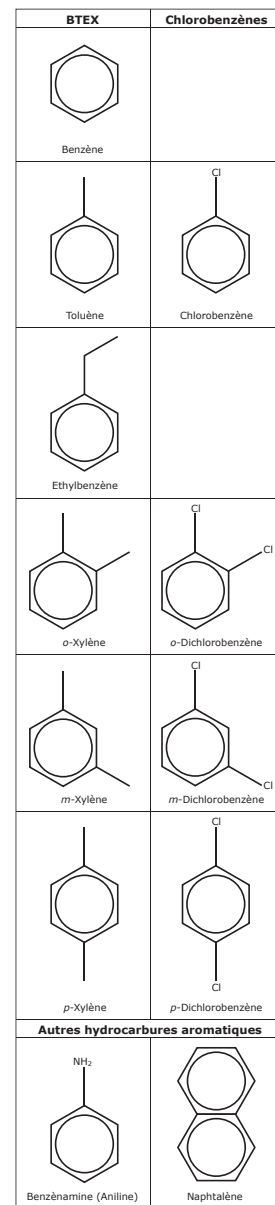


Fig. 4.4: Formules structurales des hydrocarbures aromatiques

**Tableau 4.6: Propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques** (Sources: Point de fusion (P.F.), point d'ébullition (P.E.) et densité du liquide d'après Lide (1995); densité de la vapeur et solubilité dans l'eau de CambridgeSoft Corporation (2004); la pression vapeur  $P_{\text{vapeur}}$  est la moyenne de trois valeurs (CambridgeSoft Corporation, 2004; IPCS, 2004; U.S. EPA, 2004); la constante de Henry  $K_H$  est la moyenne de trois sources (Schwarzenbach et al., 1992; Sander, 1999; IPCS, 2004); coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{OW}$ ) de IPCS (2004) et U.S. EPA (2004))

Nom commun	P.F. [°C]	P.E. [°C]	Etat à 25 °C	Densité		Solubilité [g/l]	$P_{\text{vapeur}}$ [kPa]	$K_H$ [atm/M]	$\log K_{OW}$
				Liquide	Vapeur				
Benzène	5.5	80.0	Liquide	0.8765	2.77	1.8	12.9	5.41	2.13
Toluène	-94.9	110.6	Liquide	0.8669	3.14	0.526	3.52	6.37	2.69
Éthylbenzène	-94.9	136.1	Liquide	0.8670	-	0.206	1.26	7.94	3.13
<i>o</i> -Xylène	-25.2	144.5	Liquide	0.8802	3.66	0.142	0.75	4.62	3.20
<i>m</i> -Xylène	-47.8	139.1	Liquide	0.8642	3.66	0.146	0.93	6.25	3.20
<i>p</i> -Xylène	13.2	138.3	Liquide	0.8611	3.66	0.185	0.97	5.96	3.20
Chlorobenzène	-45.2	131.7	Liquide	1.1058	3.9	0.497	1.3	3.59	2.84
<i>o</i> -Dichlorobenzène	-16.7	180.0	Liquide	1.3059	5.1	0.08396	0.18	1.93	3.38
<i>m</i> -Dichlorobenzène	-24.8	173.0	Liquide	1.2884	-	0.125	0.27	3.28	3.48
<i>p</i> -Dichlorobenzène	52.7	174.0	Solide	1.2475	5.07	0.0813	0.13	2.07	3.52
Aniline	-6.0	184.1	Liquide	1.0217	3.22	35	0.08	302	0.90
Naphtalène	80.2	217.9	Solide	1.0253	4.42	0.0317	0.010	0.46	3.29

- (46%); solvant dans des peintures, laques, gommages et résines (8%); produit de base pour des explosifs (p.ex. trinitrotoluène, TNT); production de cuir artificiel; diluant d'encre pour la photogravure; dans des colles pour plastiques; composant de l'asphalte
- Ethylbenzène: produit intermédiaire de la production de styrène (99%); constituant de l'asphalte; production de caoutchouc synthétique
  - Xylènes: synthèse d'acide phtalique qui est utilisé dans la production de résines et fibres de polyester; diluant de peintures et de colorants; production d'insecticides
  - Chlorobenzène: intermédiaire dans la production de nitrochlorobenzènes (40%) et de phénols (20%); insecticides et pesticides; nettoyage et dégraissage (27%); anciennement dans la synthèse du pesticide DDT
  - *o*-dichlorobenzène: solvant pour résines, cires, goudrons et huiles; synthèse d'herbicides et insecticides (p.ex. contre les termites et les botrychies); dégraissage de métaux, cuirs et laines; désodorisant de poubelles et d'eaux usées
  - *m*-dichlorobenzène: engrais et insecticide; synthèse de chlorophénols et de polymères
  - *p*-dichlorobenzène: désodorisant de poubelles et de toilettes; produits anti-mites (34%);

synthèse de polymères et de trichlorobenzènes; comme fumigant contre les moisissures

- Aniline: composé intermédiaire dans l'industrie de colorants, la fabrication de caoutchouc, dans l'agriculture et la synthèse de polymères
- Naphtalène: produit intermédiaire pour la production de l'anhydride phtalique (60%) et pour d'autres synthèses (15%); ingrédient dans des boules anti-mites; désodorisants de toilettes; préservation du bois; vermifuge

Ces vastes domaines d'application entraînent également une forte production de ces substances. En 1987, les Etats-Unis ont consommé par exemple 6.3 milliards de litres de benzène (sans compter le volume ajouté à l'essence).

#### 4.4.3. Dangers et réglementations

Comme les hydrocarbures aliphatiques chlorés, la plupart des substances aromatiques présente une toxicité pour l'homme avec des effets néfastes lors d'une exposition chronique à ces substances. Certaines d'entre elles qui sont pourtant répandues et fréquemment utilisées sont cancérigènes et peuvent créer des malformations ou des retardements dans le développement des fœtus (tableau 4.7).

**Tableau 4.7: Toxicité et effets des hydrocarbures aromatiques pour l'homme** (Sources: Les données sont prises des fiches d'information de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (U.S. EPA, 2004), sauf les effets immédiats pour *o*- et *m*-Dichlorobenzène (d'après Spectrum Laboratories Inc. (2003)); les classes de cancérogénicité de l'U.S. EPA sont les suivantes: A = reconnue, B2 = probable, C = possible, D = non cancérigène)

Nom commun	Toxicité		Effets sur l'homme		Risque de cancer	
	Inhalation	Oral	Immédiats	Chroniques	Organes	Classe
Benzène	faible	modérée	Irritation de la gorge, de la peau et des yeux	Sang et système immunitaire, organes de reproduction	Leucémie	A
Toluène	faible	faible	Disfonctionnements du système nerveux central	Dépressions du système nerveux central, avortements spontanés, retards dans le développement de fœtus	-	D
Ethylbenzène	modérée	modérée	Dépression du système nerveux et irritation du système respiratoire	Sang, foie	-	D
Xylènes	faible à modérée	modérée	Irritation du système respiratoire et des yeux, nausée	Neurologiques, avortements spontanés, malformations de fœtus	-	D
Chlorobenzène	faible	modérée	Spasmes, inconscience	Atteintes au système nerveux central, cyanose, spasmes musculaires, foie	-	D
<i>o</i> -Dichlorobenzène	-	-	Irritation des yeux, du nez et de la gorge	-	-	-
<i>m</i> -Dichlorobenzène	-	-	Irritation des yeux, du nez et de la gorge	-	-	-
<i>p</i> -Dichlorobenzène	-	modérée	Irritation de la gorge, de la peau et des yeux	Foie, peau, problèmes du système nerveux central	-	C
Aniline	très élevée	très élevée	Irritation du système respiratoire et des poumons	Cyanose, système respiratoire	Vessie	B2
Naphtalène	modérée à élevée	modérée à élevée	Anémies hémolytiques, foie	Anémies enfants, hémorragies rétinales, système respiratoire	-	C

**Tableau 4.8: Concentrations et doses limites pour les hydrocarbures aromatiques** (Sources: Limite de détection de l'odeur par l'humain, concentrations limites dans l'air et doses limites d'après U.S. EPA (2004); concentrations limites dans l'air et dans l'eau tirés de l'agence de protection de l'environnement de la Californie (Cal. EPA, 2005); solubilité des substances dans l'eau de CambridgeSoft Corporation (2004); les valeurs de concentration limites dans l'eau, pour déterminer si un site est contaminé ou non, sont tirées de l'Ordonnance sur les sites contaminés OSites (Confédération suisse, 2000))

Nom commun	Limites de concentration dans l'air [ppm]			Limites de concentration dans l'eau [mg/l]				Doses [mg/kg/j]
	Détection	U.S. EPA	Cal. EPA	Solubilité	U.S. EPA	Cal. EPA	OSites	U.S. EPA
Benzène	1.5	-	0.019	1800	0.005	0.001	0.01	-
Toluène	2.9	0.11	0.080	526	1	0.15	7	0.2
Ethylbenzène	2.3	0.23	0.46	206	0.7	0.7	3	0.1
Xylènes	1.1	-	0.16	~ 150	10	1.75	10	2
Chlorobenzène	1.7	0.0043	0.22	497	0.1	0.07	0.7	0.02
<i>o</i> -Dichlorobenzène	-	-	-	84.0	0.6	0.6	3	-
<i>m</i> -Dichlorobenzène	-	-	-	125	-	-	3	-
<i>p</i> -Dichlorobenzène	0.18	0.13	0.13	81.3	0.075	0.005	0.01	-
Aniline	1.1	0.0003	-	35000	-	-	0.05	-
Naphtalène	0.084	0.0006	0.00172	31.7	-	-	1	0.02

Compte tenu des effets nocifs que ces substances peuvent avoir sur le corps humain, des limitations sur leur concentration dans l'air et dans l'eau ont été proposées par les différentes autorités. Quelques valeurs limites sont présentés dans le tableau 4.8.

Pour la plupart des hydrocarbures aromatiques, le seuil de détection du nez humain est nettement supérieur aux limites de concentration dans l'air. Ces composés peuvent donc engendrer des effets graves, même s'ils ne sont pas repérés par le nez. Comme pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés, les solubilités des substances aromatiques sont plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux limites de concentration dans l'eau. Un grand potentiel de pollution pour l'environnement en résulte.

**Tableau 4.9: Propriétés chimiques des divers COV** (Source: nom systématique, n° CAS, formule chimique et masse moléculaire (MM) d'après Lide (1995))

Nom commun	Nom systématique	n° CAS	Formule chimique	MM [g/mol]
Diméthyléther	Méthane, oxybis-	115-10-6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07
Diisopropyléther	Propane, 2,2'-oxybis-	108-20-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.18
Ethanol	Ethanol	64-17-5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07
Isopropyl alcool	2-Propanol	67-63-0	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.10
sec-Butyl alcool	2-Butanol	78-92-2	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12
Pentanol	Pentanol	71-41-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.15
Acétone	2-Propanone	67-64-1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08
Méthyl éthyl cétone	2-Butanone	78-93-3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11
Méthyl isobutyl cétone	2-Pentanone, 4-méthyl-	108-10-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.16
Propylène	1-Propène	115-07-1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08
Tétrahydrofurane	Furan, tétrahydro-	109-99-9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11
Cyclohexane	Cyclohexane	110-82-7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16
Fréon 21	Méthane, dichlorofluoro-	75-43-4	CHCl <sub>2</sub> F	102.92
Fréon 12	Méthane, dichlorodifluoro-	75-71-8	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	120.91
Diméthylsulfide	Méthane, thiobis	75-18-3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	62.14
Diméthyldisulfide	Disulfide, diméthyl-	624-92-0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	94.20

## 4.5. Autres COV

### 4.5.1. Propriétés chimiques et physiques

Une multitude d'autres substances sont encore retrouvés dans les eaux de lixiviation de la décharge industrielle de Bonfol. Des éthers, des alcools, des cétones, des furanes, des chlorofluorocarbones et des substances organiques soufrés ont notamment été identifiés.

La figure 4.5 montre les formules structurales des différentes substances décrites. Les éthers sont caractérisés par un atome d'oxygène au sein de la chaîne de carbone, les alcools possèdent un radical OH<sup>-</sup> au bout de la chaîne organique. Les cétones présentent une double liaison entre un atome d'oxygène et un carbone à l'intérieur de la chaîne.

Les furanes sont formés des cycles de plusieurs carbones et d'un oxygène. Les chlorofluorocarbones (CFC) sont des alcanes (méthane, éthane, etc.), dont les atomes d'hydrogène ont partiellement ou totalement été remplacés par du chlore et du fluor. Les substances organiques soufrées ressemblent aux éthers, mais avec du soufre à la place de l'oxygène. Certains de ces composés ont la même composition chimique, mais leur structure différente modifie les propriétés physiques des substances, notamment les points de fusion et d'ébullition.


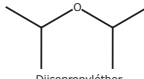


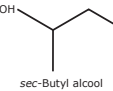
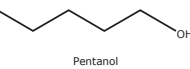

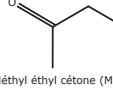
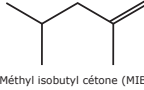



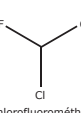
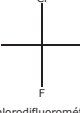


	2 carbones	3 carbones	4 carbones	5 carbones	6 carbones
Ethers	 Diméthyléther				 Diisopropyléther
Alcools	 Ethanol	 Isopropyl alcool	 sec-Butyl alcool	 Pentanol	
Cétones		 Acétone	 Méthyl éthyl cétone (MEK)		 Méthyl isobutyl cétone (MIBK)
Divers		 Propylène		 Tétrahydrofurane	 Cyclohexane
	Chlorofluorocarbures		Composés organiques contenant du soufre		
Substances diverses	 Dichlorofluorométhane (Fréon 21)	 Dichlorodifluorométhane (Fréon 12)	 Diméthylsulfide	 Diméthyldisulfide	

Fig. 4.5: Formules structurales des différentes composés organiques volatiles

La plupart des substances dans les tableaux 4.9 et 4.10 sont moins denses que l'eau. Leur solubilité est relativement élevée et certains composés sont totalement miscibles à l'eau. Beaucoup de ces substances possèdent des pressions vapeurs supérieures à 500 Pa et peuvent donc être considérées comme volatiles. Les coefficients de partage entre octanol et eau indiquent que ces composés sont plus polaires que les hydrocarbures aliphatiques chlorés ou les hydrocarbures aromatiques. Cette polarité élevée concorde avec la bonne solubilité respectivement miscibilité de ces composés dans l'eau.

#### 4.5.2. Utilisations

Comme pour la plupart des autres substances organiques, les applications industrielles, énumérées dans Spectrum Laboratories Inc. (2003), sont très nombreuses:

- Ethanol synthétique: substance intermédiaire pour des acétates, acrylates, etc. (30%); produits de beauté (20%); solvant industriel (15%); nettoyants et détergents (12%); vinaigre (10%); encre d'imprimante
- Ethanol de fermentation: dans l'essence (90%); boissons alcoolisées (8%)
- Isopropyl alcool: solvant pour des surfaces (18%); solvant pour l'extraction d'alcoïdes (14%); produits pharmaceutiques et comme antiseptique (14%); produits de ménage et soins corporels (14%); production d'acétone (10%)
- Acétone: fabrication de méthacrylates (34%); solvant de graisses, huiles, résines, plastiques, laques, gommages, etc. (15%); production de méthyl isobutyl cétone (10%); solvant pour adhésifs et encres d'imprimante; dissolvant de vernis à ongle
- Méthyl éthyl cétone: comme solvant pour des surfaces vernis, polis, en vinyl ou en nitrocel-

**Tableau 4.10: Propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques** (Sources: Point de fusion (P.F.), point d'ébullition (P.E.) et densité du liquide d'après Lide (1995); densité de la vapeur et solubilité dans l'eau de CambridgeSoft Corporation (2004) et de IPCS (2004); la pression vapeur  $P_{\text{vapeur}}$  est la moyenne de trois valeurs (CambridgeSoft Corporation, 2004; IPCS, 2004; U.S. EPA, 2004); la constante de Henry  $K_H$  est la moyenne de trois sources (Schwarzenbach et al., 1992; Sander, 1999; IPCS, 2004); coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) de IPCS (2004) et U.S. EPA (2004))

Nom commun	P.F. [°C]	P.E. [°C]	Etat à 25 °C	Densité		Solubilité [g/l]	$P_{\text{vapeur}}$ [kPa]	$K_H$ [atm/M]	$\log K_{ow}$
				Liquide	Vapeur				
Diméthyléther	-141.5	-24.8	Gazeux	-	1.62	-	-	1.00	-
Diisopropyléther	-86.8	68.5	Liquide	0.7241	3.5	2.0	15.9	2.04	-
Ethanol	-114.1	78.2	Liquide	0.7893	1.6	miscible	7.87	0.0048	-
Isopropyl alcool	-89.5	82.3	Liquide	0.7855	2.07	miscible	4.4	0.0080	0.14
sec-Butyl alcool	-114.7	99.5	Liquide	0.8063	-	150	1.67	0.010	0.61
Pentanol	-78.9	137.9	Liquide	0.8144	3	30	0.27	0.15	-
Acétone	-94.8	56.0	Liquide	0.7899	2	miscible	27.5	0.033	-0.24
Méthyl éthyl cétone	-86.6	79.5	Liquide	0.8054	2.5	275	10.4	0.056	0.261
Méthyl isobutyl cétone	-84.0	116.5	Liquide	0.7978	3.45	19	2.0	-	1.09
Propylène	-185.2	-47.6	Gazeux	0.5050	1.48	-	-	208	-
Tétrahydrofurane	-108.3	65.0	Liquide	0.8892	2.49	300	21.62	16.9	-
Cyclohexane	66.0	80.7	Liquide	0.7785	2.9	-	12.7	196	-
Fréon 21	-135.0	8.9	Gazeux	1.4050	-	-	-	5.3	-
Fréon 12	-158.0	-29.8	Gazeux	-	4.2	0.28	-	399	-
Diméthylsulfide	-98.3	37.3	Liquide	0.8483	-	insoluble	-	1.94	-
Diméthyldisulfide	-85.0	109.8	Liquide	1.0625	-	-	-	1.11	-



**Tableau 4.11: Toxicité et effets des différents COV pour l'homme** (Sources: Les données pour le méthyl isobutyl cétone sont prises des fiches d'information de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (U.S. EPA, 2004); les effets immédiats pour les autres substances sont tirés de Spectrum Laboratories Inc. (2003); les classes de cancérogénicité de l'U.S. EPA sont les suivantes: A = reconnue, B2 = probable, C = possible, D = non cancérogène)

Nom commun	Toxicité		Effets sur l'homme		Risque de cancer	
	Inhalation	Oral	Immédiats	Chroniques	Organes	Classe
Isopropyl alcool	-	-	Légère irritation des yeux, du nez et de la gorge	-	-	-
Acétone	-	-	Irritation des yeux, du nez et de la gorge	-	-	-
Méthyl isobutyl cétone	faible	modérée	Irritation des yeux et des mucus	Grossissement de la foie	-	D
Tétrahydrofurane	-	-	Irritation des yeux et des mucus	-	-	-
Cyclohexane	-	-	Légère irritation de la peau	-	-	-

lulose (50%); solvant dans la production d'adhésifs (13%) et de bandes magnétiques (8%); encres pour imprimantes (5%)

- Méthyl isobutyl cétone: fabrication de laques de nitrocellulose (25%); autres laques, encres, vernis, etc. (30%); solvant d'extraction (10%); extraction de métaux rares (5%); additif pour arômes synthétiques (fruits, rhum, fromage)
- Tétrahydrofurane: solvant pour résines, graisses, huiles et plastiques (40%); intermédiaire pour diverses substances chimiques (40%); traitement de surfaces; fabrication de films alimentaires
- Cyclohexane: fabrication d'acide adipique pour la synthèse de nylon (60%); solvant pour laques et résines; enlèvement de vernis et de peintures; extraction d'huiles essentielles; fabrication de benzène
- Fréon 12: agent de refroidissement (43%); création de mousses (20%); précurseur de polymères (13%); solvant et nettoyage (12%); autrefois comme agent de propulsion d'aérosols

#### 4.5.3. Dangereusité et réglementations

Les données sur la toxicité de ces composés organiques volatils sont assez rares (tableau 4.11). Il est donc probable qu'ils ne soient pas du tout ou que très peu dangereux pour l'environnement et l'homme. Mais, beaucoup de limites ne sont pas encore établies et font sujet d'intenses recherches.

De la même façon, il n'y a pas de réglementations sur les concentrations limites dans l'air et dans l'eau. Le méthyl isobutyl cétone en fait l'exception. L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis prescrit une concentration limite de 0.08 mg/m<sup>3</sup> (0.02 ppm) dans l'air et une dose limite de 0.08 mg/kg/j (U.S. EPA, 2004).



## 5. MÉTHODES

### 5.1. Échantillonnage

#### 5.1.1. Principes

L'échantillonnage des composés volatiles dissous dans l'eau est très délicat à cause de la volatilité élevée de ces substances. Des précautions sont nécessaires pour éviter la contamination des bouteilles par des COV ou que les substances volatiles s'échappent de l'échantillon. Ces mesures sont primordiales pour obtenir de bonnes analyses. L'amélioration de la technique d'échantillonnage a d'ailleurs été un souci principal durant ce travail de diplôme.

Le réseau de surveillance de la décharge industrielle de Bonfol est composé de beaucoup de forages qui sont tous équipés d'une pompe. Pour les prises d'échantillons, le générateur à essence qui alimente la pompe est placé de telle façon que le vent éloigne les gaz d'échappement pour ne pas contaminer l'eau (figure 5.1). Pour les mêmes raisons, les bouteilles sont gardées à l'abri de toute contamination par des COV avant la prise de l'échantillon (U.S. EPA, 2001). Ceci implique également que les sites sont échantillonnés par ordre croissant de contamination (MPCA, 2001).

Les forages sont purgés (figure 5.2) pendant 20 à 40 minutes, afin d'échantillonner de l'eau fraîche et non stagnante. Ceci est nécessaire pour obtenir des valeurs représentatives de l'aquifère. Cette condition semble être remplie en purgeant environ trois fois le volume contenue dans le forage (Kelley et al., 1997; Beneteau et al., 1999; Hunkeler et al., 1999).



Fig. 5.1: Forage SG36 au sud-est de la décharge, la génératrice à essence est éloigné du forage pour ne pas contaminer l'eau par les gaz d'échappement

Deux échantillons ont été pris à chaque endroit. Un pour l'analyse des composés organiques volatiles par chromatographie gazeuse, l'autre pour les analyses du DIC et des isotopes stables de l'eau. Chaque récipient a été rincé trois fois avant d'être rempli complètement et fermé rapidement (Kelley et al., 1997). Pour la préservation des substances volatiles dans l'eau, il est essentiel qu'aucune bulle d'air ne persiste dans le flacon, sinon les COV s'évaporent (U.S. EPA, 2001). Différents types de bouteilles ont été testées durant les trois campagnes d'échantillonnage.

Les échantillons sont ensuite gardés dans un frigidaire à 4 °C avant de procéder aux analyses (Beneteau et al., 1999; U.S. EPA, 2001; Song et al., 2002). Pour éviter les effets négatifs de la dégradation des COV, l'analyse doit être faite rapidement après la prise de l'échantillon.

#### 5.1.2. Campagnes d'échantillonnage

##### 31 octobre 2003

Un premier échantillonnage a été effectué le 31 octobre 2003 à 8 différents endroits de la DIB: La fontaine à Pfetterhouse Q32 et la source Ledermann Q34 à Beurnevésin, les forages SG19b et SG50 dans les cailloutis du Sundgau, les puits AG23 et AG51 dans les argiles de Bonfol, les eaux de lixiviation de la DIB récoltées dans la chambre principale (CP) et les eaux à la sortie du filtre fin (FF) dans la station d'épuration (figure 5.3).



Fig. 5.2: Purgage du forage SG47 au nord-ouest de la DIB à l'aide de la pompe électrique du forage et d'un tuyau en acier

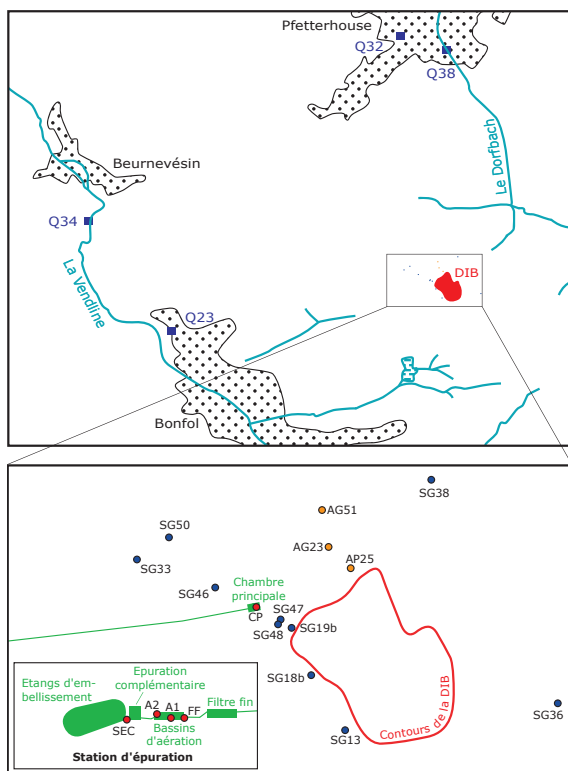


Fig. 5.3: Sites échantillonnés durant les trois campagnes de terrain en octobre 2003, avril et octobre 2004

Le but de cette campagne était de développer, tester et améliorer la méthode d'analyse par chromatographie gazeuse (GC) et d'obtenir les premières valeurs des isotopes stables de l'eau. Une bouteille de 125 ml en verre pour la chromatographie et une bouteille en plastique de 250 ml pour les isotopes stables dans l'eau ont été utilisées. La bouteille en verre était fermée avec un septum en caoutchouc et un capuchon métallique à l'aide d'une pince spéciale. La bouteille en plastique se fermait avec un bouchon à vis également en plastique.

Aucune préservation du DIC par du chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ) n'a été faite, car il n'était pas prévu de faire des analyses de DIC. Dans beaucoup de publications une acidification à  $\text{pH} < 2$  par de l' $\text{HCl}$  (Kelley et al., 1997; U.S. EPA, 2001; Song et al., 2002) ou du  $\text{NaHN}_3$  (Hunkeler et al., 1999) est faite pour conserver les COV de la dégradation. Une telle acidification, risquerait de diminuer la solubilité de certaines substances volatiles qui, alors, s'évaporerait, pourrait plutôt avoir l'effet inverse (Vennemann, 2004, communication personnelle). Vu que les échantillons étaient analysés dans les jours qui suivent l'échantillonnage, la dégradation n'est que faible et une préservation n'est donc guère utile.

### 7 avril 2004

Une deuxième série de 19 échantillons a été prise le 7 avril 2004. Quatre sources régionales (Q23, Q32, Q34 et Q38), huit forages dans les cailloutis du Sundgau (SG18b, SG19b, SG33, SG38, SG46, SG47, SG48 et SG50), deux forages dans les argiles de Bonfol (AG23 et AP51), les eaux de lixiviation dans la Chambre principale (CP) et quatre points dans la STEP (Sortie du Filtre fin (FF), bassin d'aération 1 (A1), bassin d'aération (A2) et la sortie de l'épuration complémentaire (SEC)) ont été échantillonnés (figure 5.3).

Cette fois-ci, une bouteille en verre de seulement 40 ml, avec la même fermeture que précédemment, a été utilisée pour les COV. Pour les isotopes stables et le DIC des bouteilles en verre ambré de 125 ml avec un bouchon à vis et un septum en caoutchouc ont été sélectionnées pour leur meilleure qualité de préservation du DIC. Pour éliminer toute action biologique et ainsi conserver le DIC dans l'eau, quelques gouttes de  $\text{HgCl}_2$  ont été ajoutées dans la bouteille (figure 5.4). Les échantillons pour l'analyse des COV n'ont, de nouveau, pas été acidifiés.

### 20 octobre 2004

Lors de la troisième prise d'échantillons, le 20 octobre 2004, les eaux de 20 sites autour de la décharge et dans la STEP ont été récoltées. Les sites suivants ont été échantillonnés (figure 5.3):

- Q23, Q32, Q34 et Q38 des sources régionales
- SG13, SG18b, SG19b, SG33, SG36, SG38, SG46, SG47, SG48 et SG50 dans l'aquifère des cailloutis du Sundgau
- le puits AG23 dans les argiles de Bonfol
- la Chambre principale (CP) et les sites dans la STEP (FF, A1, A2, SEC)

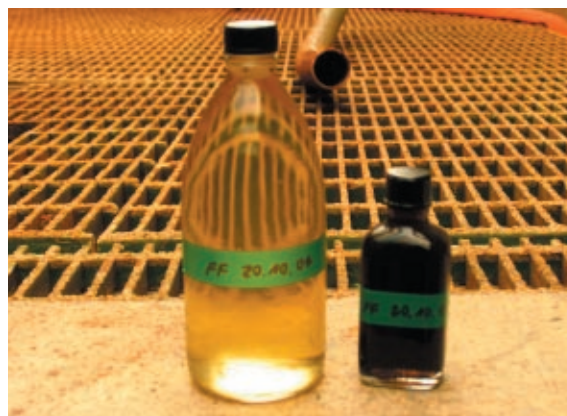


Fig. 5.4: Les deux échantillons de la sortie du Filtre fin (FF): à gauche sans préservation, à droite avec du  $\text{HgCl}_2$  pour tuer la matière organique qui précipite

Cette fois-ci une bouteille de 500 ml, en verre, avec une fermeture à vis, a été utilisée pour les échantillons destinés aux analyses des COV. Pour empêcher l'évaporation des substances volatiles, un septum en PFTE (téflon) et silicone fut choisi ainsi que le conseille plusieurs publications (Beneteau et al., 1999; Hunkeler et al., 1999; Slater et al., 1999; Sherwood Lollar et al., 2001; U.S. EPA, 2001). Pour le DIC et les isotopes stables dans l'eau, les mêmes récipients et la même technique de préservation que la fois précédente ont été utilisées.

## 5.2. Méthodes analytiques

### 5.2.1. Mesures de l'eau sur le terrain

Pour bien caractériser l'aquifère, les paramètres physico-chimiques de l'eau ont été mesurés sur le terrain à partir de la deuxième campagne d'échantillonnage. L'appareil "Horiba Water Quality Monitor" est composé d'une sonde multiple (U-22) relié à un appareil d'affichage et d'enregistrement (figure 5.5).

La veille de l'échantillonnage l'appareil a été calibré à l'aide d'une solution standard à pH 4.00 (à 20.0 °C). Une deuxième solution standard à pH 9.22 (à 20°C) permet la vérification de la calibration. La calibration de la conductivité électrique de l'eau ne fonctionnait pas pour une raison inconnue. Cependant des valeurs raisonnables ont été obtenues dans l'air sec (0.0 mS/m) et dans de l'eau distillée (4.1 mS/m). La conductivité mesurée sur le terrain devrait, par contre, différer de la vraie conductivité de l'eau. Cependant les variations de la conductivité restent significatives et interprétables. Les paramètres suivants ont été mesurés dans l'eau pompée juste avant la prise d'échantillon: pH, température, conductivité, quantité d'oxygène dissous et la quantité de solides dissous.

Le pH mesure la quantité d'ions  $H^+$  et ainsi l'acidité de l'eau. Cette acidité est tamponnée par la dissolution du  $CO_2$  et des calcaires. Le pH influencera la composition isotopique du carbone inorganique dissous (DIC). Une baisse du pH implique une dissolution accrue de  $CO_2$ , une augmentation indique par contre une augmentation de la dissolution de la calcite.

La température de l'eau modifie les différents équilibres chimiques. Ainsi, le pH et surtout la conductivité, qui exprime la capacité de l'eau de faire passer l'électricité, varient avec la température. Elle est principalement influencée par la quantité de ions présents dans l'eau. Par conséquent, une pollution se manifeste souvent par une hausse de la conductivité. Puisque celle-ci varie fortement avec la température, elle est directement recalculée pour la température standard (25 °C) par le "Horiba Water Quality Monitor". Température, pH et conductivité sont les paramètres utilisés pour déterminer, si c'est de l'eau fraîche de l'aquifère ou plutôt de l'eau stagnante du puits qui est pompée (U.S. EPA, 1998). Quand les différents paramètres mesurés sont stables, l'eau est représentative de l'aquifère.



Fig. 5.5: Mesure des paramètres physico-chimiques de l'eau de la source Ledermann (Q34) à l'aide du "Horiba Water Quality Monitor"

La quantité de solides dissous (TDS = Total Dissolved Solids) donne, comme la conductivité, des informations sur la quantité d'ions dans l'eau. L'appareil calcule le TDS à partir de la conductivité électrique. Un facteur variable entre 0.60 et 0.65 permet de convertir la conductivité en quantité de solides dissous. La concentration d'oxygène dissous (Dissolved Oxygen, DO) exprime l'oxygénation de l'aquifère et permet de déterminer si l'aquifère est bien oxygéné ou anoxique. Un aquifère est anoxique, si la quantité d'oxygène dissous est inférieur à 1 mg/l (U.S. EPA, 1998). Le DO permet également d'évaluer si la biodégradation anoxique (déshalogénéation réductrice) des solvants chlorés peut avoir lieu. Si le DO est supérieur à 0.5 mg/l, la biodégradation anoxique est improbable parce que les bactéries anaérobies impliquées ne peuvent pas survivre (U.S. EPA, 1998).

Pour évaluer la quantité d'eau pompée avant la prise de l'échantillon, la durée et le débit du pompage ont été mesurés à l'aide d'une montre et d'un saut gradué. Plusieurs fois durant le pompage, le débit a été mesuré. Connaissant l'heure de cette mesure, le volume pompé peut être facilement calculé. En assumant que la moyenne de deux débits soit représentative pour l'intervalle de temps entre les deux mesures, le volume pompé durant cet intervalle correspond au produit du débit moyen  $Q^*$  multiplié par la durée de l'intervalle de temps  $\Delta t$ :

$$V = \sum Q_i^* \cdot \Delta t_i = \sum (Q_i + Q_{i+1})/2 \cdot (t_{i+1} - t_i)$$

Le volume pompé doit être supérieur à trois fois le volume d'eau dans le forage. Le débit moyen sur tout le pompage est obtenu par la division du volume pompé  $V$  par la durée totale du pompage.

### 5.2.2. Isotopes stables de l'eau

#### $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau

Pour déterminer la composition isotopique de l'oxygène contenu dans un échantillon d'eau, on équilibre l'échantillon avec du  $\text{CO}_2$  gazeux qu'on analyse ensuite dans la Gas Bench II de Finnigan et le spectromètre de masse ThermoFinnigan Delta Plus XL. Pour cela un aliquote de 0.7 ml d'eau est mise dans une fiole (Labco Exetainer) fermée avec un bouchon (Gas Bench caps). Jusqu'à 96 échantillons sont placés dans le bloc d'un autosampler gardé à une température d'environ 25 °C. Le logiciel Isodat NT 2.0 de Finnigan gère les différents appareils ce qui permet des analyses automatiques de toute la séquence.

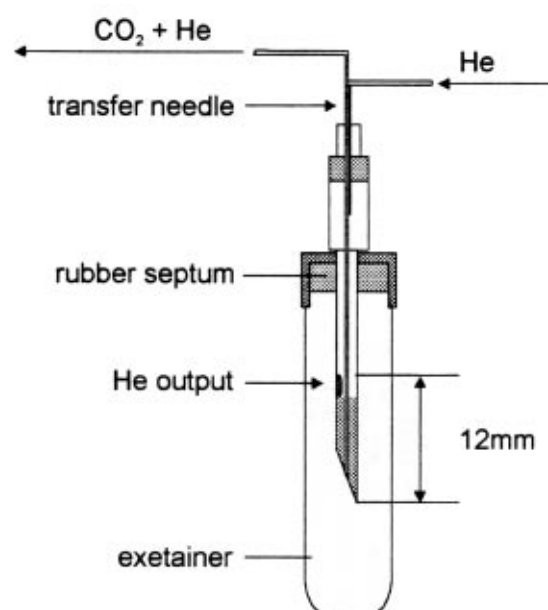
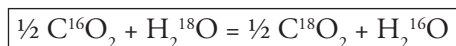


Fig. 5.6: Schéma du Labco Exetainer avec l'aiguille de transfert. Du He pur est introduit et le  $\text{CO}_2$  qui s'est équilibré avec l'eau est refoulé (Finnigan MAT, 2000)

Pour remplacer l'air contenu dans les fioles, on rince les échantillons pendant 5 minutes avec un mélange de 0.5% de  $\text{CO}_2$  dans de l'hélium à 0.4 bar et un flux d'environ 35 à 40 ml/min. Une aiguille du autosampler perce le bouchon de la fiole et, par un trou dans l'aiguille, le mélange He- $\text{CO}_2$  est introduit repoussant l'air de la fiole vers la sortie par le canal principale de l'aiguille. Ceci crée une atmosphère inerte sans azote, oxygène, vapeur d'eau, mais avec du  $\text{CO}_2$ . Après le retrait de l'aiguille, le capuchon reste toujours hermétiquement fermé.

Après ce rinçage, on laisse équilibrer l'eau avec le  $\text{CO}_2$  pendant 18-24 heures à une température de 25 °C. A la fin de l'équilibration, le  $\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{CO}_2$  ont totalement échangé leurs oxygènes par la réaction isotopique suivante:



Cet équilibre est accompagné d'un fractionnement isotopique dont le facteur de fractionnement est connu ( $\alpha_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}} = 1.0412$  à 25°C).

Pour l'analyse du  $\text{CO}_2$ , on introduit, de nouveau, une aiguille dans le couvercle de la fiole. Cette fois de l'hélium pur est introduit par le trou de l'aiguille, et le mélange  $\text{CO}_2$ -He est collecté dans le tube de l'aiguille (figure 5.6) et dirigé vers la Gas-Bench II de Finnigan (figure 5.7).

A l'entrée de la GasBench, une trappe d'eau enlève la vapeur d'eau présente dans le gaz. Ceci est néces-

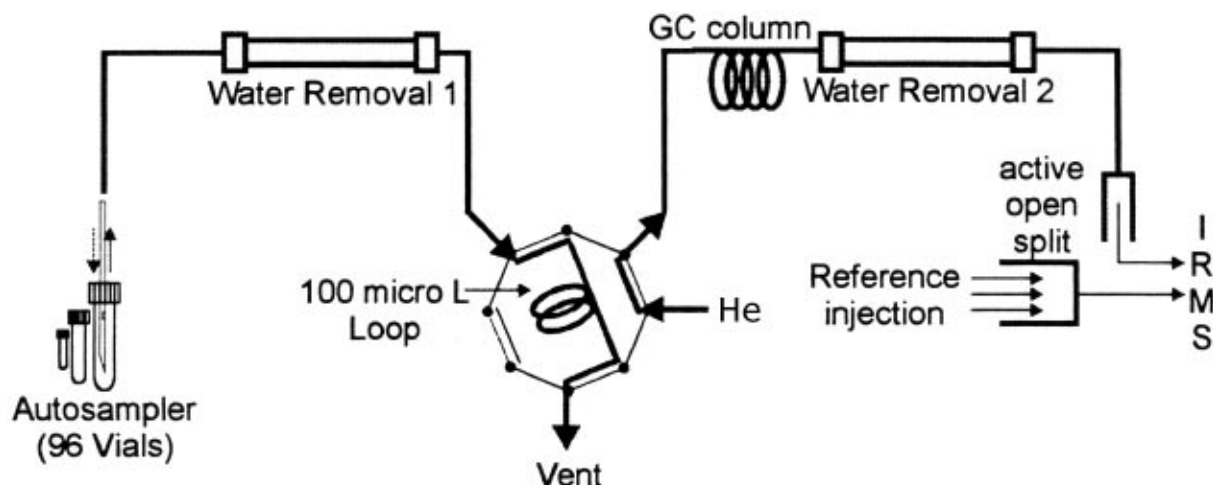


Fig. 5.7: Schéma de la GasBench II de Finnigan montrant l'autosampler, les deux trappes d'eau, le Valco 8-Port, la colonne de chromatographie gazeuse et le système d'injection dans le spectromètre de masse (IRMS) (Finnigan MAT, 2000)

saire parce que celle-ci pourrait condenser et bloquer les tuyaux fins du système et échanger les isotopes avec le  $\text{CO}_2$  à une température différente. La trappe est constituée d'un tuyau en Nafion<sup>TM</sup> (figure 5.8) qui agit comme membrane semi-perméable et qui enlève les molécules d'eau du gaz. L'extérieur du tube en Nafion<sup>TM</sup> est rincé avec un puissant flux d'hélium. Ainsi un fort gradient de concentration en eau entre l'intérieur et l'extérieur est créé. Les molécules d'eau vont alors traverser la paroi en Nafion<sup>TM</sup>. Le gaz restant ne contiendra, dès lors, quasiment plus d'eau. Le gaz entre ensuite dans un Valco 8-Port qui permet de l'acheminer soit vers la boucle d'échantillonnage (sampling loop) avec un volume de 100  $\mu\text{l}$  (mode "load" de la figure 5.9), soit à une sortie de ventilation où le gaz s'échappe (mode "inject" de la figure 5.9). En mode "load" le flux d'hélium est directement envoyé dans la colonne de chromatographie. En mode "inject" le flux d'hélium rejoint la boucle d'échantillonnage qui est reliée au chromatographe en phase gazeuse.

Le principe de la chromatographie est d'utiliser les différences de vitesse de migration pour séparer les constituants d'un mélange. En chromatographie gazeuse la phase stationnaire est un solide dans

une fine et longue colonne (colonne capillaire). La phase mobile est constituée d'un flux d'hélium (éluant) et le mélange gazeux à séparer (analytes). Les analytes sont poussées à travers la colonne par la pression du flux d'hélium. La phase stationnaire retient de manière différente les substances d'un mélange. Le choix de la phase stationnaire déterminera la bonne élution des divers analytes (cf. chapitre 5.2.4.).

La colonne de chromatographie de la Gas Bench II fait 25 m de long avec un diamètre de 0.32 mm et est remplie de la substance "Poraplot Q". Le chromatographe est maintenu à 70 °C pour bien séparer le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{N}_2$  et l' $\text{O}_2$ . A la sortie du GC, une autre trappe d'eau enlève l' $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle.

Le gaz est ensuite envoyé dans un interface qui permet de modifier le gaz qui sera ensuite amené dans le spectromètre de masse. Cette interface possède notamment des entrées pour les différents gaz de référence (figure 5.10). Si la quantité de  $\text{CO}_2$  dans l'analyte est trop importante, on peut diluer le gaz en éloignant le tube qui aspire les gaz vers le GC/IRMS de la sortie de la GasBench ("split out" dans la figure 5.11). Ainsi, une plus faible quantité de  $\text{CO}_2$  entre dans le spectromètre.

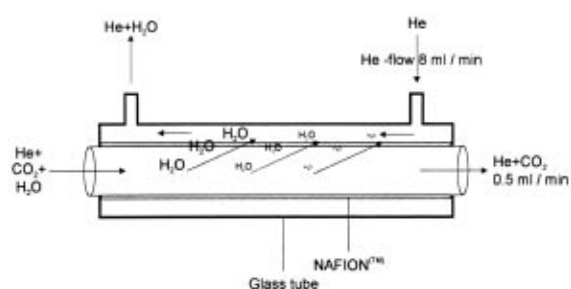


Fig. 5.8: Trappe d'eau en Nafion<sup>TM</sup> pour enlever la vapeur d'eau du gaz injecté (Finnigan MAT, 2000)

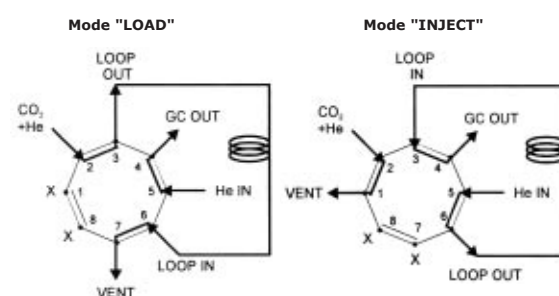


Fig. 5.9: Fonctionnement du Valco 8-port de la GasBench II, voir texte pour détails (Finnigan MAT, 2000)

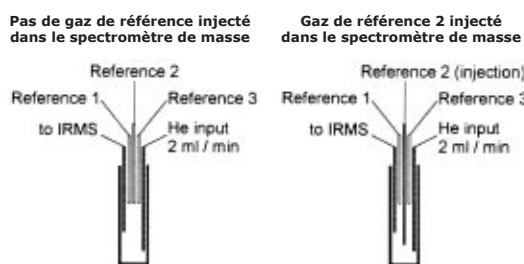


Fig. 5.10: Injection des gaz de référence de la GasBench II: le gaz de référence 2 est injecté, si son aiguille est placé devant l'aiguille qui renifle le gaz pour l'IRMS (Finnigan MAT, 2000)

Depuis cet interface, le gaz est acheminé au spectromètre de masse Thermo Finnigan Delta Plus XL qui mesure constamment les intensités des différentes masses du gaz. Les principes de la spectrométrie de masse sont décrits dans le chapitre 1.2.3. Pour l'analyse isotopique du  $\text{CO}_2$  les masses atomiques considérées par le spectromètre sont fixées à 44, 45 et 46 amu. La mesure simultanée de ces trois masses atomiques permet ensuite d'obtenir la valeur de  $\delta^{18}\text{O}$  du  $\text{CO}_2$  en équilibre avec l'eau. A cause des interférences possibles avec les molécules contenant de l'oxygène-17 ( $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ) ont, par exemple, la même masse que  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ , des corrections doivent être apportés. Craig (1957) donne les formules appliquées pour convertir le  $\delta^{45}\text{R}$  (la valeur  $\delta$  pour le rapport des masses 45/44) et le  $\delta^{46}\text{R}$  (la valeur  $\delta$  pour le rapport des masses 46/44) en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$

$$\delta^{13}\text{C} = 1.0676 \cdot \delta^{45}\text{R} - 0.0338 \cdot \delta^{46}\text{R} \text{ ‰}$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1.0010 \cdot \delta^{46}\text{R} - 0.0021 \cdot \delta^{45}\text{R} \text{ ‰}$$

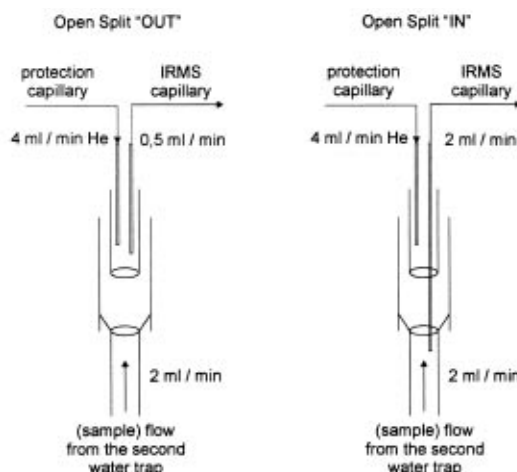


Fig. 5.11: Système de dilution ("split") de la GasBench II (Finnigan MAT, 2000)

Le logiciel ISODAT NT 2.0 apporte automatiquement ces corrections et fournit ainsi directement les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  pour chaque pic analysé. L'analyse d'un échantillon comprend généralement la mesure de 4 pics du gaz de référence ( $\text{CO}_2$  pur), dont les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (-4.568‰ VPDB) et  $\delta^{18}\text{O}$  (+3.248‰ VSMOW) sont connues. Ces quatre pics servent à calibrer les mesures de l'échantillon par rapport au gaz de référence et à détecter un éventuel drift (changement de la valeur) du gaz de référence durant la séquence. Après ces pics de référence, le  $\text{CO}_2$  issu de l'échantillon est analysé 10 fois. La moyenne des valeurs des 10 pics donne, alors, la valeur de l'échantillon. Le graphe d'une acquisition typique est représenté dans la figure 5.12.

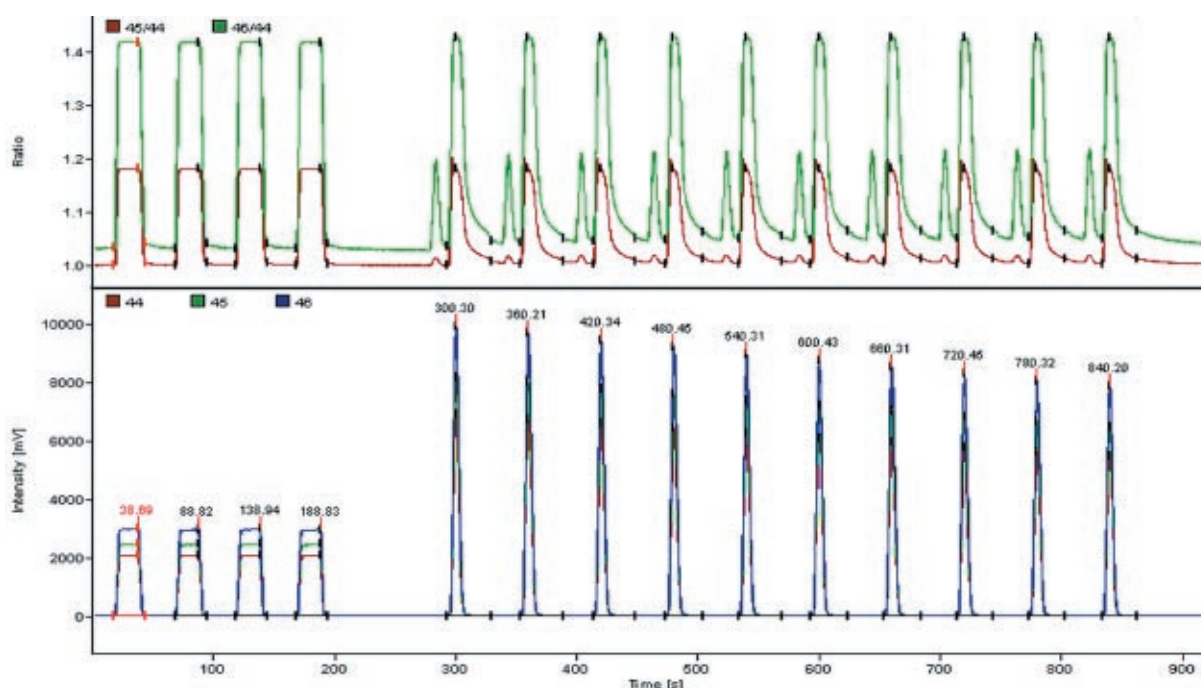


Fig. 5.12: Graphe d'une acquisition typique pour une analyse avec la GasBench II (p.ex. analyse du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'échantillon SG38)

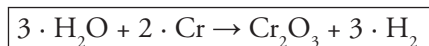


Pour l'oxygène, le gaz de référence n'est pas calibré au VSMOW à cause des variations de température pendant l'équilibration. Pour cette raison, on calibre la séquence par une série d'eaux, dont les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  sont connues. Il s'agit soit de standards internationaux (VSMOW, SLAP, GISP, etc.), soit de standards de laboratoire qui ont été préalablement calibrés par rapport au VSMOW. Des standards au début et à la fin de la séquence permettent de corréliser les valeurs mesurées au VSMOW et de corriger de nouveau un éventuel drift durant la séquence. Des standards placés environ tous les huit échantillons permettent de vérifier ce drift.

L'erreur interne liée aux imprécisions de la méthode est inférieure à 0.1‰ ( $1\sigma$ ) pour le  $\delta^{18}\text{O}$ . La détermination de la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  pour un échantillon se fait donc avec une précision de 0.1‰. La mesure répétée du même échantillon montre, par contre, une plus grande variation. Il s'agit de l'erreur externe qui donne l'exactitude d'une mesure. Pour le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau cette erreur externe est d'environ 0.15‰. Si deux échantillons ont une séparation isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  supérieur au double de l'erreur externe ( $2 \cdot 0.15\text{‰} = 0.3\text{‰}$ ), ils sont isotopiquement différents. Les erreurs internes et externes ont également été déterminées dans le cadre de cette étude.

### $\delta^2\text{H}$ de l'eau

Pour les isotopes de l'hydrogène dans l'eau un autre dispositif est utilisé. Le H-Device de Finnigan MAT - Thermoquest permet des mesures automatiques du  $\delta^2\text{H}$  de l'eau. Des petits flacons de 2 ml de volume sont remplis par les échantillons d'eau et sont placés dans le plateau de l'autosampler A200S. Une seringue de 2  $\mu\text{l}$  prend 0.5  $\mu\text{l}$  d'eau du flacon et l'injecte dans un réacteur chauffé à 800 °C au travers d'un septum (figure 5.13). Dans ce corps chauffé, de la poudre de Chrome réagit avec le  $\text{H}_2\text{O}$  injecté pour former du  $\text{H}_2$  par réduction:



Depuis le H-Device l'hydrogène est acheminé dans un spectromètre de masse Delta S de Finnigan MAT, qui possède deux entrées (dual inlet) pour pouvoir alterner entre le gaz issu de l'échantillon et le gaz de référence (figure 5.13). Le spectromètre de masse mesure, ainsi, en même temps les intensités des masses 2 ( $^1\text{H}^1\text{H}$ ) et 3 ( $^2\text{H}^1\text{H}$ ). La composition isotopique de l'hydrogène peut directement être calculé à partir de l'intensité des deux masses. Après correction du facteur  $\text{H}_3^+$ , le  $\delta^2\text{H}$  de l'échantillon peut être calculé

$$\delta^2\text{H} = \delta(^1\text{H}^2\text{H}/^1\text{H}^1\text{H})$$

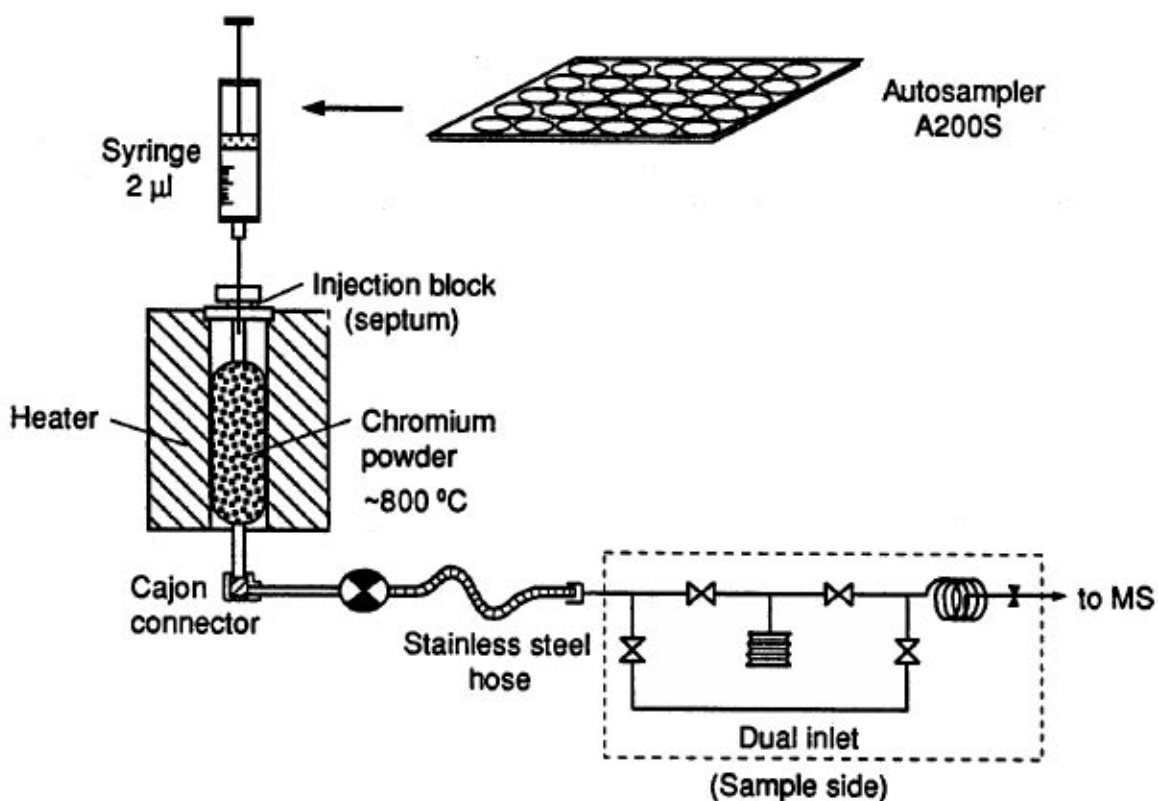


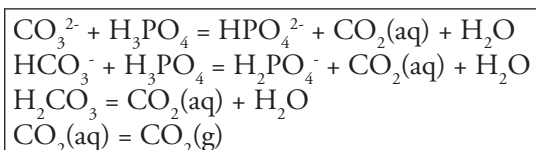
Fig. 5.13: Schéma de fonctionnement du H-Device de Finnigan. Le gaz d'hydrogène produit dans le réacteur du H-Device est acheminé par expansion dans le spectromètre de masse à rapports isotopiques Delta S. Le Delta S est composé de deux entrées ("dual inlet") qui permettent d'alterner entre échantillon et gaz de référence (Finnigan MAT, 1998)

Pour chaque échantillon, le logiciel effectue d'abord quatre mesures avec le gaz de référence et, ensuite, huit mesures avec l'hydrogène issu du H-Device. Après correction pour la contribution de  $^1\text{H}_3$  dans la masse 3 (" $\text{H}_3$ -factor"), la moyenne des huit mesures donne la valeur du  $\delta^2\text{H}$  par rapport à la valeur du gaz de référence. Pour obtenir des valeurs calibrées au standard VSMOW, il faut de nouveau utiliser des standards de valeur connue. Des standards placés au début, pendant et à la fin de la série permet de détecter un éventuel drift du gaz de référence durant la séquence.

La précision de la mesure (erreur interne) est exprimée par l'écart type sur les huit mesures et vaut environ 0.25‰. L'erreur externe sur des mesures répétées est généralement inférieur à 0.5‰. Avec une telle exactitude, deux échantillons sont distincts, si leur  $\delta^2\text{H}$  diffèrent de plus de 1‰.

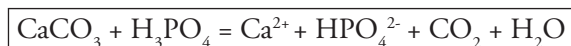
### 5.2.3. Isotopes stables du carbone du DIC

L'analyse du  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous se fait de la même manière que les analyses du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau. Il y a de nouveau l'autosampler relié à la Gas Bench II et ensuite au Delta Plus XL. Seule diffère l'origine du  $\text{CO}_2$  analysé. Puisque la composition isotopique du carbone dans l'eau est recherchée, le rinçage de la fiole doit se faire avec de l'hélium pur. Le DIC, qui se trouve sous forme de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans l'eau, est poussé dans la phase gazeuse par une acidification à  $\text{pH} < 3$  par de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) par les réactions suivantes:



Pour assurer que dans la fiole il n'y ait que du  $\text{CO}_2$  issu de l'échantillon, il faut d'abord créer une atmosphère inerte avant d'y ajouter l'échantillon d'eau. Pour cela on place 3 gouttes d'acide phosphorique, produit à partir d'acide orthophosphorique 99% cristallisé, dans la fiole. La fiole fermée est placée dans l'autosampler pour le rinçage par de l'hélium pur pendant 5 minutes. A l'aide d'une seringue, un aliquote de 1.5 ml de l'échantillon est ensuite ajouté dans la fiole fermée. Pour les échantillons contaminés, la quantité d'eau a été diminuée. L'eau réagit avec l'acide phosphorique et du  $\text{CO}_2(\text{g})$  est ainsi créé. Après une heure de temps de réaction à température ambiante, les échantillons sont analysés de la même façon que les isotopes de l'oxygène (cf. chapitre 5.2.2.).

La calibration des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  par rapport au standard VPDB se fait à l'aide du gaz de référence dont la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  (-4.568‰ VPDB) est calibré par rapport au marbre de Carrare. Puisque la méthode utilisée pour l'analyse du DIC est la même que celle des roches carbonatées, lesquelles peuvent être employées comme standards si leur composition isotopique est connue. Contrairement au DIC, une centaine de  $\mu\text{g}$  de poudre de roche (taille granulométrique  $< 180 \mu\text{m}$ ) est ajoutée, dans la fiole, avant le rinçage. A l'aide d'une seringue, trois à quatre gouttes d'acide phosphorique sont ajoutées dans la fiole pour créer le  $\text{CO}_2$  par la réaction:



La roche standard utilisée est le marbre de Carrara (CM), dont la valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  est égale à 2.05‰ VPDB. Une autre méthode est de créer une solution saturée de marbre de Carrara. Pour ce faire de l'eau distillée est portée à ébullition avant d'être mise en contact avec de la poudre de CM dans une fiole. Après quelques heures de réaction, l'eau est filtrée et 1.5 ml sont mis dans la fiole pré-acidifiée pour l'analyse. A l'aide du facteur de fractionnement entre la Calcite et le  $\text{HCO}_3^-$  ( $\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3} = 1.0009$  à 25 °C), on peut calculer la composition isotopique du DIC en équilibre avec le marbre de Carrara:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \cong 1.1\text{‰ VPDB}$ .

L'erreur interne de l'analyse isotopique du DIC est comparable à celle pour le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau. La précision de la mesure est également de  $\pm 0.1\text{‰}$ . L'erreur externe sur des analyses répétées du même échantillon est plus grande que pour l'oxygène dans l'eau avec environ 0.2‰. Deux échantillons sont isotopiquement distincts, si leur séparation isotopique est supérieure à 0.4‰

La concentration du DIC dans l'eau peut être calculé à l'aide de l'intensité de la masse 44 (masse molaire du  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) mesuré. Cette intensité est proportionnelle à la quantité de  $\text{CO}_2$  dans le gaz analysé et ainsi à la concentration de DIC dans l'eau. L'utilisation du marbre de Carrara comme standard permet d'ajouter une quantité de carbone précise. Une corrélation entre quantité de carbone ajouté et intensité de la masse 44 qui permettra ensuite de transformer les intensités mesurées en concentrations de DIC, peut ainsi être établie.

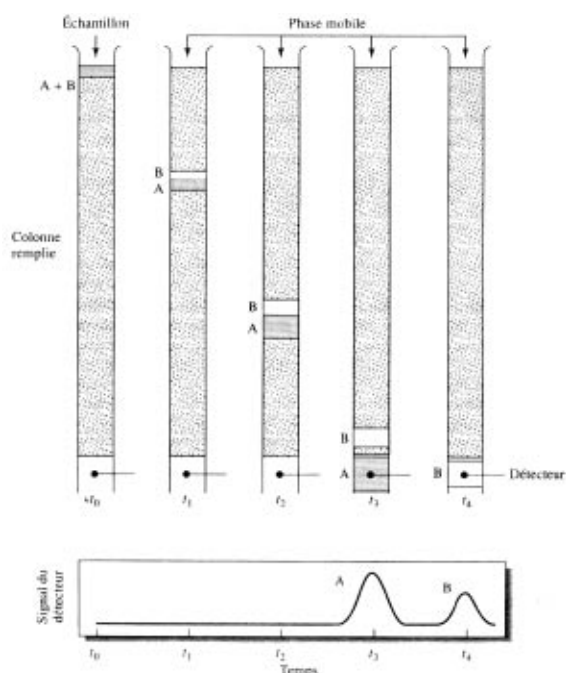


Fig. 5.14: Illustration du principe de la chromatographie: deux substances (A et B) sont séparées d'un mélange par des différences de vitesse de migration dans une colonne remplie. A la sortie de la colonne la substance A est détectée avant le composé B (Skoog et al., 1997)

#### 5.2.4. Qualification et quantification des COV

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est fondée sur le principe des autres méthodes chromatographiques. Les différentes substances contenues dans un mélange sont séparées en utilisant les différences de la vitesse de migration des substances (figure 5.14). Le mélange est introduit dans le GC sous forme gazeuse dans une colonne capillaire, très fine et longue. Cette colonne de chromatographie en verre de silice contient un film mince d'un matériel résineux (phase stationnaire) approprié aux substances à analyser (figure 5.15). Dans la plupart des colonnes actuelles, ces substances sont formées par des siloxanes avec différents groupes fonctionnels (Skoog et al., 1997).

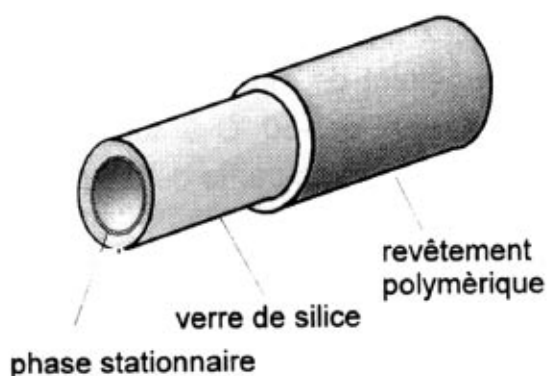


Fig. 5.15: Coupe à travers d'une colonne de chromatographie capillaire (Rouessac et Rouessac, 2000)

Au début de l'analyse, les substances dans la colonne sont adsorbées par cette phase résineuse. Un four permet de chauffer la colonne chromatographique. La température du four peut être réglée et modifiée par ordinateur. En fonction de leur point d'ébullition, les substances se désorbent de la résine à des températures et, ainsi, à des temps différents. Un flux d'hélium pousse ensuite les substances désorbées à travers la colonne chromatographique. La vitesse de migration d'une substance dépend du flux d'hélium, de sa polarité et de sa masse. Les molécules lourdes migrent moins rapidement que les légères et les substances polaires sont encore d'avantage fixées sur la phase de la colonne et sortant donc également plus tard. Le choix judicieux de la colonne, du programme de température et du flux d'hélium permet de bien séparer les différentes substances dans un mélange. Avec les mêmes paramètres instrumentaux, la même substance sortira de la colonne toujours au même instant. Le temps à la laquelle une substance est détectée à la sortie du GC en est donc caractéristique. Ce temps est appelé "temps de rétention" (Retention Time, RT) (figure 5.16).

A la fin de colonne chromatographique un détecteur permet de mesurer l'intensité de chaque masse qui sort du GC. Le graphe de l'intensité en fonction du temps est appelé chromatogramme. L'intensité est généralement exprimée en coups par seconde (cps) recensée par le détecteur, dont il existe plusieurs modèles sur le marché. Le FID (Flame Ionization Detector), le PID (Photo Ionization Detector) et le MSD (Mass Selective Detector) sont les systèmes les plus courants. Grâce à ces détecteurs, un spectre de masse, correspondant à une substance bien précise, est obtenu à chaque instant. A l'aide d'une base de donnée informatique, le spectre de masse obtenu par le détecteur peut être comparé à ceux de diverses substances chimiques permettant, ainsi, l'identification de la substance à la sortie du chromatographe gazeux.

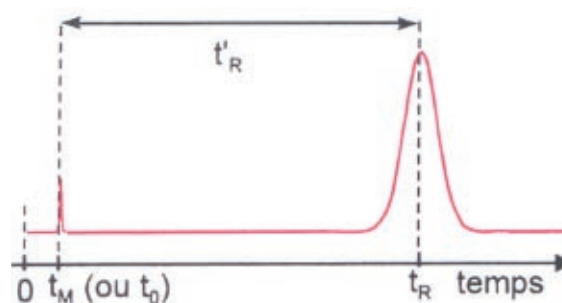


Fig. 5.16: Le temps de rétention ( $t_R$ ) est caractéristique pour une substance (Rouessac et Rouessac, 2000)

### Procédure analytique

La première phase de l'analyse GC/MS consiste à créer le gaz à analyser. Différentes techniques permettent d'extraire des substances dissoutes de l'eau et de les piéger dans la phase gazeuse.

La méthode choisie est l'extraction en espace de tête ("headspace", HS). Dans un flacon fermé, un certain volume d'air au-dessus de l'eau est laissé. Ce volume d'air est appelé "headspace" (figure 5.17).

Les substances volatiles, dans l'eau, ont tendance à s'évaporer et à s'accumuler dans la phase gazeuse. Pour augmenter la concentration dans la phase gazeuse, il faut un grand rapport entre volume du liquide et volume du "headspace" (Slater et al., 1999). Chauffer l'échantillon à minimum 60 °C augmente la concentration dans la phase gazeuse parce que la volatilité (exprimé par la constante d'Henry, cf. plus bas) augmente avec la température (Slater et al., 1999). Les mêmes auteurs proposent une saturation du liquide par du NaCl. Ceci augmente la force ionique de l'eau et dimi-



Fig. 5.17: Schéma d'un flacon "headspace"

nue la solubilité des COV. Des essais effectués dans cette étude n'ont pas montré d'augmentation de la concentration des COV dans le "headspace". La méthode d'extraction "Headspace" développée par le Dr. Jorge Spangenberg est décrite ci-dessous et renonce à une saturation en NaCl ou en KCl de l'eau.

1. L'échantillon est transféré dans le flacon "headspace" ("HS-vial") de 15 ml à l'aide d'une seringue avec des aiguilles stériles (figure 5.18 gauche).
2. Pour chaque analyse, 12 ml de l'échantillon sont ainsi ajoutés, ce qui laisse un "headspace" de 3 ml au-dessus de l'eau (figure 5.17).
3. Le flacon est rapidement fermé avec un septum en PTFE/Silicone de Supelco et un capuchon métallique. Il est ensuite placé dans un corps chauffant à mélangeur magnétique (Pierce Reacti-Therm™ Heating/Stirring Module) (figure 5.18 milieu). L'évaporation des COV dissous est soutenue par un réchauffement de l'échantillon à 70 °C et par une barre magnétique qui agit l'eau dans le flacon.
4. Au bout de 30 minutes d'équilibration, le "headspace" est formé et peut être échantillonné à l'aide d'une seringue hermétique Pressure-Lok® Precision Analytical Syringe de Vici Precision Sampling Inc. Un volume de 0.5 ml est retiré du "headspace", puis réinjecté dans le flacon. Cette boucle d'échantillonnage

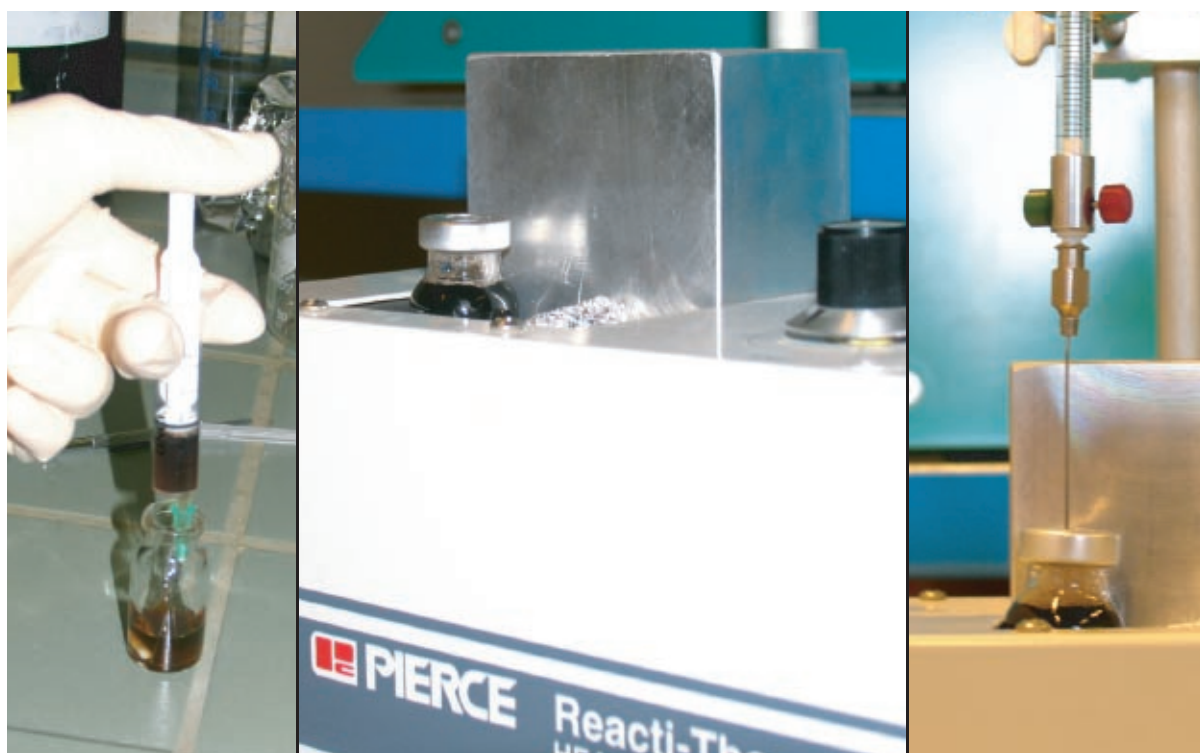


Fig. 5.18: à gauche: transfert de l'échantillon d'eau dans le "HS-vial"; au milieu: le corps chauffant à mélangeur magnétique pour créer le "headspace"; à droite: échantillonnage du "headspace" à l'aide d'une seringue hermétique

("sampling loop") est répétée entre trois et cinq fois. 0.5 ml du "headspace" sont ensuite échantillonnés et, pendant 5 minutes, cette aliquote est laissée pour s'équilibrer avec le "headspace" restant (figure 5.18 droite).

- Hermétiquement fermée à l'aide d'une valve, la seringue est retirée du "HS-vial" et insérée dans le chromatographe gazeux. D'un coup, le gaz est injecté dans le GC (figure 5.19) et la méthode GC est lancée.

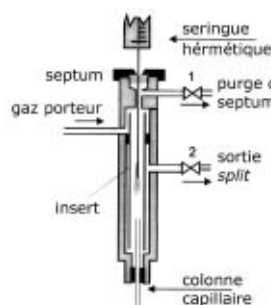


Fig. 5.19: Chambre d'injection dans un chromatographe gazeux (Rouessac et Rouessac, 2000)

Dans le cadre de cette étude, deux systèmes GC/MS différents ont été utilisés. Le chromatographe gazeux "G1800A GCD System" de Hewlett Packard a été employé pour développer et tester la méthode en décembre 2003 et pour les premières analyses en avril 2004. Le GCD est équipé d'un détecteur d'ionisation d'électrons (EID). Les résultats obtenus par ce système sur les échantillons d'avril 2004 étaient très mauvais avec un bruit de fond trop élevé pour observer les faibles concentrations. Pour cette raison, un autre système GC/MS a été choisi pour les analyses des échantillons d'avril et octobre 2004: le chromatographe gazeux "Agilent 6890 Series GC System" couplé avec un détecteur de type MSD "Agilent 5973 Mass Selective Detector". Le MSD est un quadripôle (figure 5.20) qui permet de rapidement balayer toute la gamme des masses pour obtenir un spectre de masse tous les 0.1 secondes. Quatre barres métalliques sont raccordées deux à deux à un potentiel constant  $\pm U$ . Ceci crée un champ électrique (figure 5.20 droite). En superposant une tension alternative  $V$  à la tension continue  $U$ , des ions peuvent être filtrés. Pour  $U$  et  $V$  donnés, seuls les ions d'une certaine masse passent. Les autres étant attirés par l'un des quatre pôles.

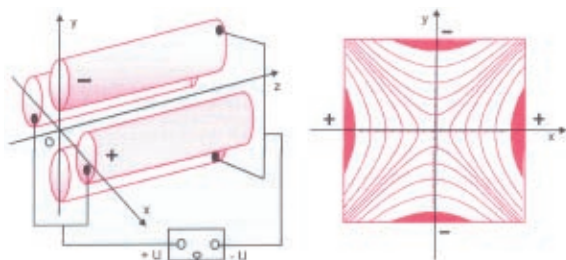


Fig. 5.20: Fonctionnement d'un quadripôle et le champ électrique créé (Rouessac et Rouessac, 2000)

La colonne chromatographique DB-VRX 60 de Agilent a été utilisée avec les deux systèmes GC/MS. Elle fait 60 mètres de long avec un diamètre intérieur de 0.25 mm. Une couche de 1.4  $\mu\text{m}$  d'une substance contenant du siloxane se trouve comme résine à l'intérieur de la colonne. Cette substance est polaire et ainsi approprié pour séparer les COV qui le sont également.

La méthode chromatographique a été développée, testée et modifiée par le Dr. Jorge Spangenberg, d'après les techniques standards n° 524.2 et 8260A de l'U.S. EPA. Un flux d'hélium de 0.9 ml/min et le programme de température (tableau ci-dessous et figure 5.21) ont donné la meilleure séparation possible des composés organiques volatiles.

Programme de température			
Initial	3 minutes	35 °C	3.0 minutes
Rampe 1	8 °C/min	35 °C à 150 °C	14.4 minutes
Rampe 2	12 °C/min	150 °C à 225 °C	6.3 minutes
Final	2 minutes	225 °C	2.0 minutes
Rampe 3	30 °C/min	225 °C à 260 °C	1.1 minutes
<b>Temps total d'une analyse</b>			<b>26.8 minutes</b>

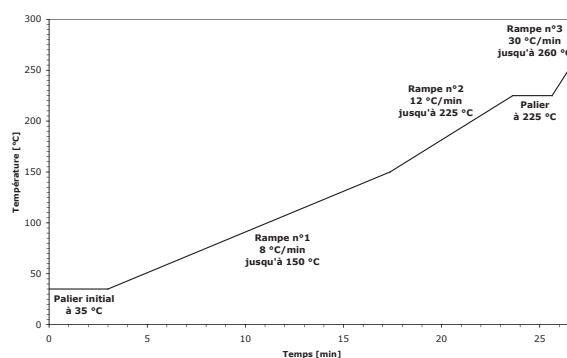


Fig. 5.21: Programme de température de la méthode chromatographique utilisée

Pour l'identification des spectres de masse acquis par le Mass Selective Detector, le logiciel "Enhanced ChemStation" de Agilent avec la base de donnée "nbs75k" a été utilisé. Une bonne identification est obtenue si les spectres correspondent à plus de 80%.

Pour certaines substances de faible concentration, l'identification par la base de données est quasiment impossible à cause du bruit de fond qui ajoute diverses masses au spectre. Pour la colonne DB-VRX 60, il s'agit entre autres des masses 39, 44, 73, 133, 191 et 207. La bibliothèque essaie alors de trouver une substance qui contient ces masses en plus du spectre issu de la substance même. Pour identifier correctement les substances en faible concentration, il faut avoir la même substance en plus grande quantité dans un autre échantillon.

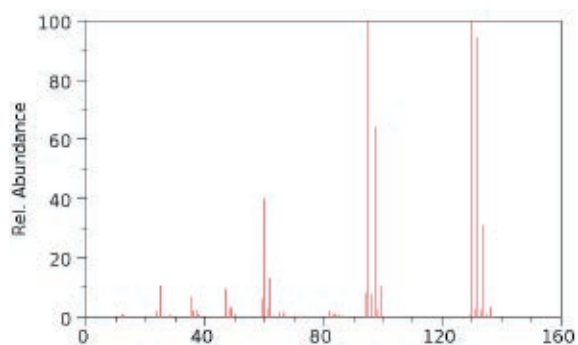


Fig. 5.22: Spectre des masses (en abscisse) du trichloréthène (TCE) (NIST Mass Spec Data Center, 2003)

Une fois correctement identifié à haute concentration, on peut utiliser les temps de rétention de ce composé. Si dans un échantillon faiblement pollué, un composé inconnu sort au même temps de rétention qu'une substance identifiée, il s'agit probablement du même élément. Cette identification indirecte peut être justifiée ensuite en regardant si les masses du spectre de cette substance sont retrouvées dans le spectre de masse de l'échantillon. Par exemple, un échantillon contient une grande quantité de trichloroéthène (TCE) identifié à l'aide du spectre de masse avec une qualité d'identification de 97%. Le temps de rétention du TCE est en moyenne  $14.206 (\pm 0.011)$  minutes. Dans un échantillon faiblement pollué, un pic est détecté au temps 14.204 minutes. Le spectre de masse à 14.204 minutes montre entre autres les masses 60, 95, 97, 130, 132 et 134 caractéristiques pour ce composé (figure 5.22). Il s'agit donc vraisemblablement de TCE.

### Analyse quantitative

Pour l'analyse quantitative des COV dans les eaux de Bonfol, la surface des pics, dans le chromatogramme total, est utilisée. Ce "Total Ion Chromatogram" (TIC) est la somme de toutes les intensités des masses individuelles (figure 5.23). La surface des pics est obtenue par intégration dans le programme Enhanced ChemStation. Les paramètres d'intégration, notamment le "threshold" (seuil de détection correspondant approximativement au bruit de fond) ont dû être adaptés à chaque échantillon. Les paramètres suivants ont servi de base pour une première intégration:

Paramètres d'intégration des pics	
Initial Peak Width	0.020 minutes
Initial Area Reject	1
Shoulder Detection	OFF
Initial Threshold	12.0
Threshold (à partir de 20 min.)	15.0
Threshold (à partir de 25 min.)	17.0

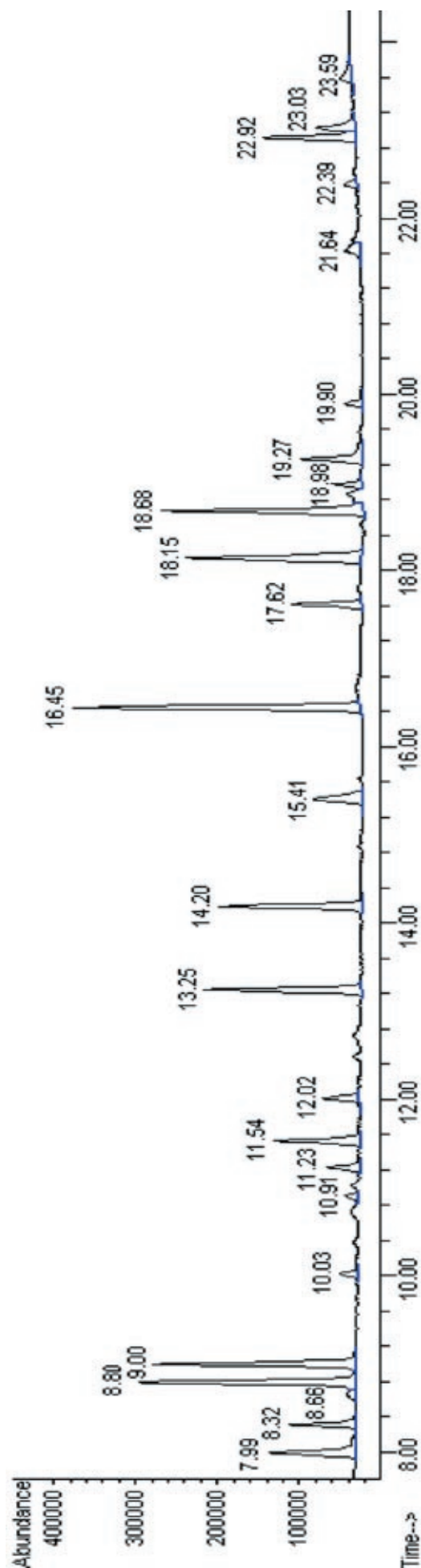


Fig. 5.23: "Total Ion Chromatogram" (TIC) de l'eau de lixiviation de la DIB (analyse STEP-9) avec intégration des surfaces des pics; les temps de rétention (en minutes) sont affichés en-dessus de chaque pic

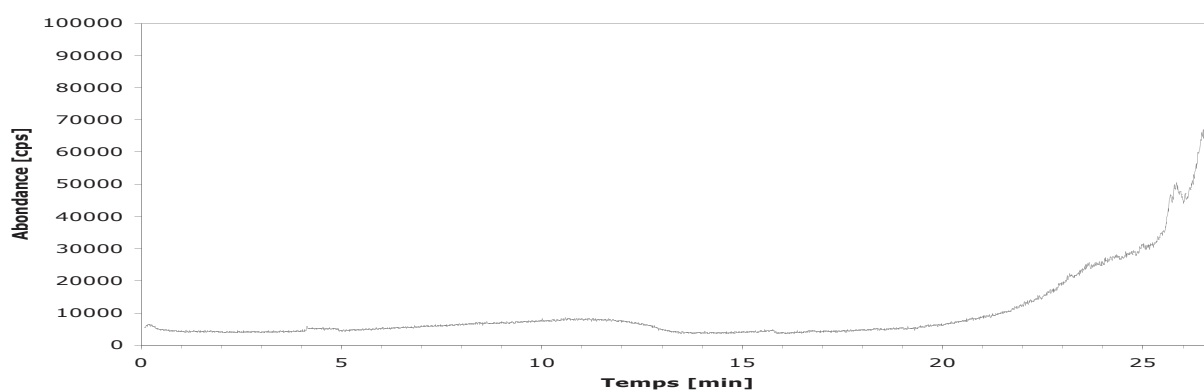


Fig. 5.24: Chromatogramme (TIC) d'un échantillon blanc, dans lequel rien n'a été injecté. Vers la fin du programme d'analyse (à haute température), l'intensité mesurée augmente. Il s'agit de composés provenant de la colonne GC (DB-VRX 60). Ceci mène à un accroissement du bruit de fond dans les échantillons vrais

L'accroissement du "threshold" (limite de base du pic) est nécessaire à cause du bruit de fond qui augmente avec la température dans le four GC (figure 5.24).

La surface d'un pic dans le TIC est proportionnelle à la concentration de la substance dans la phase gazeuse qui a été analysée. La concentration d'un composé  $C_i$  dans le gaz dépend de la pression partielle de cette substance  $P_i$  (en kPa):

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}} = C_i / C_{\text{tot}} * P_{\text{tot}} \sim \text{Aire du pic}$$

Dans cette équation  $x_i$  est la fraction molaire de la substance  $i$  dans le mélange,  $C_{\text{tot}}$  et  $P_{\text{tot}}$  sont la concentration respectivement la pression totale du système. La pression partielle d'une substance dans le gaz est reliée à la concentration dans l'eau  $C_{i,\text{eau}}$  (en M ou mol/l) par la loi d'Henry, valable pour les faibles concentrations:

$$P_i = C_{i,\text{eau}} \cdot K_H$$

$K_H$  est la constante d'Henry (en kPa/M) et dépend de la température et de l'enthalpie de la substance (Sander, 1999). Pour obtenir une concentration en g/l, il faut multiplier la concentration  $C_{i,\text{eau}}$  par la masse molaire MM de la substance:

$$C_{\text{eau}} [\text{g/l}] \sim \text{Aire du pic} / K_H \cdot \text{MM}$$

Pour obtenir des concentrations absolues à partir des surfaces de pic, il est nécessaire d'avoir des standards internes et/ou externes, dont la concentration est connue. Pour avoir un standard interne il s'agirait d'ajouter une ou plusieurs substances en quantité connue dans l'échantillon. Pour cela, il faut s'assurer que les substances dans le standard ajouté ne soient pas présentes dans l'échantillon. Le standard externe est un mélange de substances de concentration connue qui est analysé séparément des échantillons. Ainsi, on peut faire une corrélation entre surface du pic et concentration dans l'eau.

L'absence de standards appropriés pour ce travail de diplôme, nous a poussé à utiliser les analyses quantitatives effectuées par le laboratoire cantonale du Jura (disponibles dans OEPN (2004)). Seul les échantillons pris au même moment sont utilisés pour cette corrélation qui restera très approximative. L'erreur associée à ce procédé est difficilement estimable, mais dépasse probablement 10%

### 5.2.5. Caractérisation des COV ( $\delta^{13}\text{C}$ )

La composition isotopique du carbone dans les COV permet de caractériser ces substances. Comme décrit dans les chapitres 1.2.5. et 1.2.6., le  $\delta^{13}\text{C}$  des solvants chlorés et des BTEX peuvent fortement varier d'une source à l'autre et durant la dégradation. La chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse à rapports isotopiques (GC/IRMS) permet d'obtenir le  $\delta^{13}\text{C}$  des différents COV.

La création de la phase gazeuse s'est également faite par extraction "headspace". La méthode de préparation du "headspace" pour le GC/MS (voir chapitre 5.2.4.) a été gardée. Le gaz est, de nouveau, injecté dans le chromatographe gazeux, où les différentes phases sont séparées. Le four GC "G1530A" d'Agilent avec la colonne DB-VRX 60 a été utilisé. A la sortie du chromatographe, se trouve une interface de combustion "GC Combustion III" de Thermo Finnigan au lieu d'un détecteur (figure 5.25). Lors de cette combustion, les composés organiques sont brûlés et oxydés à 940 °C en présence de fils de Cu-Ni pour former du  $\text{CO}_2$ . Un réacteur à 600 °C, rempli de cuivre métallique ( $\text{Cu}^0$ ), permet de fixer l'excès d'oxygène et de réduire d'éventuels oxydes d'azote vers du  $\text{N}_2$  (Spangenberg, 1998). Les gazes passent ensuite par une trappe d'eau pour enlever la vapeur d'eau présente (cf. chapitre 5.2.2).

## Gas Chromatograph

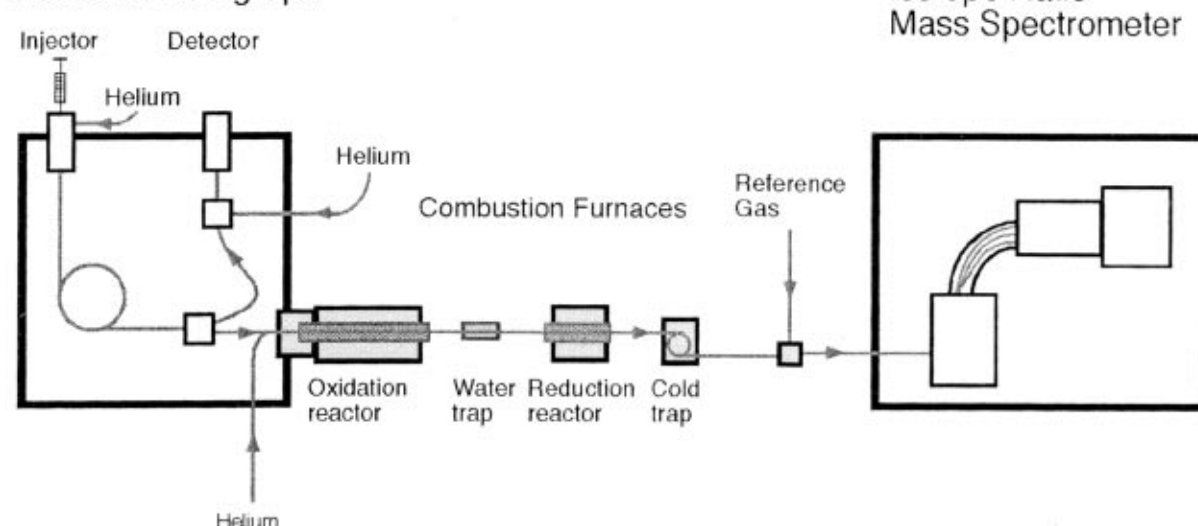


Fig. 5.25: Schéma des appareils d'un système GC/C/IRMS (Spangenberg, 1998)

Le  $\text{CO}_2$  est ensuite acheminé dans le spectromètre de masse Thermo Finnigan Delta Plus XL pour mesurer sa composition isotopique. Le spectromètre de masse mesure en continu les intensités des masses 44, 45 et 46 pour pouvoir établir le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sur les pics identifiés par le logiciel Isodat NT 2.0 (cf. chapitre 5.2.2.). La figure 5.26 donne un pic typique de l'analyse GC/IRMS d'une substance. Puisque la combustion est complète, le rapport isotopique du  $\text{CO}_2$  correspond à celui du composé organique analysé.

Le flux d'hélium et le programme de température ont été légèrement modifiés par rapport à la méthode chromatographique décrite dans le chapitre 5.2.4. Une augmentation du temps total de l'analyse a été nécessaire pour avoir une meilleure

séparation des composés. Le programme de température a ensuite été adapté à cette nouvelle durée de la méthode analytique. Un flux d'hélium de 0.9 ml/min a été choisi pour emporter les substances à travers la colonne.

Puisqu'il n'y a pas de détecteur MSD à la sortie du GC, l'identification directe des pics mesurés dans le spectromètre de masse est impossible. Les modifications de la méthode chromatographique entraînent également une variation du temps de rétention d'une substance. Il faut attendre plus longtemps avant que la même substance ne sorte. Les temps de rétention ne pouvant pas être utilisés directement, il faut comparer les intensités totales des plus grands pics. Ceci permet de corréler les temps de rétention GC/MS avec ceux du système

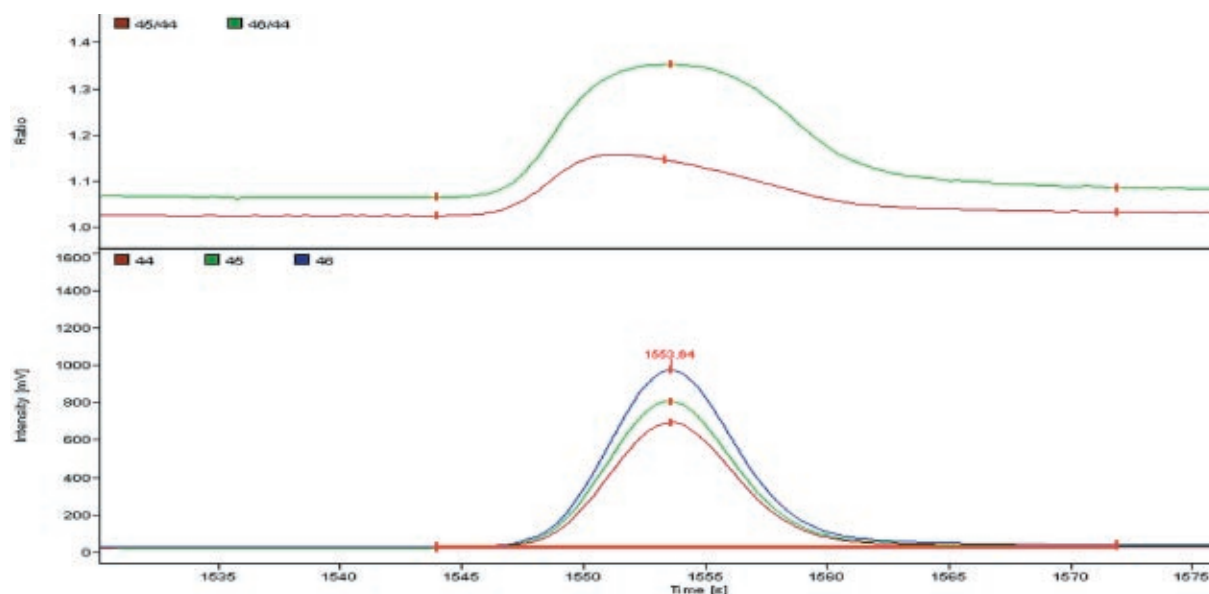


Fig. 5.26: Pic typique d'une analyse GC/C/IRMS: pic du Toluène (temps de rétention = 1553.64 s) dans les eaux de lixiviation de la DIB (analyse "CP-9")



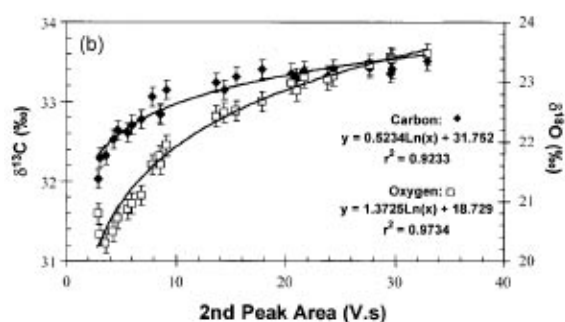


Fig. 5.27: Diminution logarithmique du  $\delta^{13}\text{C}$  avec la diminution de la surface du pic (Spötl et Vennemann, 2003)

GC/IRMS. Le temps de rétention d'une substance, une fois déterminée en GC/IRMS peut être utilisé de la même manière qu'en GC/MS. Cela signifie que la même substance a le même temps de rétention.

Pour une analyse isotopique du carbone dans les COV, il faut que la concentration de la substance dans l'eau soit assez grande. L'intensité de la masse 44 doit être au minimum de 500 à 1000 mV pour avoir une mesure significative. En dessous de cette intensité, l'influence du bruit de fond devient trop importante et la valeur mesurée correspond plutôt à la composition isotopique du "background" et non à celle de la substance d'intérêt. Généralement, la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  reste constant pour différentes intensités jusqu'à une valeur limite inférieure. Pour des intensités de masse 44 plus basses que cette limite, le  $\delta^{13}\text{C}$  varie. La variation suit généralement une courbe logarithmique avec un plateau supérieur (figure 5.27). La valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré dépend donc non seulement de la composition isotopique de la substance, mais également de l'intensité du signal. Une calibration des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  par une série de dilution permet de déterminer les vraies valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de COV dans des échantillons faiblement pollués. Pour cela, l'échantillon le plus concentré a été dilué 1.33, 2, 4, 6, 12 et 24 fois dans de l'eau distillée. L'intensité de la masse 44 et le  $\delta^{13}\text{C}$  pour les substances dans cet échantillon a été comparée pour les différents stades de dilution.

La corrélation des valeurs mesurées par rapport au standard VPDB se fait par la calibration du gaz de référence. Avant chaque analyse GC/IRMS, cinq pics du gaz de référence ont été mesurés. Le gaz de référence a été calibré par rapport au VPDB et a un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  de -5.670‰ VPDB. L'erreur externe (exactitude) sur la composition isotopique du carbone des composés organiques volatiles est évaluée par des mesures répétées du même échantillon. Les

mesures triplées ont révélées un erreur sur le  $\delta^{13}\text{C}$  de environ 0.5‰ VPDB. De telles incertitudes sont également communiquées dans la plupart des publications actuelles (par exemple (Kelley et al., 1997; Slater et al., 1999; Bill et al., 2001)). Deux échantillons sont donc isotopiquement différents, si le  $\delta^{13}\text{C}$  pour le même composé diffère de plus de 1‰ VPDB.



## 6. RÉSULTATS

### 6.1. Analyses sur le terrain

#### 6.1.1. Volumes pompés et débits

Les mesures du débit (annexe A.2 et A.3) ont permis d'évaluer le volume pompé avant la prise des échantillons (cf. chapitre 5.1.2). Les différents paramètres de pompage pour les campagnes d'échantillonnage du 7 avril 2004 et du 20 octobre 2004 sont exposés dans le tableau 6.1.

#### 6.1.2. Caractéristiques de l'eau

Les analyses des paramètres physico-chimiques de l'eau effectuées sont présentées dans l'annexe A.1. La figure 6.1 donne une représentation graphique des paramètres physico-chimiques aux différentes sources échantillonnées.

Les 10 forages dans les cailloutis du Sundgau (SG) ont été regroupés dans une suite allant de l'amont de la décharge vers l'aval (voir figure 5.3. pour l'emplacement des forages). Une telle séquence permet de mieux visualiser des changements dans l'aquifère et de localiser une éventuelle pollution par la décharge. Une suite comparable a été établie pour les échantillons de la station d'épuration.

Tableau 6.1: Paramètres des pompages dans les cailloutis du Sundgau lors des deux grandes campagnes d'échantillonnage

Echantillonnage du 7.4.2004					
Forage	Début	Fin	Durée [min]	Volume [l]	Débit [l/min]
SG38	11:26	11:53	27.0	78.1	2.9
SG33	12:05	12:36	31.0	106.5	3.4
SG50	12:41	13:05	24.3	148.7	6.1
SG46	13:29	13:50	21.0	357.0	17.0
SG47	14:05	14:29	24.0	192.0	8.0
SG48	14:34	14:57	23.0	190.0	8.3
SG18b	15:11	15:38	27.0	96.2	3.6
Echantillonnage du 20.10.2004					
Forage	Début	Fin	Durée [min]	Volume [l]	Débit [l/min]
SG13	10:29	11:04	35.5	253.5	7.1
SG36	10:44	11:21	37.0	296.0	8.0
SG38	11:33	12:00	27.0	68.5	2.5
SG33	12:24	12:55	31.0	125.6	4.1
SG50	12:26	13:04	38.7	164.1	4.2
SG46	13:19	13:30	11.0	308.0	28.0
SG18b	14:06	14:30	24.0	94.6	3.9
SG47	14:44	15:10	26.0	221.8	8.5
SG48	15:13	15:40	27.0	248.6	9.2

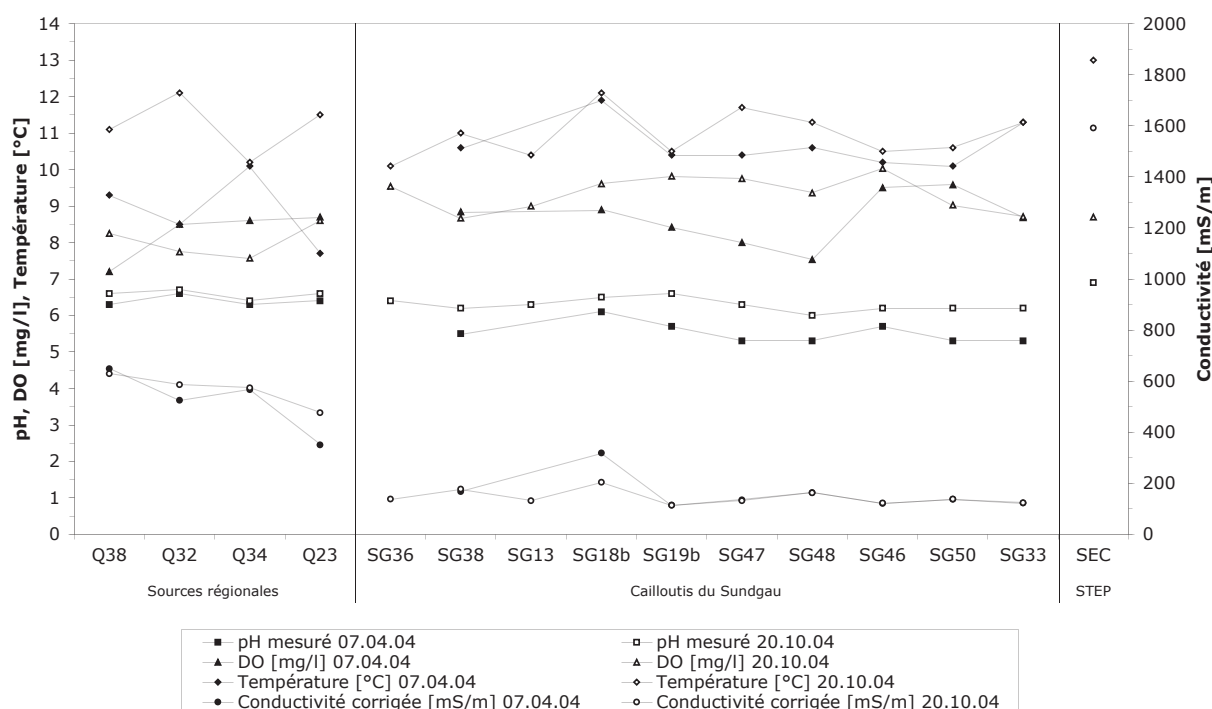


Fig. 6.1: Paramètres physico-chimiques des différentes sources et forages

Puisque la calibration de la conductivité électrique de l'eau ne fonctionnait pas, les valeurs mesurées sur le terrain par le «Horiba Water Quality Monitor» ont dû être calibrées par les données fournies du laboratoire cantonal du Jura (annexe A.1.). Une corrélation linéaire avec une pente de 2.4299 et un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0.9969 a été trouvée entre les deux séries de données. Ainsi les valeurs mesurées sur le terrain ont pu être corrigées.

### Sources régionales

Quatre sources régionales dans les environs de Bonfol ont été échantillonnées en avril et octobre 2004. A l'exception de la source Q34, les eaux des sources sont deux à quatre degrés plus chaudes en octobre qu'en avril. Le pH des eaux de source est quasiment constant entre les différentes sources et les deux saisons. La conductivité électrique de l'eau se situe entre 350 et 650 mS/m. A l'exception de la source St. Fromont (Q23), les différences de la conductivité entre printemps et automne restent négligeables. A l'exception de Q38, la concentration d'oxygène dans l'eau des sources est plus élevée au printemps par rapport à l'automne (8.25 contre 8.04 mg/l).



Fig. 6.2: Echantillonnage de la source Ledermann (Q34) à Beurnevésin

### Cailloutis du Sundgau

Les eaux de l'aquifère des cailloutis du Sundgau ne montrent qu'une très faible variation de la température. En octobre l'eau n'est que quelques dixièmes de degrés plus chaude qu'en printemps. Le pH des eaux des cailloutis du Sundgau est clairement plus bas en avril 2004 par rapport à octobre 2004. Entre les différents forages le pH reste à chaque fois stable.

La conductivité électrique dans les forages SG ne montre quasiment pas de variation saisonnière et les différences entre les piézomètres sont très faibles. La conductivité des cailloutis du Sundgau varie entre 114 et 318 mS/m avec une moyenne de 151 mS/m. La conductivité électrique est donc nettement inférieure aux sources régionales. Les forages SG38 et SG18b semblent avoir des conductivités électriques légèrement plus élevées que les autres puits. La concentration d'oxygène dans l'eau des cailloutis du Sundgau est légèrement plus élevée en octobre par rapport au printemps (9.35 contre 8.68 mg/l). En moyenne l'eau des cailloutis du Sundgau contient plus d'oxygène que les sources régionales.

### Station d'épuration

Pour ne pas contaminer l'appareil, seuls les paramètres physico-chimiques de l'eau à la sortie de l'épuration complémentaire (SEC) ont été mesurés. Le pH est neutre et l'eau est bien oxygénée (DO = 8.7 mg/l). La conductivité électrique à la sortie de la STEP est nettement plus élevée que celle des autres eaux mesurées avec 1592 mS/m.

## 6.2. Isotopes stables de l'eau

### 6.2.1. Standards et calibrations

Une analyse du  $\delta^{18}\text{O}$  par la méthode décrite dans le chapitre 5.2.2 contient 14 mesures individuelles. Au début de chaque acquisition, le gaz de référence est mesuré quatre fois. C'est par rapport à ce gaz de référence que les valeurs de l'échantillon sont exprimées. Le  $\text{CO}_2$ , qui est en équilibre isotopique avec l'échantillon d'eau est analysé dix fois. Après élimination des valeurs erronées («outliers»), la moyenne des mesures est calculée. Cette moyenne est dans un premier temps corrigée pour un drift de la composition isotopique du gaz de référence, qui peut avoir lieu durant la séquence de plusieurs analyses. Cette valeur corrigée doit ensuite être calibrée par rapport au VSMOW. Des standards internes analysés au début et à la fin de la séquence permettent cette calibration et en même temps de corriger à nouveau un éventuel drift instrumental durant la séquence. Les calibrations du  $\delta^{18}\text{O}$  par rapport au VSMOW des trois séquences d'analyses se trouvent dans l'annexe B.1.

Trois standards internationaux (VSMOW, GISP et SLAP), ainsi que six standards du laboratoire (INH, LIPE, SCH, TAL, TOCH, MOW) ont été mesurés pour les calibrations. La moyenne des valeurs des standards après calibration, ainsi que leurs valeurs certifiées sont représentées dans le tableau 6.2. Les standards TOCH et MOW n'ont finalement pas été utilisés dans la calibration, car aucune valeur certifiée n'est disponible.

Mis à part le standard SCH utilisé dans la première séquence d'analyse, tous les standards mesurés ont des valeurs qui correspondent, aux erreurs de reproductibilité près, aux  $\delta^{18}\text{O}$  certifiés. Une droite de calibration (figure 6.3) permet ensuite de transformer les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  mesurés par rapport au gaz de référence vers des  $\delta^{18}\text{O}$  en VSMOW.

Tableau 6.2: Standards utilisés pour calibrer les mesures des isotopes stables de l'eau

Standard	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]			$\delta^2\text{H}$ [‰ VSMOW]		
	mesuré	écart type	certifié	mesuré	écart type	certifié
VSMOW	-0.05	0.10	0.00			
GISP	-24.89	0.24	-24.85			
SLAP	-55.56	0.13	-55.50			
INH	-16.93	0.09	-17.00	-113.9	0.4	-114.0
LIPE	-8.60	0.17	-8.50	-54.8	0.3	-54.8
SCH	-17.59	0.08	-17.74	-123.7	0.7	-123.7
TAL	-21.15	0.05	-21.20	-158.3	0.8	-158.0
TOCH	27.28	0.22		-143.8	1.0	
MOW	0.52	0.16		4.9	0.4	

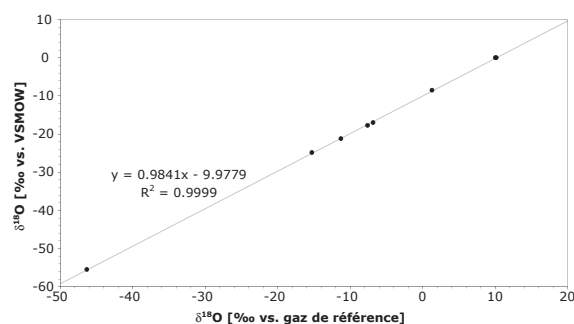


Fig. 6.3: Droite de calibration de la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  (en ‰ par rapport au gaz de référence) contre la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  (en ‰ par rapport au VSMOW)

Le  $\delta^2\text{H}$ , mesuré avec le H-Device, est calibré par rapport au VSMOW de la même façon. Le logiciel Isodat NT 2.0 enlève automatiquement les «outliers» et calcule la moyenne des huit mesures. La correction d'un drift du gaz de référence n'est donc pas possible. Les valeurs mesurées sont donc directement calibrées par rapport au VSMOW à l'aide de standards à  $\delta^2\text{H}$  connu (annexe B.2). Les valeurs mesurées des standards pour les six séquences d'analyse du  $\delta^2\text{H}$  sont également résumées dans le tableau 6.2.

Les valeurs du  $\delta^2\text{H}$  mesurées et certifiées concordent à l'écart type près. Comme pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , une droite de calibration utilisant les valeurs des standards INH et LIPE permet d'exprimer les mesures de  $\delta^2\text{H}$  par rapport au VSMOW.

### 6.2.2. Erreurs et reproductibilité

L'évaluation des erreurs internes et externes est très importante pour déterminer la signification des valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$ , mesurées avec la GasBench II, et du  $\delta^2\text{H}$ , obtenues par le H-Device.

#### Valeurs de $\delta^{18}\text{O}$

L'erreur interne (précision analytique) sur une seule mesure est en moyenne de 0.06‰. Des mesures répétées du même échantillon permettent de déterminer l'erreur externe qui exprime l'exactitude de la mesure. Les écarts types sur plusieurs valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  du même échantillon sont résumés dans le tableau 6.3.

L'erreur maximale sur les mesures répétées est de 0.33‰. La moyenne de l'erreur externe est de 0.11‰. Cette exactitude de 0.11‰ est meilleure que les valeurs

Tableau 6.3: Erreurs externes pour le  $\delta^{18}\text{O}$  sur des mesures de multiples du même échantillon

Echantillon		$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	
Source	Date	Moyenne	Erreur
A1	07.04.2004	-9.00	0.07
FF	20.10.2004	-8.82	0.12
Q23	07.04.2004	-8.74	0.06
Q32	31.10.2003	-9.93	0.08
Q34	20.10.2004	-8.73	0.33
SEC	31.10.2003	-8.63	0.09
SEC	07.04.2004	-8.99	0.07
SG19b	31.10.2003	-9.23	0.01
SG19b	07.04.2004	-9.33	0.25
SG33	07.04.2004	-9.06	0.09
SG48	07.04.2004	-9.20	0.01
SG50	31.10.2003	-9.24	0.09
		<b>Moyenne</b>	<b>0.11</b>
		<b>Maximum</b>	<b>0.33</b>

généralement admises pour ce type d'analyse (0.15‰). Deux échantillons sont alors isotopiquement différents, si leur séparation isotopique  $\Delta^{18}\text{O}$  est supérieure à 0.22‰.

#### Valeurs de $\delta^2\text{H}$

L'erreur analytique moyenne s'élève à 0.22‰. L'exactitude des mesures est évaluée à l'aide de mesures répétées sur le même échantillon. Ces erreurs externes sont représentées dans le tableau 6.4.

L'erreur externe moyenne est 0.38‰ avec un maximum à 0.93‰. Les mesures avec le H-Device donnent donc une exactitude légèrement meilleure que les erreurs généralement admises (0.5‰). Si les valeurs du  $\delta^2\text{H}$  de deux échantillons sont séparées de plus de 0.8‰, il s'agit d'une différence significative.

#### 6.2.3. Echantillons de Bonfol

La composition isotopique de l'oxygène dans les eaux de Bonfol a été mesurée lors des trois campagnes d'échantillonnage. Les données brutes sont disponibles dans l'annexe B.3. Les résultats des analyses ont été calibrés au VSMOW avec la méthode décrite ci-dessus. Certaines mesures du  $\delta^{18}\text{O}$  ont dû être écartées pour diverses raisons:

- 1) l'erreur interne est supérieur au double de la moyenne des erreurs internes (cas de l'analyse AG51-1, qui présente en même temps encore beaucoup de «outliers») ou,
- 2) l'échantillon a manifestement échangé de l'oxygène avec l'atmosphère durant le stockage.

Tableau 6.4: Erreurs externes pour le  $\delta^2\text{H}$  sur des mesures de multiples du même échantillon

Echantillon		$\delta^2\text{H}$ [‰ VSMOW]	
Source	Date	Moyenne	Erreur
A1	20.10.2004	-58.9	0.0
A2	07.04.2004	-62.7	0.2
A2	20.10.2004	-57.4	0.2
AG23	07.04.2004	-60.6	0.1
AG23	20.10.2004	-61.0	0.3
AG51	31.10.2003	-60.7	0.0
AP25	07.04.2004	-60.8	0.2
FF	07.04.2004	-63.6	0.2
FF	20.10.2004	-59.1	0.2
Q23	20.10.2004	-54.9	0.4
Q32	20.10.2004	-58.4	0.7
Q34	31.10.2003	-62.2	0.5
Q34	07.04.2004	-60.7	0.8
Q34	20.10.2004	-59.3	0.3
Q38	20.10.2004	-61.0	0.6
SEC	31.10.2003	-59.8	0.8
SEC	20.10.2004	-57.8	0.6
SG13	20.10.2004	-63.4	0.1
SG18b	07.04.2004	-66.2	0.1
SG18b	20.10.2004	-62.7	0.2
SG19b	31.10.2003	-63.2	0.2
SG19b	20.10.2004	-63.4	0.2
SG33	20.10.2004	-63.5	0.0
SG36	20.10.2004	-63.2	0.5
SG38	07.04.2004	-62.9	0.8
SG38	20.10.2004	-63.0	0.6
SG46	20.10.2004	-63.5	0.9
SG47	20.10.2004	-64.3	0.4
SG48	07.04.2004	-63.8	0.2
SG48	20.10.2004	-63.4	0.8
SG50	07.04.2004	-63.1	0.9
SG50	20.10.2004	-63.8	0.2
		<b>Moyenne</b>	<b>0.38</b>
		<b>Maximum</b>	<b>0.93</b>

Cet échange est constaté dans les échantillons pris le 31 octobre 2003 dans des bouteilles en plastique. Après quelques mois, un enrichissement moyen de 0.18‰ (0.54‰ au maximum) a été observé dans ces échantillons. Seules les valeurs de la première séquence d'analyses ont alors été gardées pour des calculs ultérieurs.

Les résultats des analyses de la composition isotopique de l'hydrogène dans l'eau ont été corrigés et calibrés par rapport au VSMOW d'après la méthode décrite dans le chapitre 6.2.1. Les données sont représentées dans l'annexe B.4. Une seule mesure a été écartée parce qu'elle est manifestement erronée avec plus de 3‰ de différence avec des mesures répétées du même échantillon.

Tableau 6.5: Valeurs moyennes du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^2\text{H}$  dans les eaux de la région de Bonfol

Echantillon		$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]			$\delta^2\text{H}$ [‰ VSMOW]		
Source	Suite	31.10.2003	07.04.2004	20.10.2004	31.10.2003	07.04.2004	20.10.2004
AP25			-7.81			-60.8	
AG23		-8.39	-8.38	-8.82	-61.6	-60.6	-61.0
AG51		-8.74			-60.7		
Q38			-9.35	-8.72		-65.3	-61.0
Q32		-9.93	-8.57	-8.52	-69.6	-60.9	-58.4
Q23			-8.74	-7.98		-59.9	-54.9
Q34		-8.61	-8.59	-8.73	-62.2	-60.7	-59.3
SG36	SG-1			-9.36			-63.2
SG38	SG-2		-8.91	-9.49		-62.9	-63.0
SG13	SG-3			-9.44			-63.4
SG18b	SG-4		-9.41	-9.20		-66.2	-62.7
SG19b	SG-5	-9.23	-9.33	-9.19	-63.2	-64.0	-63.4
SG47	SG-6		-8.98	-9.26		-64.0	-64.3
SG48	SG-7		-9.20	-9.15		-63.8	-63.4
SG46	SG-8		-9.18	-9.40		-64.0	-63.5
SG50	SG-9	-9.24	-8.97	-9.40	-64.1	-63.1	-63.8
SG33	SG-10		-9.06	-9.38		-64.1	-63.5
FF	STEP-2	-8.44	-8.99	-8.82	-60.9	-63.6	-59.1
A1	STEP-3		-9.00	-9.04		-64.0	-58.9
A2	STEP-4		-9.86	-8.28		-62.7	-57.4
SEC	STEP-5	-8.63	-8.99	-8.39	-59.8	-63.3	-57.8

Le tableau 6.5 synthétise les  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  mesurés dans les différents forages et sources aux alentours de la décharge industrielle de Bonfol. Les valeurs sont représentées graphiquement dans la figure 6.5.

### Sources régionales

La moyenne des eaux de source est  $-8.77\text{‰}$  VSMOW pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $-61.2\text{‰}$  VSMOW pour le  $\delta^2\text{H}$ . Leur comportement est assez variable.

La source Ledermann (Q34) montre des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  invariants ( $-8.64\text{‰}$  VSMOW en moyenne) tout au long des trois campagnes d'échantillonnage. La composition isotopique de l'hydrogène varie peu avec une augmentation de chaque fois  $1\text{‰}$  entre octobre 2003, avril et octobre 2004.

Les deux sources karstiques Q38 à Pfatterhouse et Q23 à Bonfol montrent des valeurs significativement appauvries en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  en printemps par rapport à l'automne avec des séparations isotopiques moyennes de  $0.7$  et  $4.6\text{‰}$ , respectivement.

La fontaine à Pfatterhouse (Q32) montre des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  constants et seulement un léger enrichissement en deutérium de  $2.5\text{‰}$  entre avril 2004 et octobre 2004. L'échantillon pris en octobre 2003 est par contre  $1.4\text{‰}$  et  $8.7\text{‰}$  plus appauvri en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , respectivement.

### Argiles de Bonfol

Le forage AG23 qui a été échantillonné lors des trois campagnes d'échantillonnage montre une légère diminution du  $\delta^{18}\text{O}$  entre avril 2004 et octobre 2004. Le  $\delta^2\text{H}$  de ce puits vaut  $-61.1\text{‰}$  VSMOW et ne montre aucune variation au cours d'une année.

Les deux autres forages AG51 et AP25 ne révèlent pas de différence du  $\delta^2\text{H}$  par rapport à AG23. Pour l'oxygène par contre, il y a chaque fois une différence entre deux sources testées au même moment (AG23 et AG51 en octobre 2003; AG23 et AP25 en avril 2004). Le  $\delta^{18}\text{O}$  diminue fortement entre AP25 et AG23, ainsi que AG23 et AG51, tandis que le  $\delta^2\text{H}$  reste quasiment constant (figure 6.4).

### Cailloutis du Sundgau

Les eaux des cailloutis du Sundgau ont été échantillonnées pour tester l'influence de la décharge industrielle. La composition isotopique moyenne dans l'aquifère des cailloutis du Sundgau est de  $-9.24\text{‰}$  VSMOW pour l'oxygène-18 et de  $-63.7\text{‰}$  VSMOW pour le deutérium. Ceci est nettement inférieur aux moyennes de l'eau dans les argiles de Bonfol et de l'eau des sources régionales.

En octobre 2003, seules les eaux des forages SG19b et SG50 ont été prises. Les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et de

$\delta^2\text{H}$  de ces deux forages ne sont pas différentes des valeurs pour octobre 2004 (figure 6.4).

Pour la plupart des forages des cailloutis du Sundgau, l'eau prise en avril 2004 est légèrement plus riche en oxygène-18 qu'en octobre 2004. Les piézomètres SG38, SG47 et SG50 montrent un enrichissement relatif en  $^{18}\text{O}$ , tandis que le forage SG18b est plutôt appauvri. Cet appauvrissement est retrouvé de façon amplifiée dans le  $\delta^2\text{H}$ . Les autres puits montrent une composition isotopique de l'hydrogène constante pour les deux saisons. En octobre 2004, deux populations de valeurs du  $\delta^2\text{H}$  sont cependant distinguables: l'eau en amont de la décharge est légèrement plus riche en  $^2\text{H}$  qu'à l'aval avec des moyennes respectives de  $-63.1\text{‰}$  et  $-63.6\text{‰}$ . Les échantillons d'avril 2004 et les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  ne confirment pas cette tendance.

### Station d'épuration

Aux quatre points de mesure dans la station d'épuration de fortes variations de la composition isotopique de l'eau sont aperçues.

En octobre 2003, le  $\delta^{18}\text{O}$  à la sortie du filtre fin était environ  $0.5\text{‰}$  moins négatif qu'en avril et octobre 2004, où des valeurs semblables ont été mesurées. Le  $\delta^2\text{H}$  de l'échantillon FF est fortement variable avec des valeurs entre  $-59.1\text{‰}$  et  $-63.6\text{‰}$ . Le bassin d'aération A1 montre des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta^2\text{H}$  constantes par rapport à FF.

Le bassin d'aération A2, qui récolte les eaux du premier bassin, ainsi que les eaux de drainage de la décharge d'ordures ménagère (DOM) et les eaux pompées au forage SG19b, montre un fort enrichissement en deutérium ( $+1.4\text{‰}$  en moyenne), un enrichissement en  $^{18}\text{O}$  en octobre 2004 ( $+0.76\text{‰}$ ) et un allègement en avril 2004 ( $-0.86\text{‰}$ ).

Les eaux à la sortie de l'épuration complémentaire (SEC) montrent des compositions isotopiques comparables aux eaux du bassin d'aération 2 pour l'hydrogène et l'oxygène en octobre 2004. En octobre 2003 et avril 2004, le  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré à la sortie de l'épuration complémentaire correspond par contre l'eau du filtre fin.

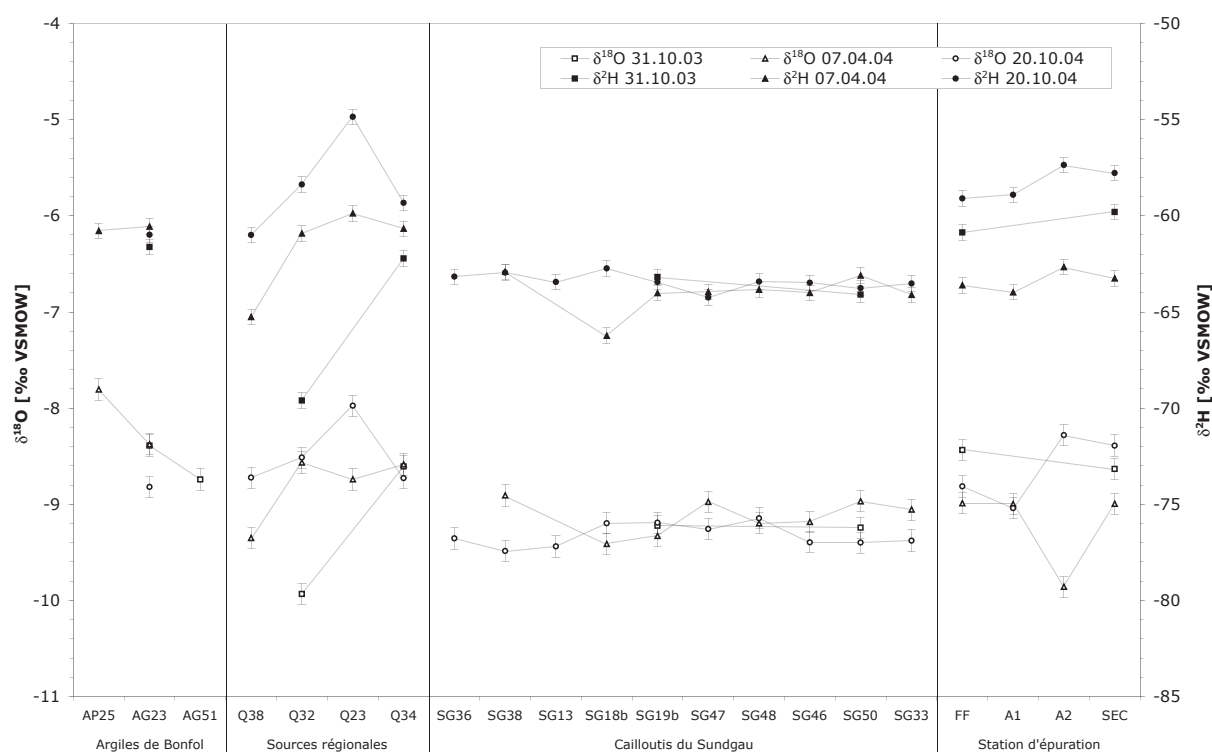


Fig. 6.4: Composition isotopique de l'eau dans la région de Bonfol



## 6.3. DIC

### 6.3.1. Standards et calibrations

#### Concentration du DIC

La détermination de la concentration du carbone inorganique dissout dans l'eau se fait à l'aide de l'intensité de la masse 44 mesuré par le spectromètre de masse. La moyenne de l'intensité sur les 10 pics est proportionnelle à la quantité de CO<sub>2</sub> produite par la réaction de l'échantillon avec l'acide phosphorique. Pour transformer l'intensité en concentration absolue, une quantité connue de marbre de Carrare est analysé de la même façon que les échantillons d'eau (cf. chapitre 5.2.3.). La masse de marbre divisée par la masse molaire de la calcite (100.0869 g/mol) donne le nombre de moles de C dans le système. Ce nombre correspond au nombre de moles de CO<sub>2</sub> (n<sub>CO<sub>2</sub></sub>) formé lors d'une réaction complète du CaCO<sub>3</sub> avec l'acide. Le facteur de proportionnalité entre n<sub>CO<sub>2</sub></sub> et intensité mesurée de la masse 44 est 5.113·10<sup>-10</sup> mol/mV (tableau 6.6). La détermination de ce facteur pourrait être amélioré en utilisant une plus large gamme de masses ajoutées.

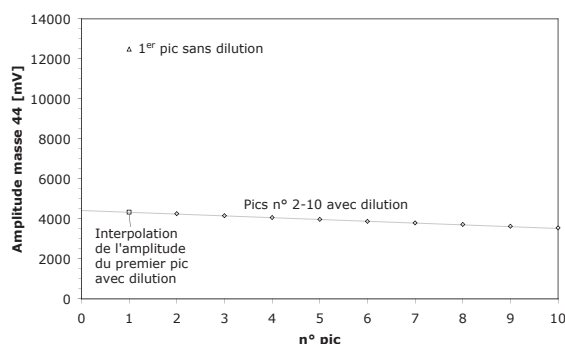
Connaissant ce facteur, l'amplitude de la masse 44 (A<sub>44</sub> en mV) et le volume d'eau ajouté (V<sub>Echantillon</sub> en l), la concentration du DIC (mol/l) peut être obtenue par l'équation suivante:

$$[\text{DIC}] = A_{44} \cdot 5.113 \cdot 10^{-10} / V_{\text{Echantillon}}$$

Si l'échantillon contient trop de carbone dissout, l'amplitude de la masse 44 dépasse l'intensité maximale (10000 mV) supportée par le spectromètre de masse. Le système de dilution de la GasBench II se met alors en mode «split out» (figure 5.11). Le CO<sub>2</sub> issu de l'échantillon est dilué par un flux supplémentaire d'hélium. La dilution peut être reconnue dans les dix pics d'une acquisition

**Tableau 6.6:** Corrélation entre masse de marbre (moles de carbone, nC) ajoutés et l'amplitude de la masse 44

Echantillon	Masse de marbre ajouté [μg]	Nombre de moles de C [mol]	Amplitude de la masse 44 [mV]
CM-1	111	1.11E-06	1786
CM-2	100	9.99E-07	1640
CM-3	117	1.17E-06	2473
CM-5	118	1.18E-06	2373
CM-6	106	1.06E-06	2321
Pente: nC vs. Ampl. 44 [mol/mV]			5.113·10 <sup>-10</sup>



**Fig. 6.5:** Interpolation linéaire de l'amplitude du premier pic avec la dilution au "split" de la GasBench II pour l'analyse "FF-9"

par une intensité du premier pic beaucoup plus élevé que les suivants et par des valeurs généralement erronées du δ<sup>13</sup>C avant la dilution. L'amplitude théorique d'un premier pic avec dilution est calculée par une régression linéaire des amplitudes des neuf autres pics (figure 6.5). Le rapport entre les intensités du premier pic avant et après dilution par le «split» est de 2.88 (tableau 6.7).

Si un échantillon a subi une telle dilution, la concentration du DIC, calculé avec l'équation décrite ci-dessus, doit être multipliée par ce facteur de dilution de 2.88.

#### Standardisation au VPDB

Les valeurs du δ<sup>13</sup>C calculés par le logiciel Isodat NT 2.0 sont directement exprimés par rapport au VPDB parce que le gaz de référence a été calibré préalablement et sa valeur de δ<sup>13</sup>C<sub>VPDB</sub> est connue (-4.568‰ VPDB). Pour confirmer cette calibration, du marbre de Carrare a été utilisé comme standard. La poudre de ce marbre a un δ<sup>13</sup>C de 2.05‰ VPDB. Lors de la dernière séquence d'analyse, du marbre de Carrare a été analysé en

**Tableau 6.7:** Estimation du facteur de dilution à l'aide des rapports entre l'amplitude de la masse 44 (A<sub>44</sub>) du premier pics sans dilution et l'amplitude interpolé du même pic avec dilution

Echantillon	A <sub>44</sub> du 1 <sup>er</sup> pic sans dilution	A <sub>44</sub> du 1 <sup>er</sup> pic avec dilution	Facteur de dilution
SG18b-1	11062	3848	2.87
SG38-1	10569	3635	2.91
AP25-1	10002	3483	2.87
FF-6	11662	4072	2.86
A2-2	11082	3855	2.87
FF-9	12489	4338	2.88
A1-5	11669	4075	2.86
SG18b-2	9706	3372	2.88
A2-3	11535	4006	2.88
SG18b-3	12463	4352	2.86
Moyenne			<b>2.88</b>

**Tableau 6.8: Calibrations du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC par rapport au standard de marbre de Carrare (2.05‰ VPDB) et au marbre de Carrare dissout**

Marbre de Carrare (poudre)		$\delta^{13}\text{C}$ [‰ vs. référence]	
Source	Masse [ $\mu\text{g}$ ]	$\emptyset$ mesures	Ecart type
CM-1	111	1.92	0.03
CM-2	100	1.97	0.05
CM-3	117	2.14	0.05
CM-5	118	2.01	0.05
CM-6	106	2.04	0.06
<b>Moyenne</b>		<b>2.02</b>	<b>0.08</b>
Marbre de Carrare (dissout)		$\delta^{13}\text{C}$ [‰ vs. référence]	
Source	Volume [ml]	$\emptyset$ mesures	Ecart type
n. 35-1	1.0	0.86	0.08
n. 35-2	1.0	1.06	0.13
n. 33-1	1.0	1.08	0.18
n. 36-1	1.5	-0.32	0.15
n. 34-1	1.0	0.91	0.10
n. 34-2	1.5	1.82	0.09
<b>Moyenne</b>		<b>0.98</b>	<b>0.11</b>

même temps que les eaux de Bonfol. Les résultats se trouvent dans l'annexe C.1 et sont résumés dans le tableau 6.8.

La valeur moyenne de ces standards coïncide bien avec la valeur certifiée pour le marbre de Carrare. La calibration du gaz de référence est donc bonne et les  $\delta^{13}\text{C}$  exprimés par rapport au gaz de référence sont égaux au  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ . La standardisation utilisée lors de la première séquence d'analyse, la dissolution du marbre de Carrare dans de l'eau distillée (cf. chapitre 5.2.3), donne de moins bons résultats (tableau 6.8).

Les deux mesures n. 36-1 et n. 34-2 diffèrent nettement de la moyenne des autres valeurs et ont alors été écartées. La moyenne de 0.977‰ VPDB diffère légèrement de  $\delta^{13}\text{C}$  théorique du DIC issu de la dissolution de marbre de Carrare dans de l'eau ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 1.1\text{‰ VPDB}$  en appliquant un facteur de fractionnement  $\alpha_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3} = 1.0009$  à 25 °C (dans Clark et Fritz, 1997)). Ce moyen de calibration pourrait être amélioré en laissant plus de temps d'équilibration pour assurer l'échange isotopique complet entre l'eau et le marbre. Un échange incomplet des isotopes du carbone pourrait être l'explication de la différence entre les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées et prédites, car les molécules à isotopes légers réagissent plus rapidement que les molécules à isotopes lourds. Néanmoins, la bonne calibration du gaz de référence a ainsi pu être confirmée.

### 6.3.2. Erreurs et reproductibilité

Les mesures de la concentration et de la composition isotopique du carbone inorganique dissout dans les eaux de Bonfol ont été transformées et calibrées comme décrit ci-dessus. L'annexe C.2 expose les données brutes des analyses du DIC. La précision analytique de mesures du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est évalué à 0.05‰. Les erreurs externes sur les mesures multiples sont présentées dans le tableau 6.9.

La détermination de la concentration de DIC a une erreur moyenne de 0.40 mM ou 8.2%. Une erreur de 8.2%, mais au minimum de 0.40 mM a été retenu. Quant à la composition isotopique du DIC l'erreur est de 0.21‰ en moyenne et 0.69‰ au maximum. Basé sur l'analyse du DIC, deux échantillons sont différents, si la concentration est différente de 0.8 mM, ou si la séparation isotopique est de 0.42‰.

#### Dégradation du DIC après l'échantillonnage

Comme énoncé au début de ce sous-chapitre, les échantillons pris le 31 octobre 2003 ont montré une forte dégradation du DIC durant le stockage. L'absence de préservation du DIC par du chlorure de mercure en est la cause (cf. chapitre 5.1.2.). La figure 6.6 montre la variation des différents échantillons au cours des mois. Les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  tendent vers -16 à -17‰ VPDB ce qui correspond à l'eau en équilibre le  $\text{CO}_2$  du sol (Clark et Fritz, 1997). La présence de dégradation est également soutenue par la diminution de la concentration au

**Tableau 6.9: Erreurs externes sur la concentration et le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC dans les eaux de Bonfol**

Echantillon		Concentration DIC [mM]			$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	
Source	Date	Moyenne	Erreur	en%	Moyenne	Erreur
A1	07.04.2004	17.54	0.62	3.6%	-15.69	0.08
A2	07.04.2004	3.14	0.37	11.7%	-11.12	0.23
AG23	31.10.2003	8.59	0.69	8.1%	-4.23	0.06
AG23	07.04.2004	12.27	0.59	4.8%	-5.66	0.31
FF	07.04.2004	18.49	1.17	6.3%	-3.72	0.36
Q34	07.04.2004	5.34	0.62	11.7%	-14.57	0.40
Q38	07.04.2004	5.76	0.03	0.6%	-16.74	0.00
Q38	21.10.2004	7.22	0.48	6.6%	-17.31	0.11
SEC	07.04.2004	2.22	0.10	4.6%	-11.55	0.11
SG18b	07.04.2004	3.61	0.28	7.9%	-14.96	0.69
SG33	07.04.2004	1.40	0.17	12.1%	-19.93	0.06
SG36	21.10.2004	2.65	0.32	12.2%	-19.46	0.09
SG38	07.04.2004	2.99	0.36	12.1%	-16.17	0.22
SG48	07.04.2004	2.26	0.28	12.5%	-17.03	0.26
SG48	21.10.2004	2.52	0.15	5.8%	-18.87	0.34
SG50	07.04.2004	1.98	0.21	10.8%	-18.00	0.10
<b>Moyenne</b>			0.40	8.2%		0.21
<b>Maximum</b>			1.17	12.5%		0.69

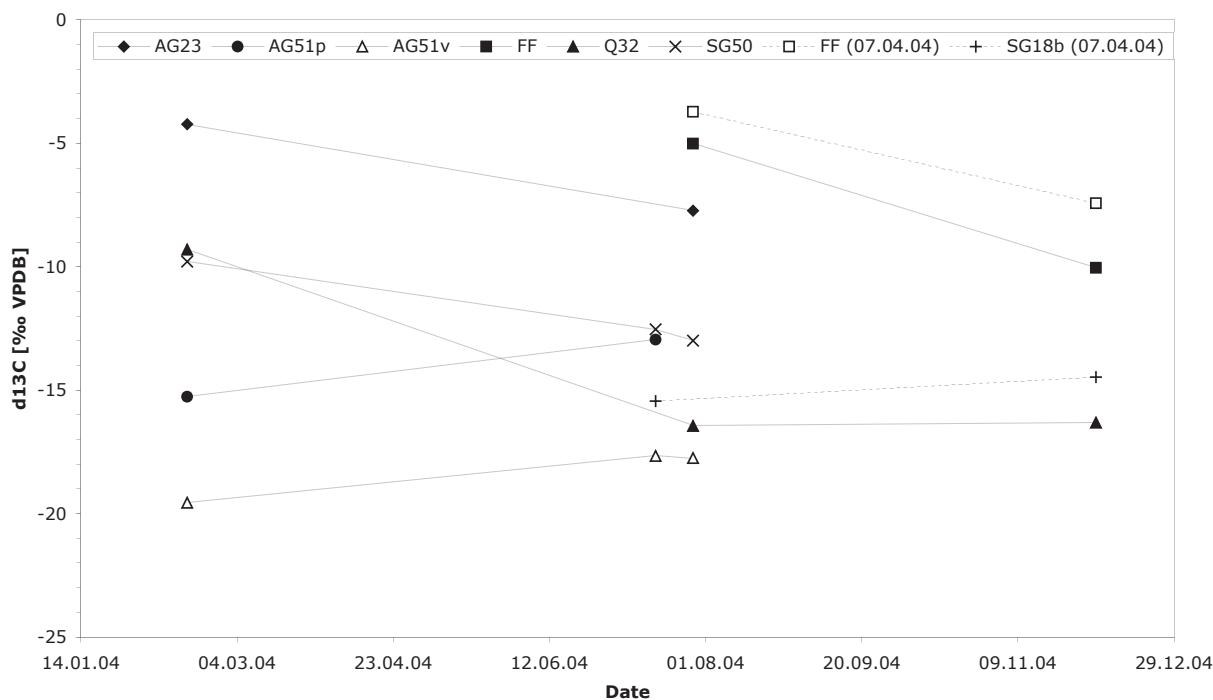


Fig. 6.6: Evolution du  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction de la date de l'analyse, pour les échantillons du 31 octobre 2003 (sans préservation) et les échantillons du 7 avril 2004 (avec préservation par du  $\text{HgCl}_2$ ) qui ont été analysés en juillet et en décembre 2004. La taille des symboles correspond aux barres d'erreurs

cours des mois et par des valeurs de concentration de DIC clairement inférieures en octobre 2003 par rapport aux échantillonnages ultérieurs. Même en ayant retenu uniquement les premières analyses de  $\delta^{13}\text{C}$  de ces échantillons, ils montrent généralement un enrichissement de environ 5‰ par rapport aux échantillons préservés par du  $\text{HgCl}_2$ . Pour les réflexions ultérieures, ces échantillons n'ont donc pas été retenus.

A partir de la deuxième campagne d'échantillonnage, le DIC a été préservé par du  $\text{HgCl}_2$ . Mis à part l'eau de la sortie du filtre fin (FF), le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  des échantillons restent plus ou moins constant au fil des mois (figure 6.6). La préservation de l'échantillon par du  $\text{HgCl}_2$  est donc efficace, sauf pour les échantillons contenant beaucoup de matière organique comme c'est le cas à la sortie du filtre fin dans la STEP.

### 6.3.3. Échantillons de Bonfol

L'annexe C.2 résume les données des analyses du DIC. Beaucoup de mesures du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC ont dû être écartées à cause de la dégradation qui a eu lieu durant le stockage. Les échantillons pris le 31 octobre 2003 qui n'ont pas été préservés par du  $\text{HgCl}_2$ , ont montré de fortes variations sur des mesures à quelques mois d'intervalle. Seules les données de la première séquence d'analyse ont été gardées pour ces échantillons. Leur représentativité

reste néanmoins limitée à cause la dégradation qui s'est probablement produite avant l'analyse. Deux mesures ont encore été écartées parce que les dix pics montraient une très forte variabilité et aucune moyenne correcte n'a pu être établie.

Les concentrations de DIC (en mM) et les  $\delta^{13}\text{C}$  (en‰ VPDB) du DIC dans les eaux autour de la décharge de Bonfol sont résumés dans tableau 6.10. La figure 6.7 donne une représentation graphique des concentrations du DIC et de sa composition pour les différentes sources et forages.

### Sources régionales

La concentration de carbone inorganique dissout dans l'eau des sources régionales (Q23, Q32, Q34 et Q38) est très variables avec des valeurs entre 2.6 et 7.2 mmol/l. En octobre 2004 la concentration du DIC est partout plus élevée, bien qu'il ne s'agisse pas toujours d'un écart significatif.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC dans les eaux de source est plus élevé en avril 2004 par rapport à octobre de la même année. Les sources Q23 et Q32 montre une composition isotopique identique avec une valeur moyenne de -15.3‰ au printemps et -16.0‰ en automne. En octobre 2004, l'eau de Q34 possède le même  $\delta^{13}\text{C}$  que ces deux sources, il est par contre 0.77‰ plus enrichi au printemps. Q38 est par contre 1.3‰ appauvri en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux autres sources.

**Tableau 6.10: Concentration (mmol/l) et  $\delta^{13}\text{C}$  (‰ VPDB) du DIC dans les eaux de Bonfol**

Echantillon		31.10.2003		07.04.2004		20.10.2004	
Source	Série	[DIC]	$\delta^{13}\text{C}$	[DIC]	$\delta^{13}\text{C}$	[DIC]	$\delta^{13}\text{C}$
AP25				3.0	-9.69		
AG23		8.6	-4.23	12.3	-5.66	20.8	-6.41
AG51p		1.8	-15.26				
AG51v		7.9	-19.56				
Q38				5.8	-16.74	7.2	-17.31
Q32		0.9	-9.31	5.1	-15.44	5.4	-16.02
Q23				2.6	-15.26	3.0	-16.04
Q34				5.3	-14.57	6.0	-15.85
SG36	SG-1					2.6	-19.46
SG38	SG-2			3.0	-16.17	2.6	-18.94
SG13	SG-3					1.9	-20.26
SG18b	SG-4			3.6	-14.96	3.0	-17.17
SG19b	SG-5	0.9	-15.98	1.9	-20.34	2.5	-19.75
SG47	SG-6			2.4	-18.40	2.5	-20.13
SG48	SG-7			2.3	-17.03	2.5	-18.87
SG46	SG-8			2.4	-16.29	2.0	-19.75
SG50	SG-9	0.7	-9.79	2.0	-18.00	1.9	-19.37
SG33	SG-10			1.4	-19.93	2.1	-20.49
FF	STEP-2			18.5	-3.72	17.2	-0.97
A1	STEP-3			17.5	-15.69	9.7	-14.21
A2	STEP-4			3.1	-11.12	5.3	-9.08
SEC	STEP-5	1.3	-5.26	2.2	-11.55	4.3	-10.87

### Argiles de Bonfol

Les échantillons des argiles de Bonfol montrent de fortes variations de concentration du DIC. Le forage AP25 contient 4 fois moins de carbone dissout que AG23 (3.0 contre 12.3 mmol/l). La

concentration du DIC dans AG23 est aussi plus élevée en octobre par rapport au printemps.

La composition isotopique du carbone inorganique dissout est très différente entre les deux piézomètres. Dans AP25 le  $\delta^{13}\text{C}$  est égale à -9.69‰ VPDB, tandis qu'il vaut -5.66‰ VPDB pour l'échantillon d'AG23 pris en avril 2004. L'eau du forage AG23 montre aussi une différence significative de 0.76‰ entre le printemps et l'automne.

### Cailloutis du Sundgau

Les concentrations du DIC dans les cailloutis du Sundgau sont relativement faibles avec des valeurs entre 1.4 et 3.6 mmol/l. La différence entre avril et octobre 2004 n'est pas significative dans la moitié des forages (SG38, SG47, SG48 et SG50). Les puits SG18b et SG46 ont des concentrations de DIC plus élevées en avril, tandis que SG19b et SG33 montrent des concentrations plus importantes en octobre 2004. En moyenne, il n'y a par contre pas de différence saisonnière dans les concentrations du DIC. Les

valeurs moyennes des différents forages montrent une diminution notable entre SG47 et SG33. Les concentrations mesurées dans le piézomètre SG18b dépassent largement les valeurs des autres sources.

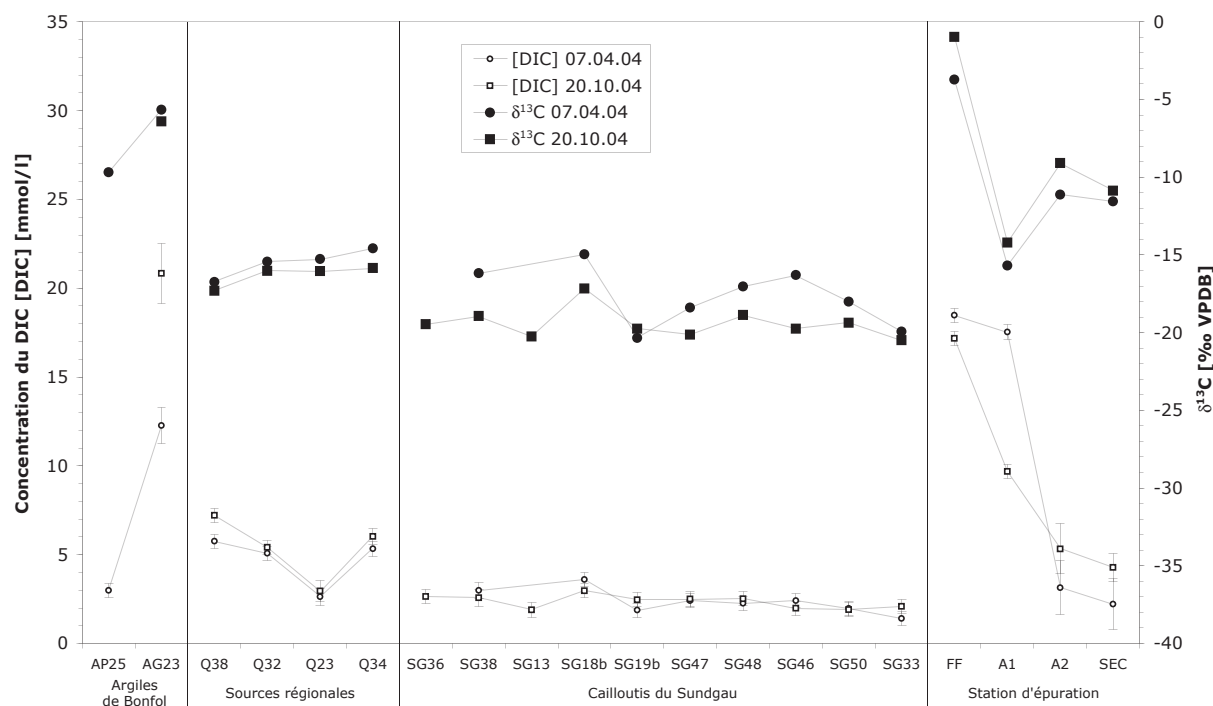


Fig. 6.7: Concentration et  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC dans les échantillons de Bonfol. Les barres d'erreur pour le  $\delta^{13}\text{C}$  ont la taille des symboles

La composition isotopique du DIC est par contre très variable dans les cailloutis du Sundgau et est nettement appauvrie en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux eaux des argiles de Bonfol ou aux sources régionales. Les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  sont nettement plus élevées en avril 2004 par rapport à octobre 2004. Le forage SG19 forme une exception avec des  $\delta^{13}\text{C}$  très bas lors des deux campagnes d'échantillonnage. Le puits SG18b possède une composition isotopique nettement plus riche en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux autres forages des cailloutis du Sundgau. La gamme des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  pour ces autres forages est nettement plus petite en octobre 2004 (entre -20.49 et -18.87‰ VPDB) par rapport au printemps (entre -20.34 et -16.17‰ VPDB). Les  $\delta^{13}\text{C}$  des forages SG38 et SG18b sont 2.76 et 2.21‰ plus élevées en avril qu'en octobre. Les échantillons d'avril montrent une augmentation graduelle du  $\delta^{13}\text{C}$  entre SG19b (-20.34‰) et SG46 (-16.29‰), avant que les valeurs retombent à -19.93‰ vers SG33.

### Station d'épuration

Les concentrations mesurées dans la station d'épuration présentent de fortes différences. A la sortie du filtre fin (FF) beaucoup de carbone est dissout dans l'eau (17.8 mmol/l) et cette concentration ne change pas entre printemps et automne 2004. Une diminution graduelle de la concentration est ensuite observée aux autres points de la STEP. En avril 2004, la concentration de DIC dans le premier bassin d'aération (A1) a été presque encore aussi élevée qu'au filtre fin et une forte diminution a lieu dans le deuxième bassin (A2). En octobre 2004, la majeure partie de la réduction de la concentration se fait dans le premier bassin. Entre le bassin d'aération 2 et la sortie de l'épuration complémentaire, la concentration du DIC ne diminue que peu pour arriver à des valeurs comparables aux sources naturelles et aux cailloutis du Sundgau avec en moyenne 3.3 mmol/l.

La composition isotopique du DIC à la sortie du filtre fin est très élevée avec des valeurs entre -3.72‰ VPDB en avril et -0.97‰ VPDB en octobre 2004. Cet enrichissement en automne est également constaté aux autres points de la STEP. Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  chute d'en moyenne -12.6‰ dans le premier bassin d'aération. Le  $\delta^{13}\text{C}$  augmente ensuite d'environ 4.8‰ dans le bassin d'aération 2 avant de redescendre légèrement à la sortie de l'épuration complémentaire, où des valeurs de -11.55‰ VPDB et -10.87‰ VPDB sont atteintes en avril respectivement en octobre 2004.

## 6.4. Qualification et quantification des COV

### 6.4.1. Temps de rétention des COV

Au cours des analyses par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), 38 substances ont été identifiées dans les lixiviats de la décharge industrielle de Bonfol et les eaux souterraines dans les environs dans le décharge. Il s'agit de composés organiques, dont la plupart sont très volatiles (COV). Les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques de ces COV sont décrites dans le chapitre 4 «Propriétés des déchets». Plusieurs autres substances ont été détectées, mais l'identification était impossible car leurs concentrations sont trop faibles et ainsi aucun spectre de masse concordant n'a pu être trouvé. Les paramètres des analyses, les chromatogrammes correspondants (TIC) et les données brutes se trouvent dans les annexes D.1 à D.3 respectivement.

Les temps de rétention de ces 38 substances sont bel et bien constants pour le même appareil avec les mêmes paramètres. Le tableau 6.11 montre les moyennes des temps de rétention pour les deux systèmes GC/MS utilisés. Les points d'ébullition et les coefficients de partage entre l'octanol et l'eau pour ces COV sont également donnés.

### Qualité de l'élution des substances

Bien que l'élution des divers composés soit généralement très bonne avec la méthode chromatographique utilisée, quelques substances sortent en même temps (tableau 6.11). Les isomères du xylène et du dichlorobenzène sont particulièrement concernés par cette coélution. Ainsi *m*- et *p*-xylènes n'ont pas pu être séparés, car leur point d'ébullition et leur polarité sont trop proches. L'*o*-xylène par contre a un temps de rétention significativement plus élevé, à cause de son point d'ébullition plus élevé. La séparation des isomères du dichlorobenzène devrait généralement être meilleur, mais avec le programme de température choisi leur séparation était mauvaise. Les isomères *mé*ta- et *para*-dichlorobenzènes coéluent, tandis que l'*ortho*-dichlorobenzène possède un temps de rétention légèrement plus élevé à cause du point d'ébullition supérieur aux autres isomères.

**Tableau 6.11: Moyennes des temps de rétention (RT) des COV pour les deux systèmes GC/MS (Hewlett Packard GCD et Agilent 6890 Series); points d'ébullition (P.E.) et coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{ow}$ ) d'après le chapitre 4**

Substance	HP GCD		Agilent 6890		P.E. [°C]	$\log K_{ow}$
	RT [min]	$1\sigma$	RT [min]	$1\sigma$		
4 Chloréthane	4.860				12.3	1.43
35 Propylène	5.068				-47.6	
26 Diméthyléther	5.511				-24.8	
39 Fréon 12	5.598		5.229		-29.8	
8 VC	6.414		5.944	0.046	-13.3	1.36
38 Fréon 21			7.059	0.008	8.9	
29 Isopropyl alcohol			8.013	0.033	82.3	0.14
32 Acétone			8.129	0.036	56.0	-0.24
40 Diméthylsulfide	10.432	0.086	8.808	0.024	37.3	
1 Dichlorométhane	10.704	0.075	9.009	0.022	40.0	1.25
30 <i>sec</i> -Butyl alcool	10.891	0.007			99.5	0.61
31 Pentanol	10.997				137.9	
33 Méthyl éthyl cétone	11.007				79.5	0.261
9 1,1-DCE	12.118	0.050	10.034	0.020	31.6	1.35
5 1,1-DCA	12.621		10.392	0.010	57.4	1.79
3 Tétrachlorométhane	13.185				76.7	2.64
27 Diisopropyléther			11.037	0.014	68.5	
10 1,2-DCE	13.697	0.040	11.240	0.017	60.1	
2 Chloroforme	14.100	0.046	11.535	0.008	61.1	1.97
36 Tétrahydrofurane	14.616		12.031	0.018	65.0	
6 1,2-DCA	15.187		12.506	0.013	83.5	1.48
7 1,1,1-TCA			12.656	0.007	74.0	2.49
37 Cyclohexane			13.079	0.013	80.7	
14 Benzène	16.122	0.039	13.256	0.012	80.0	2.13
12 TCE	17.190	0.040	14.206	0.011	87.2	2.42
34 Méthyl isobutyl cétone			15.403	0.000	116.5	1.09
41 Diméthylsulfide	18.391		15.641	0.008	109.8	
15 Toluène	19.525	0.028	16.460	0.009	110.6	2.69
13 PCE	20.653	0.018	17.629	0.005	121.3	3.40
20 Chlorobenzène	21.664	0.014	18.691	0.021	131.7	2.84
16 Ethylbenzène	21.956	0.017	18.990	0.018	136.1	3.13
18 m- & p-Xylène	22.225	0.016	19.272	0.010	138.3	3.20
17 o-Xylène	22.839	0.020	19.909	0.030	144.5	3.20
24 Aniline			21.600	0.050	184.1	0.90
22 m-Dichlorobenzène	25.366	0.016	23.022	0.007	173.0	3.48
23 p-Dichlorobenzène			23.087		174.0	3.52
21 o-Dichlorobenzène	25.935	0.081			180.0	3.38
25 Naphtalène	29.748		26.127	0.018	217.9	3.29

### Problèmes de contamination

La plupart des substances détectées est très volatile et a tendance de s'évaporer rapidement. Malgré cela, le problème de la contamination des ustensiles et des appareils utilisés est très grand. Deux types de contamination ont été rencontrés durant ce travail de diplôme. La seringue utilisée pour échantillonner le headspace possède un piston en téflon qui est légèrement poreux pour mieux étanchéifier. Des composés organiques volatils peuvent être adsorbés dans ces pores et y persister.

Dans les analyses suivantes, une partie de ces substances va passer de nouveau en phase gazeuse et ainsi polluer le headspace de cet échantillon. Un pic avec le bon temps de rétention, mais à concentration relativement faible sera alors détecté. Le risque d'une contamination de la seringue hermétique est d'autant plus élevé que la concentration des substances est grande.

Il se peut que lors d'analyses d'échantillons très pollués une partie des substances restent fixées sur la phase stationnaire de la colonne chromatographique. Lors de l'analyse suivante ces composés vont ensuite se désorber quand la température du four dépasse le point d'ébullition respectif. Mais puisque ils avaient déjà avancé dans la colonne de chromatographie lors de l'analyse précédente, ils sortent de la colonne de chromatographie avec un temps de rétention inférieur au temps habituel. Ces pics sont alors clairement issus de la contamination de l'appareil. Pour cette raison ils ont été marqués par un "o" dans la colonne "Qualité" dans les données brutes présentées dans l'annexe D.3. Les pics issus de la contamination de la seringue sont par contre gardés dans un premier temps.

### 6.4.2. Calibration de la concentration des COV

L'absence de standards internes ou externes appropriés pour la quantification des composés organiques volatils, nécessite la comparaison des aires des pics obtenus avec les concentrations absolues fournies par le Laboratoire cantonal du Jura (LCJU) disponibles dans (OEPN, 2004). Des concentrations absolues sont souhaitables pour mieux pouvoir comparer les valeurs entre-elles; une concentration en ppb ( $\mu\text{g/l}$ ) est beaucoup plus parlante qu'une surface d'un pic.

La surface du pic divisée par la constante de Henry ( $K_H$ ) et multipliée par la masse molaire (MM) de la substance devrait être proportionnelle à la concentration absolue dans l'eau (c.f. chapitre 5.2.4.). Pour bien tenir compte des faibles et des hautes concentrations une échelle logarithmique a été choisie pour les deux valeurs. Les surfaces de pics transformées et les concentrations absolues correspondantes se trouvent dans l'annexe D.4.

Les droites de corrélations sont différentes pour les deux systèmes GC/MS. Pour l'Agilent 6890 Series une série de 47 points sont utilisées pour la calibration. L'aire d'un pic peut être calibré aux concentrations absolues en  $\mu\text{g/l}$  par l'équation suivante:

$$\log C = \log (\text{Aire} \cdot \text{MM}/\text{KH}) \cdot 0.81 - 3.96$$

Cette droite possède un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0.894. Des corrélations légèrement différentes peuvent être observées, si un seul ou tous les composés sont considérés (figure 6.8). La concentration minimale ainsi mise en évidence est de 0.8  $\mu\text{g/l}$  (Cyclohexane dans la Chambre principale le 20.10.04). Mais les limites de détection des différentes substances sont variables. La surface du plus petit pic qui donnait une identification valable équivaut 11125 (coups par seconde  $\cdot$  min  $\cdot 10^3$ ). En utilisant cette valeur dans l'équation ci-dessus, la limite de détection pour chaque substance peut être obtenue (tableau 6.15). Cette limite est de 2.1 ppb pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés et de 3.5  $\mu\text{g/l}$  pour les hydrocarbures aromatiques. La concentration minimale pour la détection des alcools et des cétones se situe entre 35 et 350  $\mu\text{g/l}$ . Les COV divers sont détectés à partir de 2.6 ppb en moyenne.

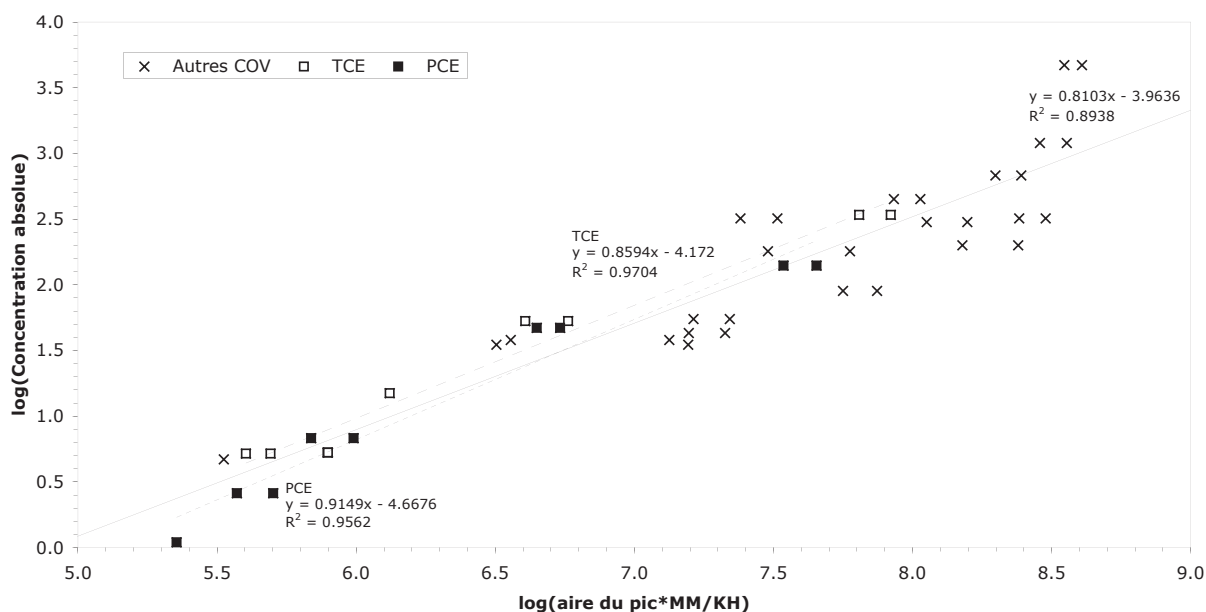


Fig. 6.8: Calibration des aires de pic mesurées par l'Agilent 6890 Series aux concentrations absolues

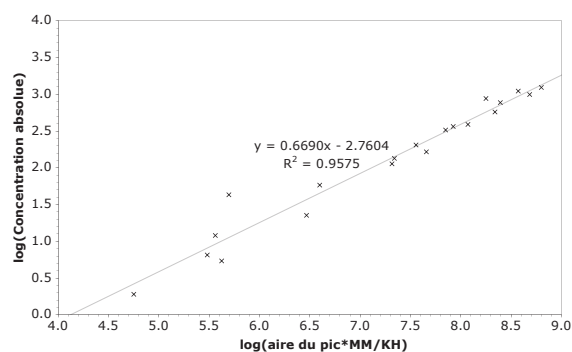


Fig. 6.9: Corrélation entre les aires de pic mesurées par le Hewlett Packard GCD et les concentrations absolues

Pour le Hewlett Packard GCD beaucoup moins de points de corrélation existent. La calibration serait alors très mauvaise et erronée, car en avril 2004 le LCJU n'avait mesuré que les eaux faiblement polluées. Aucun point de calibration n'existerait alors pour les concentrations élevées. L'échantillon du 7 avril 2004 des eaux de lixiviation a été mesuré avec les deux systèmes GC/MS. Les moyennes de deux mesures avec l'Agilent 6890 Series, calibrées par rapport aux concentrations absolues à l'aide de l'équation ci-dessus, ont servi de points supplémentaires pour la calibration pour le GCD. La relation suivante avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0.958 a été obtenue (figure 6.9):

$$\log C = \log (\text{Aire} \cdot \text{MM}/\text{KH}) \cdot 0.67 - 2.76$$

Comme pour l'autre appareil, la limite de détection des différentes substances a été évaluée. La surface minimale d'un pic identifiable vaut 452 (coups par seconde  $\cdot$  min  $\cdot 10^3$ ). Les solvants chlorés peuvent être détectés à partir de 0.7 ppb en moyenne, tandis qu'il faut environ 1.1  $\mu\text{g/l}$  pour

**Tableau 6.12: Limites de détection des différentes substances pour les deux systèmes GC/MS et valeurs limites publiés dans l'Ordonnance sur les sites pollués OSites (Confédération suisse, 2000)**

Substance	Limite de détection [ppb]		Limites OSites [ppb]
	Agilent 6890 Series	HP GCD	
<b>Hydrocarbures aliphatiques chlorés</b>			
1 Dichlorométhane	3.1	1.0	20
2 Chloroforme	3.4	1.1	40
3 Tétrachlorométhane	0.9	0.4	2
4 Chloréthane	0.9	0.3	-
5 1,1-Dichloréthane	2.1	0.7	3000
6 1,2-Dichloréthane	8.0	2.1	3
7 1,1,1-Trichloréthane	1.0	0.4	2000
8 Chlorure de vinyle	0.4	0.2	0.1
9 1,1-Dichloréthène	0.6	0.3	30
10 <i>cis</i> -1,2-Dichloréthène	2.8	0.9	50
11 <i>trans</i> -1,2-Dichloréthène	1.3	0.5	
12 Trichloréthène	1.7	0.6	70
13 Tétrachloréthène	1.1	0.4	40
<b>Moyenne: alcanes chlorés (1-7)</b>	<b>2.8</b>	<b>0.8</b>	
<b>Moyenne: alcènes chlorés (8-13)</b>	<b>1.3</b>	<b>0.5</b>	
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>			
14 Benzène	1.8	0.6	10
15 Toluène	1.8	0.6	7000
16 Ethylbenzène	1.7	0.6	3000
17 <i>o</i> -Xylène	2.6	0.8	10000
18 <i>m</i> -Xylène	2.1	0.7	
19 <i>p</i> -Xylène	2.1	0.7	
20 Chlorobenzène	3.4	1.0	700
21 <i>o</i> -Dichlorobenzène	6.9	1.9	3000
22 <i>m</i> -Dichlorobenzène	4.5	1.3	3000
23 <i>p</i> -Dichlorobenzène	6.5	1.8	10
24 Aniline	3.1	1.0	50
25 Naphtalène	5.9	1.6	1000
<b>Moyenne: BTEX (14-19)</b>	<b>2.0</b>	<b>0.7</b>	
<b>Moyenne: Chlorobenzènes etc. (20-25)</b>	<b>5.1</b>	<b>1.4</b>	
<b>Composés organiques divers</b>			
26 Diméthyléther	4.6	1.3	-
27 Diisopropyléther	4.9	1.4	-
28 Ethanol	347	47.7	-
29 Isopropyl alcool	286	40.6	-
30 <i>sec</i> -Butyl alcool	278	39.7	-
31 Pentanol	35.9	7.3	-
32 Acétone	88.0	15.4	-
33 Méthyl éthyl cétone	68.8	12.6	-
35 Propylène	0.1	0.0	-
36 Tétrahydrofurane	0.7	0.3	-
37 Cyclohexane	0.1	0.1	-
38 Freon 21	2.3	0.8	-
39 Freon 12	0.1	0.0	-
40 Diméthylsulfide	3.4	1.1	-
41 Diméthylsulfide	7.5	2.0	-
<b>Moyenne: alcools et cétones (28-33)</b>	<b>183.9</b>	<b>27.2</b>	
Moyenne: éthers, sulfides (26, 27, 40, 41)	<b>5.1</b>	<b>1.5</b>	
<b>Moyenne: autres (35-39)</b>	<b>0.6</b>	<b>0.2</b>	

les hydrocarbures aromatiques. Les alcools et cétones sont perçus à partir de 21 µg/l en moyenne, pendant que les autres COV sont aperçus dès 0.8 ppb. Le tableau 6.12 résume les limites de détection pour les différents composés organiques

Les analyses effectuées par le LCJU sur les mêmes échantillons montre des concentrations des solvants chlorés allant jusqu'à 2 µg/l qui n'ont pas du tout été aperçus par l'Agilent 6890 Series. Ils confirment ainsi les limites de détection des appareils utilisés pour cette étude.

La différence entre les limites de détection entre les deux appareils utilisés réside dans la méthode de détection. Le Mass Selective Detector (MSD) de l'Agilent 6890 Series balaye une plus grande gamme de masse et est ainsi utilisable pour la détection d'un plus grand nombre de substances. Mais cet avantage est contrebalancé par l'inconvénient de la moins bonne sensibilité. L'Electron Ion Detector (EID) du Hewlett Packard GCD a une meilleure sensibilité, ce qui permet de détecter des concentrations plus faibles. La gamme des masses analysées commence par contre qu'à la masse 45, contre 35 pour le MSD. Beaucoup de substances ont des masses entre 35 et 45 dans leur spectre et ainsi l'identification par le spectre de l'EID devient parfois impossible. Pour cette raison certaines substances supplémentaires ont pu être identifiées avec le MSD (tableau 6.11). La plus grande sensibilité du détecteur EID mène à un bruit de fond élevé, ce qui rend difficile la distinction entre le bruit de fond et les pics des substances. A cause de ce désavantage le système GC/MS avec le MSD a été choisi en avril 2004 pour les analyses ultérieures.



### 6.4.3. Echantillons de Bonfol

Les concentrations des différentes substances identifiées dans les eaux de la région de la décharge industrielle de Bonfol (DIB) sont rassemblées dans l'annexe D.5. Les limites de détection du Hewlett Packard GCD du tableau 6.12 sont appliquées pour les échantillons du 31.10.03. Celles de l'Agilent 6890 Series sont utilisées pour les deux autres séries d'échantillons d'avril et d'octobre 2004.

#### Eaux de lixiviation de la DIB

Les eaux de lixiviation drainées au fond de la décharge sont récoltées dans la Chambre principale de la STEP (figure 6.10). Le jus de décharge est noir et fortement contaminé. Les pics détectés ont généralement été très grands ce qui a facilité l'identification des substances. La figure 6.11 montre que les concentrations mesurées en octobre 2003 sont nettement inférieures aux autres mesures d'avril et d'octobre 2004. Ceci est dû à l'atténuation durant le stockage, car les eaux prises le 31.10.03 n'ont été analysés que début décembre contrairement aux échantillons d'avril et d'octobre 2004 qui ont été mesurés immédiatement.

Les eaux de lixiviation de la DIB servent de référence pour établir des liens avec les eaux polluées dans les argiles de Bonfol, ainsi que les eaux de la STEP. La composition moyenne du lixiviat peut alors être obtenue à l'aide des analyses multiples sur les échantillons du 7 avril et du 20 octobre 2004.



Fig. 6.10: Chambre principale (CP) de la STEP, où les lixiviats de la DIB sont récoltés

#### Argiles de Bonfol

Le lixiviat de la décharge industrielle de Bonfol a localement pu sortir de l'encaissant argileux via des lentilles sableuses dans les argiles de Bonfol. Une pollution de ces lentilles sableuses par ces COV s'est ainsi produite (bci, 2003c). Trois forages AP25, AG23 et AG51 permettent d'échantillonner ces eaux contaminées. Les piézomètres AP25 et AG51 n'ont été échantillonnés qu'une seule fois, car les tuyaux nécessaires pour ces pompages n'ont pas été disponibles à chaque fois. Les valeurs pour ces forages ne montrent qu'une faible variation temporelle, si on écarte les échantillons du

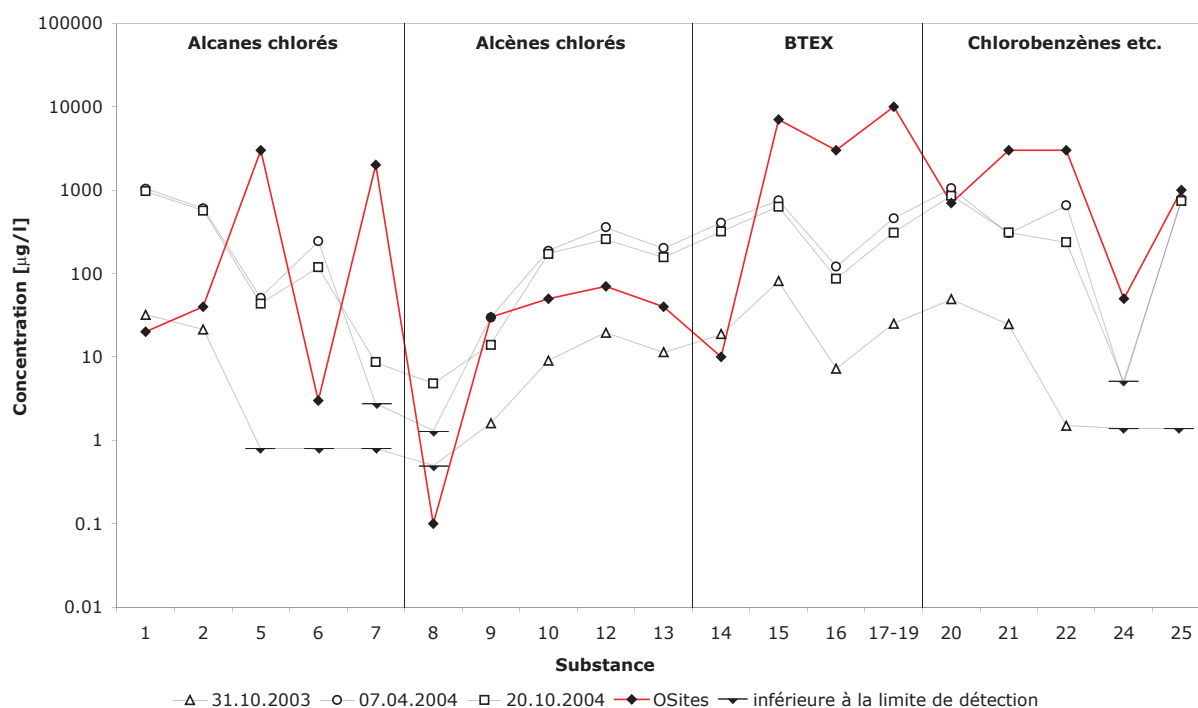


Fig. 6.11: Comparaison entre concentrations mesurées et valeurs limites selon l'OSites pour les différents hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (numéros des substances d'après le tableau 6.12)

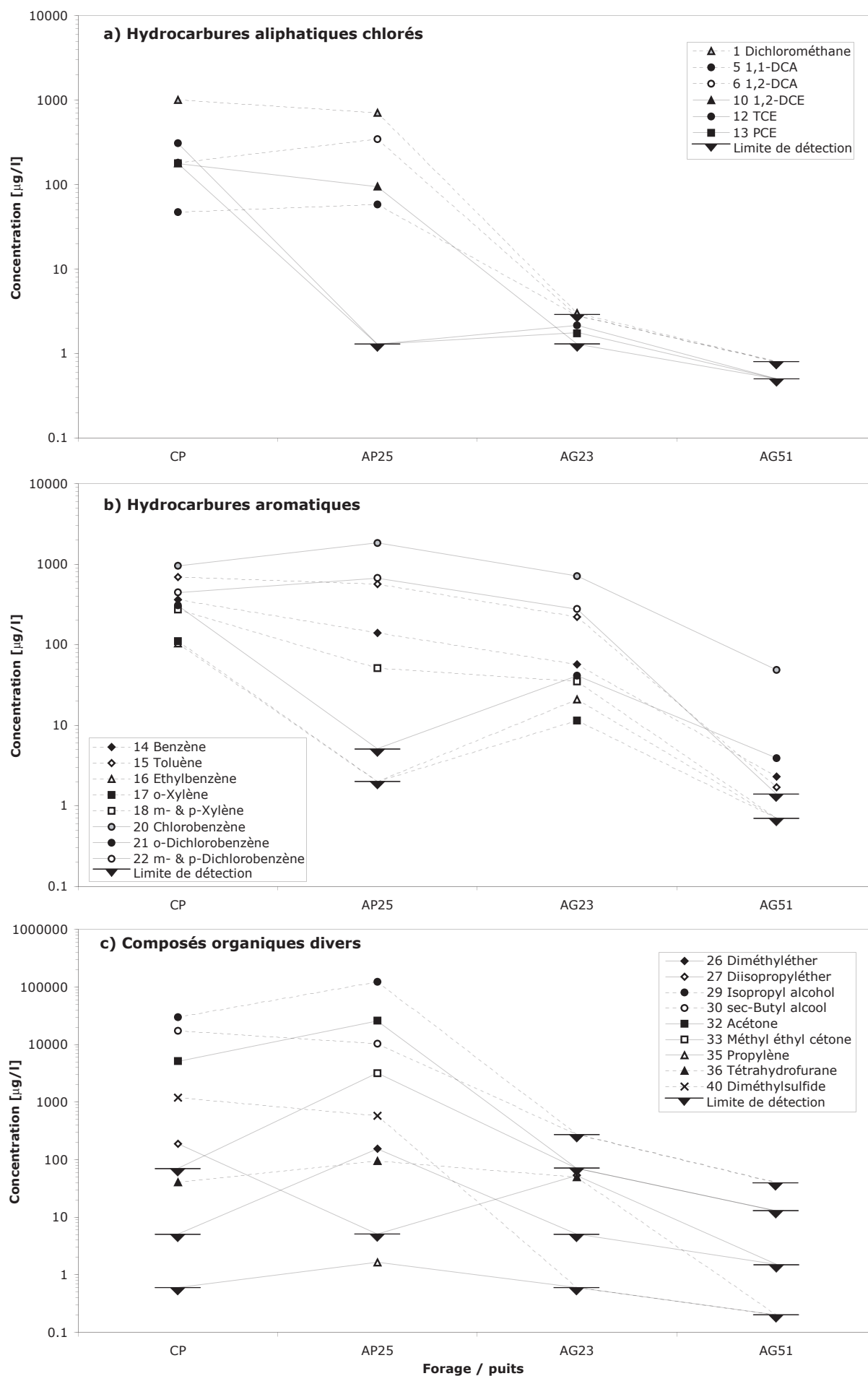


Fig. 6.12: Concentrations des différents groupes de composés organiques volatils dans les argiles du Bonfol

31 octobre 2003 qui ont probablement subi une décomposition avant l'analyse en décembre 2003.

La figure 6.12 montre la variation spatiale des substances retrouvées dans les lentilles sableuses polluées. Dans cette figure les valeurs de concentration «CP» sont les moyennes des eaux de lixiviation du 7 avril et du 20 octobre 2004, AP25 a été prélevé en avril 2004 et AG51 en octobre 2003. Les valeurs pour le forage AG23 sont les moyennes des concentrations des trois campagnes d'échantillonnage. Les différents groupes de substances analysés montrent un comportement variable:

Les hydrocarbures aliphatiques chlorés (figure 6.12a) disparaissent presque totalement entre AP25 et AG23, car seuls 2 ppb de TCE et PCE et 3 ppb de dichlorométhane ont été détectés en octobre 2003. Au forage AP25 les concentrations de ces deux substances ont même été en dessous de la limite de détection. Plus aucune trace de ces composés n'est aperçue au forage AG51.

Les hydrocarbures aromatiques (figure 6.12b) sont plus souvent détectés que les hydrocarbures aliphatiques. Les concentrations des BTEX ne diminuent que très légèrement entre le lixiviat (CP), le forage AP25 et le piézomètre AG23. Les concentrations des chlorobenzènes et surtout du *m*- & *p*-dichlorobenzène restent constantes jusqu'à AG23. En octobre 2003, le *m*- & *p*-dichlorobenzène a même été plus abondant au forage AG23 que dans le lixiviat. Lors de la même campagne d'échantillon-

nage, le forage AG51 montre une forte diminution des BTEX et des dichlorobenzènes pour arriver à moins de 15% de la concentration dans le lixiviat. Le chlorobenzène est une exception car sa concentration ne varie que peu entre AG23 et AG51. En octobre 2003, la concentration de chlorobenzène mesurée dans AG51 correspond même à celle dans les eaux de lixiviation de la DIB.

Les concentrations des composés organiques divers (figure 6.12c) augmentent ou restent plus ou moins constantes entre le lixiviat de la décharge et le puits AP25. Le diisopropyléther est une exception, mais cette substance est de nouveau retrouvée dans le forage AG23 à raison de 52.9 µg/l. Entre AP25 et AG23 quasiment toutes les substances de ce groupe, à l'exception du diisopropyléther et du tétrahydrofurane, sont dégradées et leurs concentrations tombent sous de la limite de détection. Au piézomètre AG51 plus aucune trace de ces substances ne persiste.

### Sources régionales

Les sources régionales au nord et au nord-ouest de la décharge sont échantillonnées pour voir si une pollution issue de la décharge arrive déjà dans ces sources karstiques. Certaines de ces sources sont probablement liées hydrogéologiquement à la décharge de Bonfol. Pour la source Q34 ce lien est par contre assez improbable, car elle est située sur l'autre rive de la Vendline. Les concentrations mesurées sont présentées dans la figure 6.13.

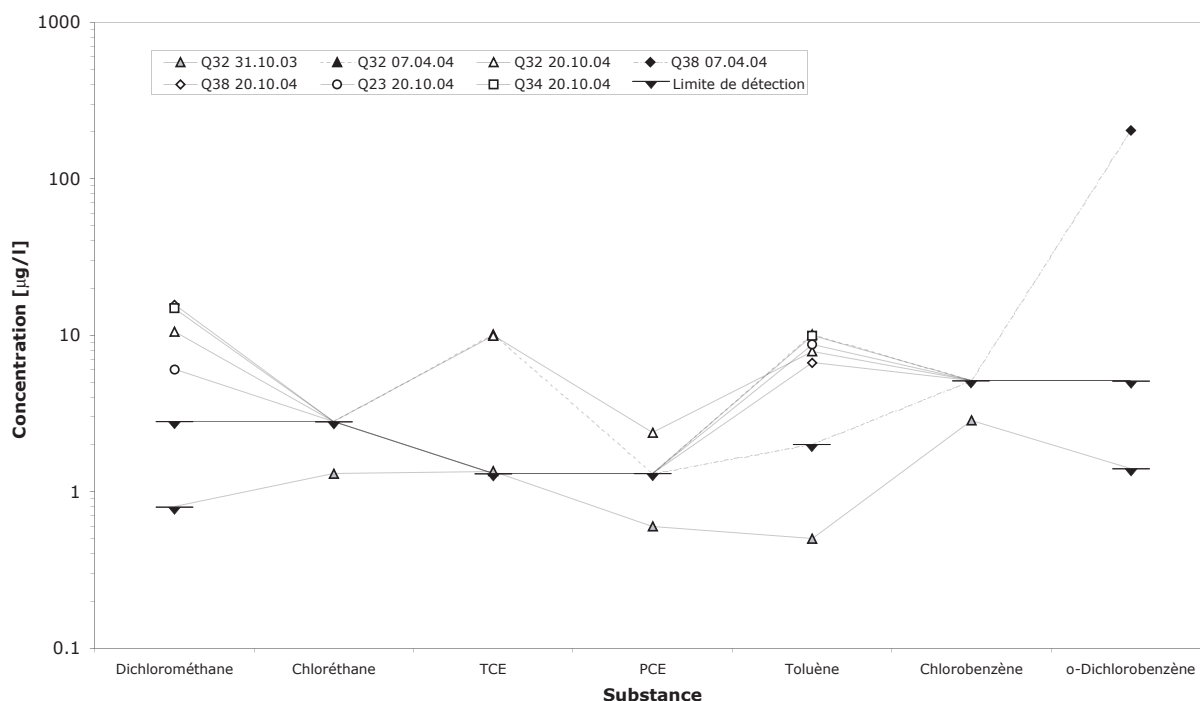


Fig. 6.13: Concentrations des divers COV mesurées dans les sources de la région de Bonfol

La fontaine à Pfterthouse (source Q32) montre une contamination par des composés organiques volatils (figure 6.13). Les concentrations étaient légèrement variables au cours des trois campagnes d'échantillonnage et certaines substances n'ont été identifiées qu'en octobre 2003 à cause de la plus petite limite de détection du GCD. La pollution de cette fontaine, sur laquelle une plaque signale qu'il s'agit d'eau non potable, est souvent attribuée à la décharge industrielle de Bonfol.

La source karstique Q38 montre une pollution d'*ortho*-dichlorobenzène en avril 2004. En octobre du dichlorométhane et du toluène ont été mis en évidence, mais plus de traces de dichlorobenzène n'ont été trouvées. La pollution de dichlorobenzène, bien qu'assez importante avec 204 ppb, est probablement due à une contamination de la seringue, parce qu'immédiatement avant l'eau de Q38 le lixiviat fortement contaminé de la DIB a été analysé (analyse STEP-7). La pollution de dichlorométhane et de toluène détectée dans Q38 en octobre 2004 a été retrouvée à des concentrations comparables (6 à 10 µg/l pour le toluène et 6 à 16 µg/l pour le dichlorométhane) dans les autres sources (figure 6.13). Il s'agit très probablement d'une contamination de la seringue, bien que les sources régionales aient été les premiers à être analysés. Des analyses à blanc effectuées avant les échantillons des sources régionales ont également montré cette même contamination, bien que la seringue a été bien nettoyé préalablement.

Aucune substance provenant de Q38, Q23 et Q34 n'a alors pu être identifiée. Le TCE et le PCE détectés dans la fontaine Q32 sont par contre issus de cette eau. La présence de solvants chlorés dans l'eau à Pfterthouse n'implique pas forcément que la pollution provient de la DIB.

### Cailloutis du Sundgau

Une fuite de la décharge de Bonfol peut atteindre l'aquifère des cailloutis du Sundgau dans lequel les polluants pourraient se répandre facilement. Les forages des cailloutis du Sundgau ont alors été largement échantillonnés en avril et octobre 2004. La figure 6.14 montre les différentes substances identifiées et leurs concentrations lors des trois campagnes d'échantillonnage. Dans cette figure les forages sont ordonnés de l'amont de la DIB vers l'aval.

En octobre 2003, les concentrations des COV étaient inférieures aux deux autres campagnes

d'échantillonnage à cause de l'analyse tardive. Des concentrations entre 1.6 et 4.8 ppb de chloroforme, TCE, PCE, toluène et chlorobenzène sont détectées dans le pompage SG19b. La concentration de chloroforme tombe en dessous de la limite de détection au forage SG50. Le TCE et le PCE restent détectables à raison de 1.2 et 1.1 ppb, respectivement. Du benzène est détecté avec 0.8 µg/l dans le forage SG50. Cette substance n'a pas été trouvée dans SG19b. La concentration de chlorobenzène augmente et celle du toluène diminue légèrement entre SG19b et SG50. Il est possible que ces deux substances proviennent d'une contamination des instruments, car ces eaux ont été analysées après des échantillons fortement contaminés par des COV.

Lors de l'échantillonnage du 7 avril 2004 le panache issu de SG19b a été investigué plus en détail (figure 6.14b). La contamination par des solvants chlorés est de nouveau mise en évidence. Plus en aval, le PCE a été identifié dans les forages SG48 et SG50, mais seulement avec des concentrations proches de la limite de détection. Au forage SG38 une concentration considérable de chlorobenzène (32.1 µg/l) a été retrouvée. Une contamination de la seringue qui persiste depuis l'analyse STEP-8 en est probablement la cause. Le même raisonnement est valable pour le chlorobenzène retrouvé dans le forage SG46 au nord-ouest de la décharge. Les autres puits dans les cailloutis du Sundgau n'ont donné aucun pic identifiable.

En octobre 2004 (figure 6.14c) la même contamination des instruments par du toluène, qui a déjà été constaté dans les sources régionales (cf. plus haut), a été détectée. L'éthylbenzène a été détectée avec 7.3 ppb dans l'analyse SG19b-7. Une contamination de la seringue provenant de l'analyse STEP-14 en est vraisemblablement la raison. Dans le forage SG19b on décèle encore une fois les solvants chlorés TCE, PCE, chloroforme et tétrachlorométhane. Tandis que les chlorométhanés ne sont plus détectés plus en aval, le panache de TCE et PCE peut être suivi à travers les forages SG47, SG48 jusqu'au puits SG50. Aux pompes SG46 et SG33 aucune trace de ces COV n'est détectée. Du tétrachloréthène a également été retrouvé dans le forage SG18b. Une contamination analytique peut être exclue parce que de 1) aucun échantillon fortement contaminé n'a été analysé avant l'eau de SG18b et de 2) la forme de pic est assez symétrique et sa largeur est relativement faible.

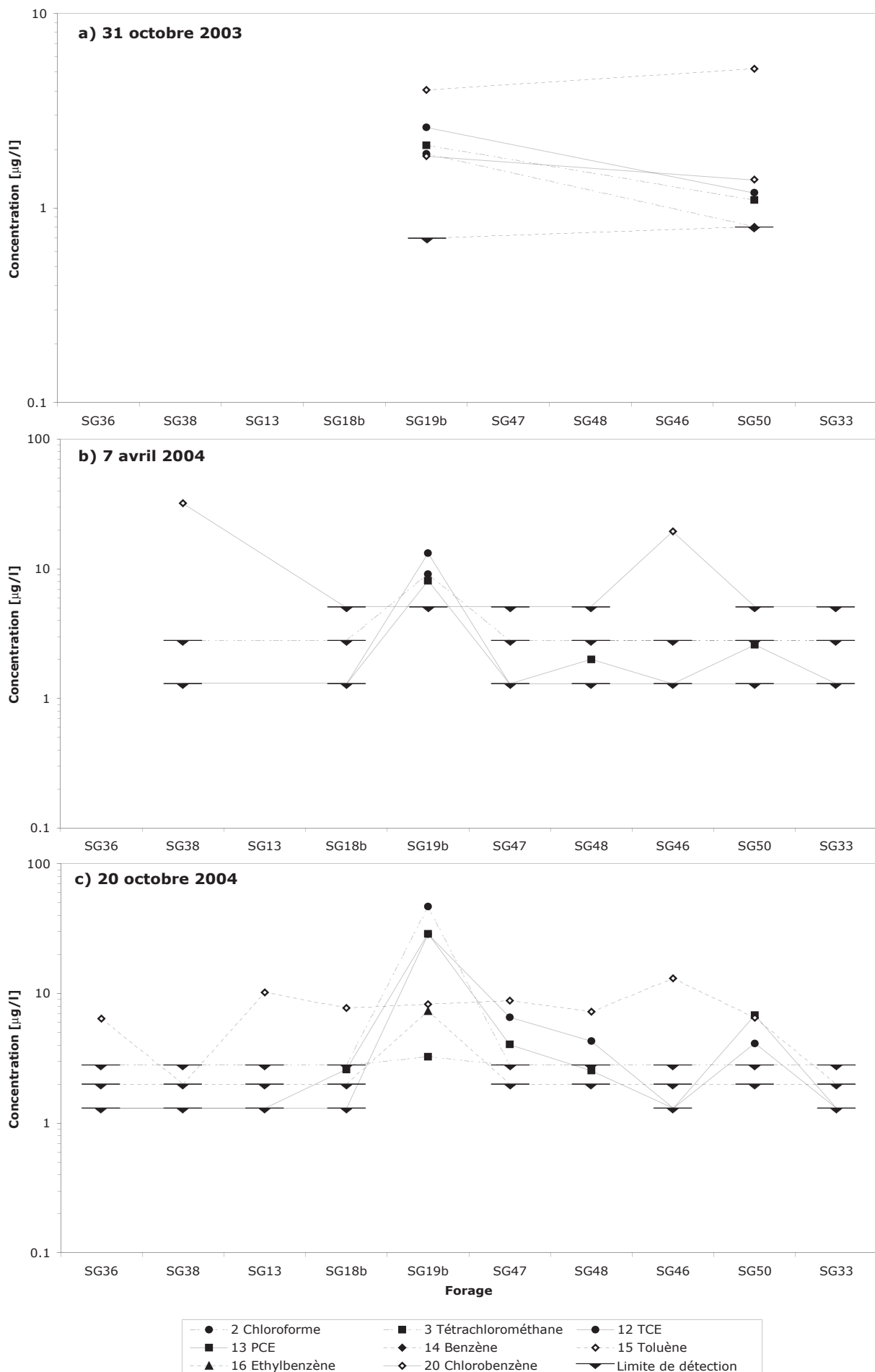


Fig. 6.14: Concentrations des composés organiques volatiles dans les cailloutis du Sundgau

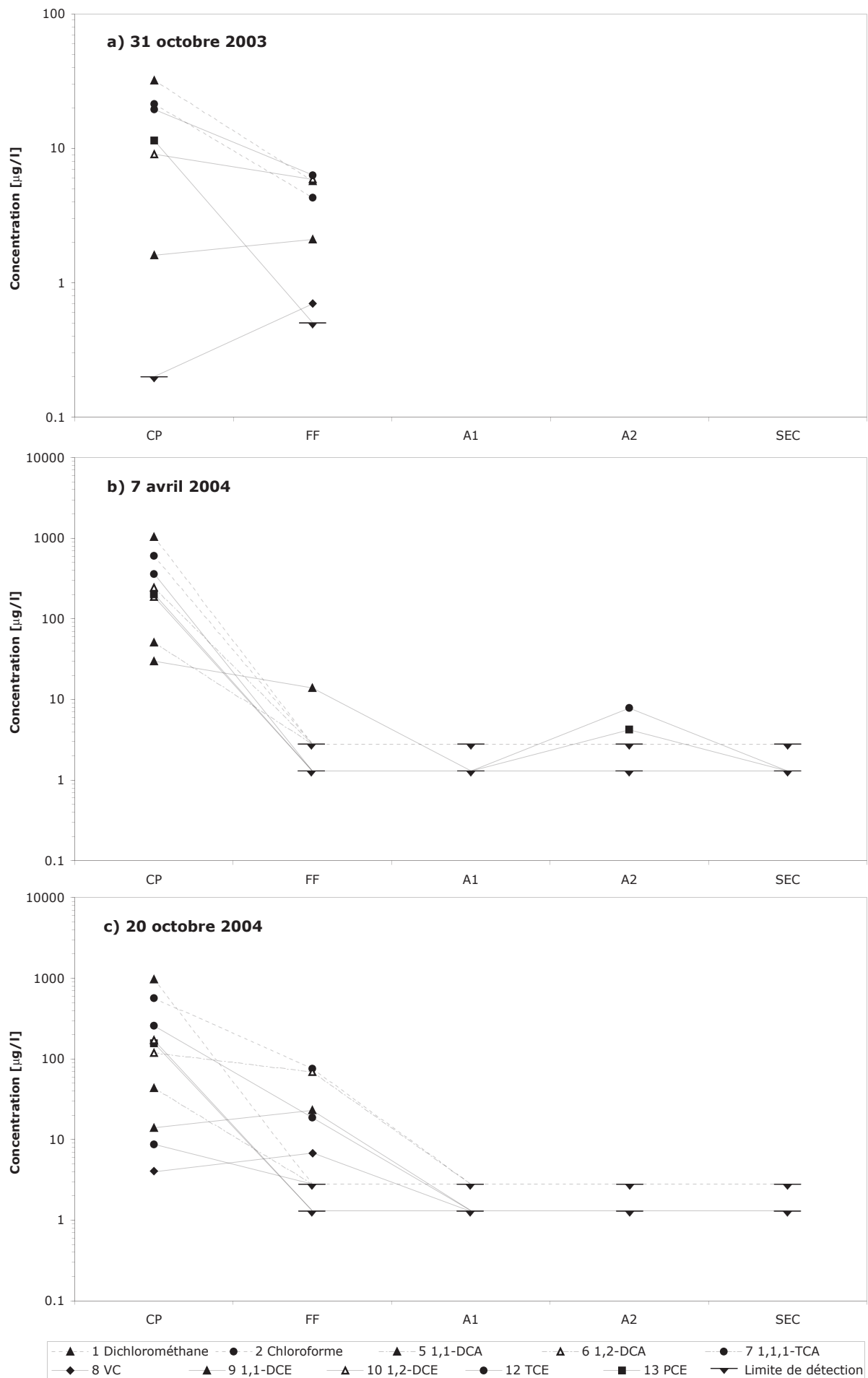


Fig. 6.15: Concentrations des hydrocarbures aliphatiques chlorés dans la station d'épuration

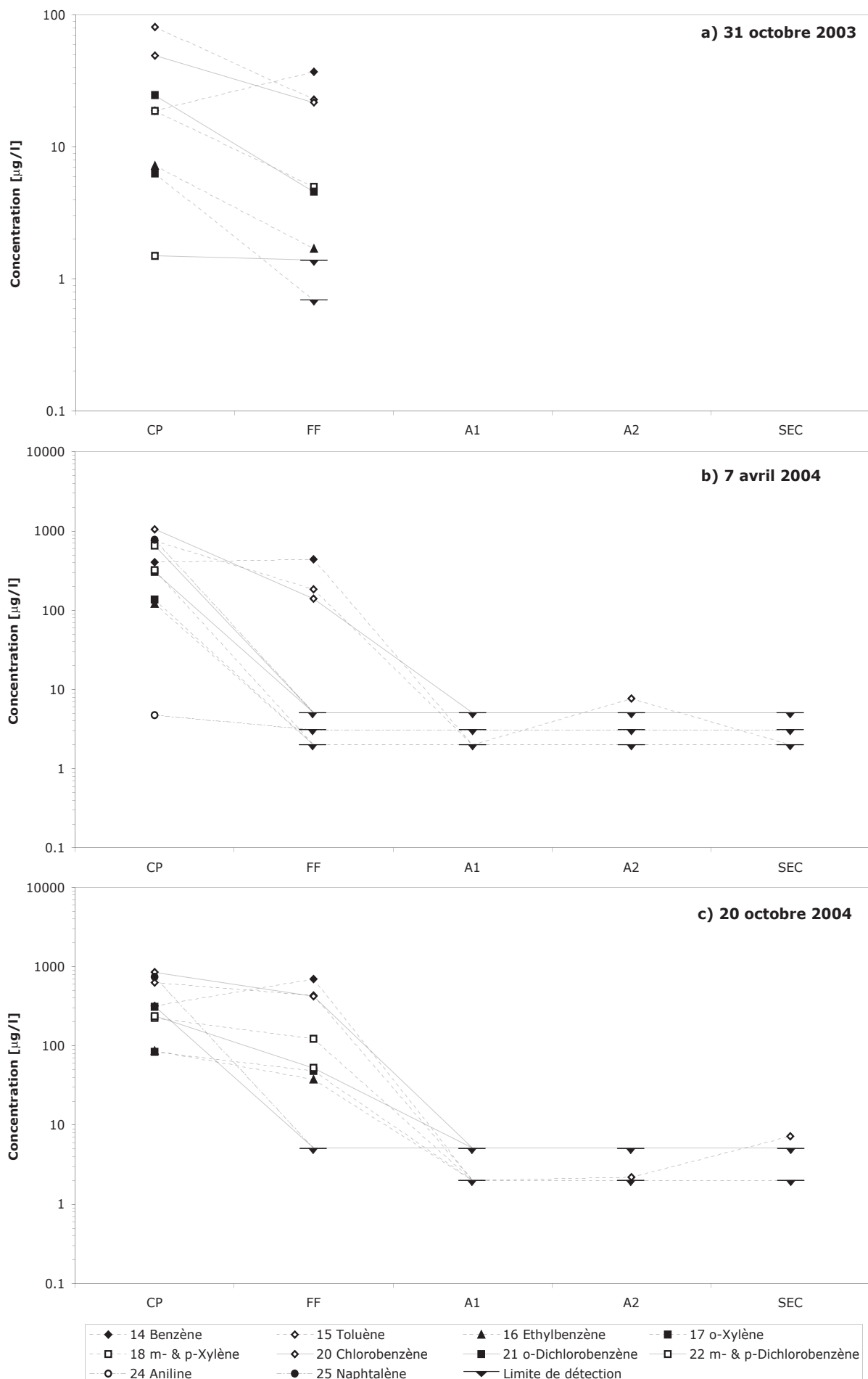


Fig. 6.16: Concentrations des hydrocarbures aromatiques dans la station d'épuration

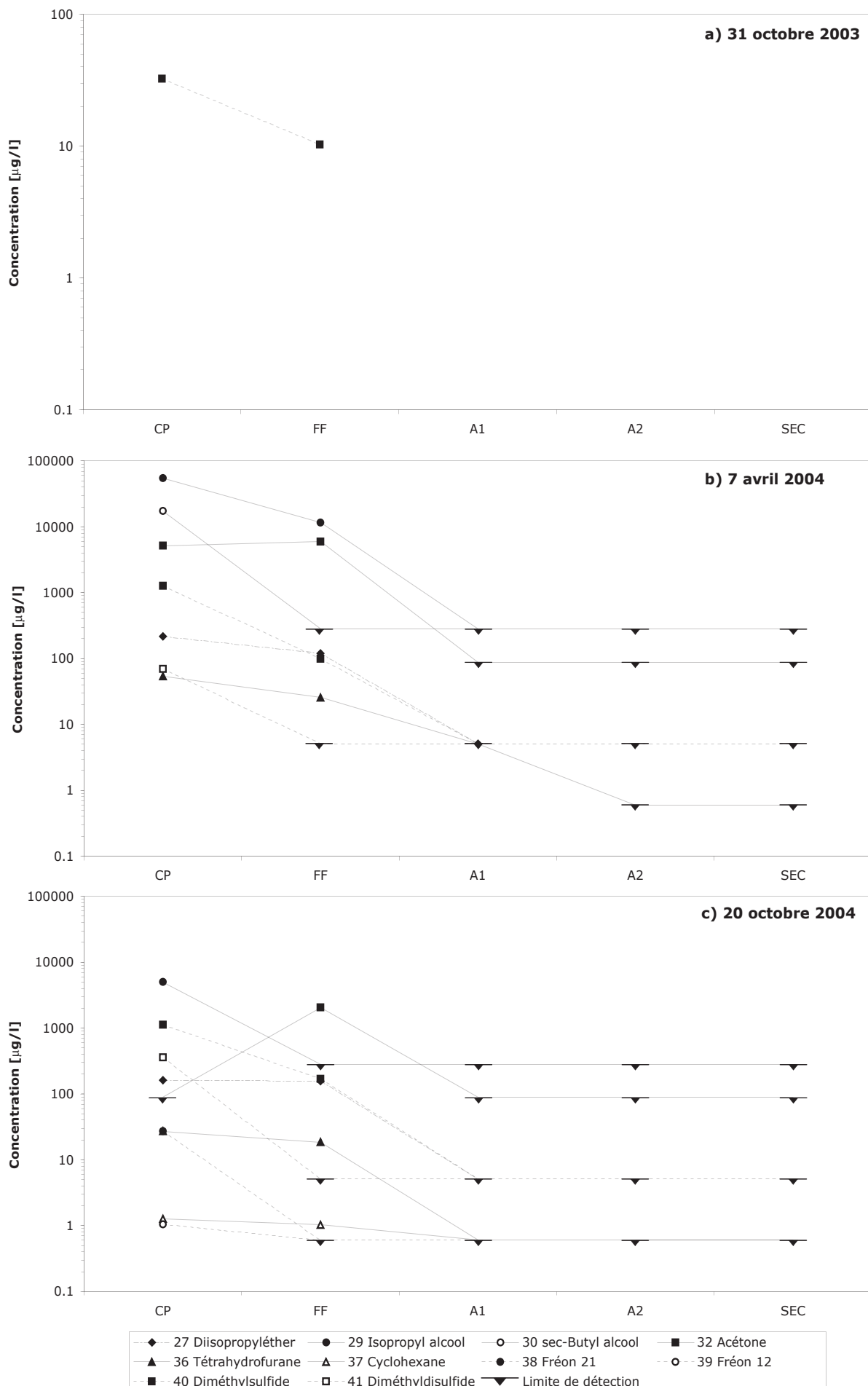


Fig. 6.17: Concentrations des composés organiques divers dans la station d'épuration



### Station d'épuration

La STEP, dans laquelle les eaux de lixiviation et les autres eaux polluées de la région de la DIB sont traitées, a été échantillonnée pour comprendre les processus de dégradation. Les eaux de lixiviation de la chambre principale (CP) traversent un filtre biologique fin (FF), deux bassins d'aération (A1 et A2) et une épuration complémentaire (SEC).

Les concentrations d'alcènes et d'alcènes chlorés dans l'eau à la sortie du filtre fin diminuent généralement par rapport aux eaux de lixiviation de la chambre principale (figure 6.15). Certaines concentrations, notamment celle du PCE, sont mêmes inférieures à la limite de détection. Une accumulation de 1,1-dichloréthène (1,1-DCE) et de chlorure de vinyle (VC) est constatée dans les échantillons du filtre fin. Plus une trace d'hydrocarbures aliphatiques chlorés peut être retrouvée à la fin du premier bassin d'aération (A1). L'échantillon pris le 7 avril 2004 dans la deuxième voie du bassin d'aération montre encore une contamination par du PCE et du TCE (figure 6.15b). Ces substances ont été identifiées dans l'analyse A2-3, effectué après des échantillons non pollués. Il s'agit donc vraisemblablement pas d'une contamination de la seringue ou de la colonne de chromatographie. Dans l'épuration complémentaire, ces substances sont adsorbées par les sédiments et plus aucune trace ne peut être détecté à la sortie de l'épuration complémentaire (SEC).

Les concentrations de hydrocarbures aromatiques mesurées dans les eaux de la station d'épuration (figure 6.16) montrent également une réduction des concentrations dans le filtre d'anérobie (FF). La concentration de benzène augmente généralement entre le lixiviat de la décharge et l'eau à la sortie du filtre fin. Plus aucune trace de ces composés aromatiques n'est détectée à la fin du bassin d'aération 1 (A1). Du toluène a par contre été identifié dans le bassin d'aération 2 (A2) en avril 2004. Sa présence inattendue ne peut pas être expliqué par une contamination analytique (analyse A2-3, cf. plus haut). En octobre 2004, le toluène a également été identifié dans les échantillons A2 et SEC (sortie de l'épuration complémentaire). Vraisemblablement il s'agit de la même contamination de la seringue qui est déjà la cause pour des pics de toluène dans les échantillons des cailloutis du Sundgau et des sources régionales.

Quant aux autres composés organiques, en octobre 2003 seul le diméthylsulfide a été retrouvé dans le lixiviat de la décharge et dans le filtre fin

(figure 6.17). Toutes les substances détectées lors des deux autres campagnes d'échantillonnage se dégradent complètement dans le filtre anoxique fin (FF) ou dans les bassins d'aération de la station d'épuration. Les alcools sont en principe dégradés dans le filtre fin, sauf si leur concentration est très élevée, comme c'est le cas de l'isopropyl alcool en avril 2004. Le diisopropyléther ne s'atténue que peu dans le filtre fin. Il disparaît par contre dans le premier bassin d'aération (A1). Les CFC Fréon 12 et Fréon 21 sont seulement retrouvés dans le lixiviat dans la chambre principale (CP). La concentration du diméthylsulfide tombe sous la limite de détection dans le filtre d'anaérobie. Le diméthylsulfide est par contre encore détecté à la sortie de ce filtre. La concentration d'acétone augmente entre le lixiviat et la sortie du filtre fin. Le tétrahydrofurane n'est que peu atténué entre la chambre principale et le filtre anoxique. Le tétrahydrofurane a même encore été détecté avec une concentration de 5.1 ppb dans l'échantillon A1 pris le 7 avril 2004. Ce composé disparaît par contre dans le bassin d'aération 2.

## 6.5. Composition isotopique des COV

### 6.5.1. Identification des substances

Comme décrit dans le chapitre 5.2.5., le système GC/C/IRMS ne permet pas d'identifier qualitativement les substances qui sortent du chromatographe en phase gazeuse, parce que tout le gaz est brûlé dans l'interface de combustion pour former le CO<sub>2</sub> qui est ensuite analysé dans le spectromètre de masse. La comparaison des temps de rétentions relatifs et des concentrations (surfaces de pics) relatifs permet de retrouver quel pic correspond à quelle substance. Ainsi la plupart des pics mesurés dans le spectromètre de masse ont pu être attribués à une substance (cf. annexe E.2). Quelques pics n'ont par contre pas donné de correspondance avec une substance connue. Généralement il s'agit de pics de très faible amplitude et qui ont été retrouvés que dans quelques-uns des échantillons.

### 6.5.2. Calibration au VPDB

Comme pour les déterminations de la composition isotopique du DIC (chapitre 6.3.1.), les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées par le spectromètre de masse sont directement exprimées par rapport au VPDB. Le gaz de référence, qui est calibré au VPDB, est injecté quatre fois dans le spectromètre de masse Delta Plus XL avant chaque analyse. Les rapports isotopiques des pics identifiés par le logiciel sont automatiquement calculés par rapport au gaz de référence et ainsi au VPDB.

### 6.5.3. Reproductibilité des mesures

Pour obtenir des mesures représentative et reproductible de la composition isotopique du carbone dans les composés organiques, il faut avoir une amplitude du signal supérieur à un certain seuil. Une amplitude de la masse 44 (CO<sub>2</sub>) supérieur à 400 ou 500 mV est généralement admise comme suffisante, notamment pour l'analyse de carbonates.

Des essais de dilution ont notamment été entrepris pour déterminer cette limite. Le lixiviat de la décharge industrielle de Bonfol a été dilué par différents facteurs (1.33, 2, 4, 6, 12 et 24 fois) dans de l'eau distillé. Les résultats de ces analyses sont présentés dans l'annexe E.2 (échantillons CP-1 à CP-11). La figure 6.18 montre les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction de l'amplitude de la masse 44 pour différents composés organiques volatiles. Ces

données montrent que la composition isotopique de ces substances ne varie quasiment pas pour des amplitudes supérieures à 100 mV. En dessous de telles intensités, la composition isotopique mesurée peut fortement varier. Le sens de cette déviation n'est pas égal pour toutes les substances. Pour le dichlorométhane et l'aniline un allègement isotopique est observé, tandis que le toluène s'enrichit en  $^{13}\text{C}$ . Basé sur ces valeurs, les mesures de  $\delta^{13}\text{C}$ , dont l'amplitude dépassait 100 mV, étaient généralement retenues pour le calcul de la valeur moyenne et de l'écart type. Les valeurs, dont l'intensité de la masse 44 est inférieure à 100 mV, sont écartées sauf si les  $\delta^{13}\text{C}$  de ces mesures correspondait à ceux des mesures correctes (valeurs en italique dans l'annexe E.2.). Pour des amplitudes de masse 44 entre 100 et 400 mV une certaine précaution est néanmoins judicieuse, car quelques substances, à l'instar de l'éther, présentent déjà des valeurs erronées pour de telles intensités. Ces valeurs-là sont également représentées en italique dans l'annexe E.2.

Chaque échantillon, à l'exception d'AG23 et AP25 en avril 2004, a été mesuré au minimum deux fois pour vérifier que les valeurs obtenues sont reproductibles. L'erreur moyenne sur plusieurs analyses du même échantillon s'élève à 0.3‰. L'écart type maximale calculé est de 0.6‰. Une erreur externe de 0.3‰ est très bon pour des analyses isotopiques moléculaires. Deux substances ou échantillons sont alors isotopiquement distincts, si leur  $\delta^{13}\text{C}$  diffèrent de 0.6‰.

### 6.5.4. Echantillons de Bonfol

Seules les compositions isotopiques des échantillons fortement contaminés ont pu être déterminées. Les échantillons faiblement pollués ne donnent pas de pic suffisamment intense pour une détermination du valeur de  $\delta^{13}\text{C}$ . Même les eaux moyennement contaminées du forage SG19b n'ont rien donné de mesurable. Seul le lixiviat de la DIB, l'eau à la sortie du filtre fin (FF) et les puits AP25 et AG23 dans les argiles de Bonfol ont permis des analyses de  $\delta^{13}\text{C}$  des composés organiques. Les résultats de ces analyses sont exposés dans l'annexe E.2.

#### Lixiviat de la DIB

Les valeurs moyennes obtenues par GC/IRMS pour les eaux de lixiviation sont représentées dans le tableau 6.13. Les valeurs sur fond gris ont eu une

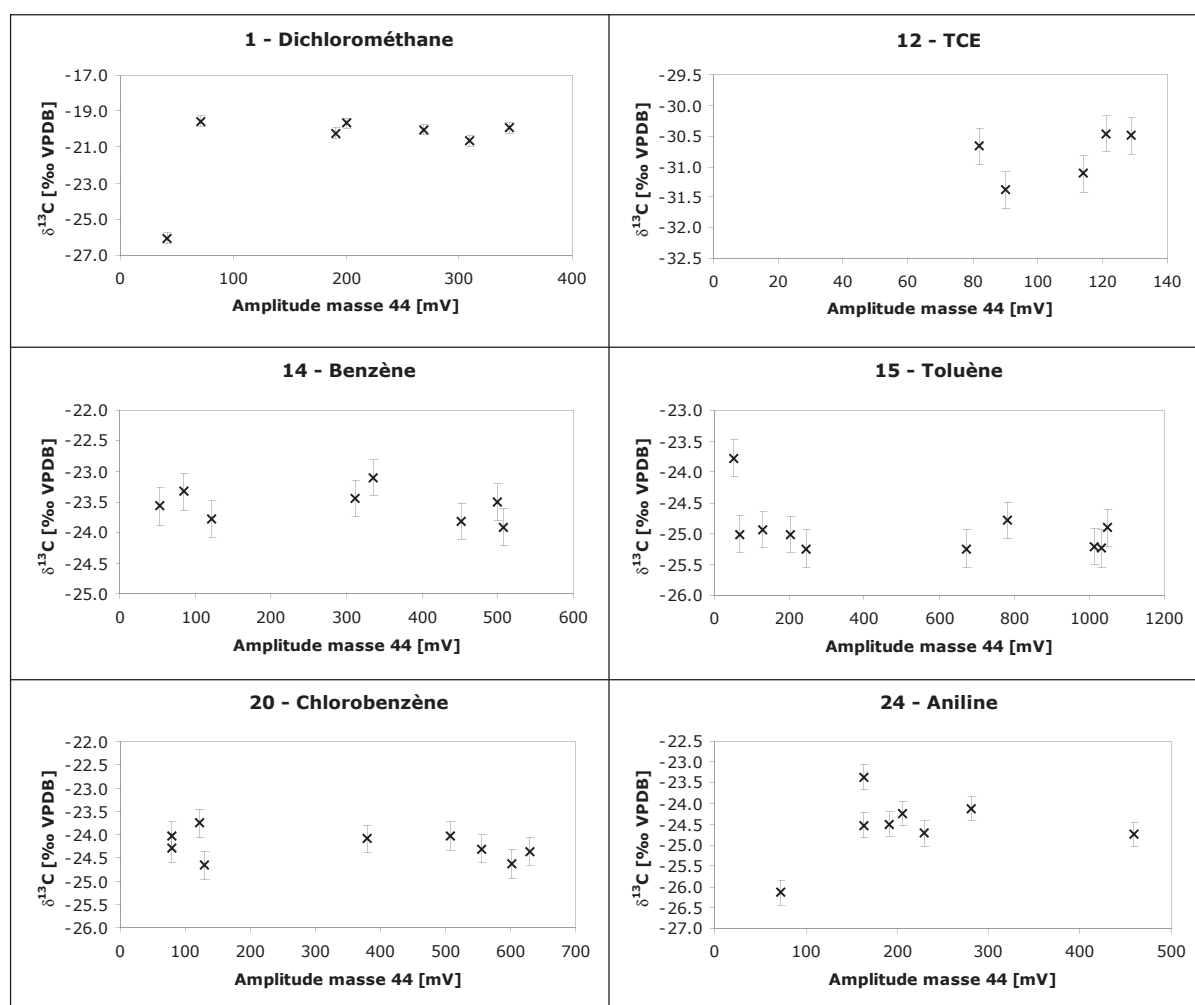


Fig. 6.18: Variations de la composition isotopique de quelques COV en fonction de l'amplitude de la masse 44 du pic GC/IRMS

amplitude de la masse 44 inférieure à 400 mV et ne sont pas forcément fiables.

Des différences importantes entre les valeurs d'avril 2004 et celles d'octobre 2004 sont aperçues. Même les mesures fiables montrent des écarts de 2 à 3‰. En avril les substances dans le lixiviat ont généralement été enrichies en  $^{13}\text{C}$ .

Les valeurs du lixiviat ont de nouveau été utilisées pour les corrélations avec les autres échantillons dans les argiles de Bonfol et dans la station d'épuration.

Tableau 6.13:  $\delta^{13}\text{C}$  des COV dans le lixiviat de la STEP

Substance	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	
	07.04.2004	20.10.2004
<b>Hydrocarbures aliphatiques</b>		
1 Dichlorométhane	-13.12	-20.01
12 TCE		-30.82
13 PCE		-22.68
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>		
14 Benzène		-23.56
15 Toluène	-24.01	-25.07
18 m- & p-Xylène		-26.02
20 Chlorobenzène	-23.74	-24.23
21 o-Dichlorobenzène	-20.03	-21.77
22 m- & p-Dichlorobenzène		-28.28
24 Aniline	-23.71	-24.31
25 Naphtalène	-21.29	-23.77
<b>Composés organiques divers</b>		
27 Diisopropyléther	-36.14	
29 Isopropyl alcohol	-22.40	-24.68
32 Acétone	-16.10	
36 Tétrahydrofurane	-31.22	-31.08
40 Diméthylsulfide	-49.79	-52.50
Ether	-27.17	-29.02

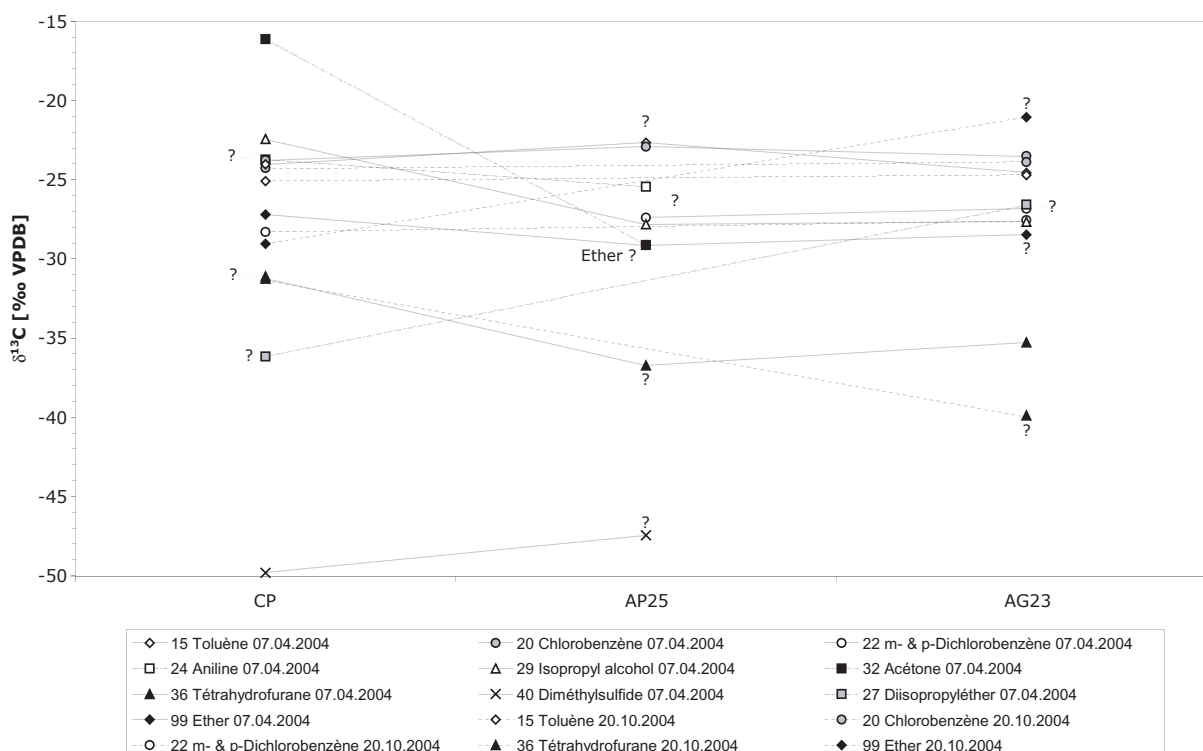


Fig. 6.19: Evolution du  $\delta^{13}\text{C}$  des COV dans les argiles de Bonfol. Les symboles ont la taille des barres d'erreur.

### Argiles de Bonfol

La figure 6.19 montre les variations du  $\delta^{13}\text{C}$  dans les différents endroits de la lentille sableuse dans les argiles de Bonfol. Le puits AG23, qui a été échantillonné en avril et en octobre 2004, ne montre pas de variation de la composition isotopique pour le toluène, le chlorobenzène et le m- & p-dichlorobenzène. La même figure révèle une grande variation dans la composition isotopique du tétrahydrofurane et de l'éther. Mais les mesures ne sont fiables parce que pour l'éther l'amplitude maximale mesurée est 205 mV et cette substance montre une très grande variabilité dans le lixiviat entre 100 et 400 mV. La mesure d'octobre du tétrahydrofurane n'est pas forcément correcte, car l'intensité de la masse 44 ne dépassait pas 124 mV.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  du toluène et du chlorobenzène ne varie pas significativement entre le lixiviat dans la chambre principale et le forage AG23. Le puits AP25, échantillonné en avril 2004, montre un léger enrichissement en  $^{13}\text{C}$  pour ces deux substances. En octobre 2004, le m- & p-dichlorobenzène ne change sa composition isotopique que de +0.75‰ entre CP et AG23. Aucune variation isotopique ne peut être détectée pour ce composé entre AP25 et AG23. L'aniline ne révèle pas de forte variation du  $\delta^{13}\text{C}$  non plus. Le faible allègement de 1.7‰ entre le lixiviat et AP25 ne doit pas être significatif, car ces deux mesures ont des intensités inférieures à 400 mV.

D'autres substances montrent une diminution significative du  $\delta^{13}\text{C}$  entre le lixiviat et la lentille sableuse. C'est notamment le cas de l'acétone, de l'isopropyl alcool et du tétrahydrofurane. Ces substances ne montrent par contre pas de variation entre AP25 et AG23. Trois autres substances (éther, diisopropyléther et diméthylsulfide) dévoilent un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  entre le lixiviat et AP25 respectivement AG23. Mais, ces mesures de  $\delta^{13}\text{C}$  sont de nouveau douteuses, car l'intensité des pics n'a pas été suffisamment grande.

### Station d'épuration

Ne que peu de données GC/IRMS pour les différents endroits dans la station d'épuration ont été obtenues (figure 6.20). Aucun pic pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés n'a été identifié dans les échantillons du filtre fin. Leur concentration est déjà trop faible pour donner une intensité suffisante de la masse 44.

Quant aux hydrocarbures aromatiques, seul le benzène, le toluène et l'aniline ont eu des concentrations assez élevées en avril 2004 pour des mesures correctes. Les intensités des pics du toluène et de l'aniline sont pourtant inférieures à 400 mV et ainsi la représentativité des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  n'est pas garantie. Si les valeurs étaient représentatives, un appauvrissement significatif en  $^{13}\text{C}$  de l'aniline est observé, tandis que la composition

isotopique du toluène ne varie pas. Le benzène donne une mesure correcte avec une amplitude moyenne de la masse 44 de 494 mV et un  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-22.36\text{‰}$ . Aucune comparaison n'est possible, car cette substance n'a pas été détectée dans le lixiviat de la décharge. Toluène et benzène ont été de nouveau identifiées dans l'échantillon du filtre fin du 20 octobre. Pour les deux substances, les pics étaient assez grands pour obtenir des valeurs correctes. Par rapport au lixiviat, le toluène ne montre de nouveau aucune variation. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du toluène a diminué de  $1.2\text{‰}$  entre avril et octobre 2004. Le  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré pour le benzène dans le filtre fin correspond très bien au  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré en avril 2004. En octobre 2004, le benzène a également donné un pic mesurable dans le lixiviat de la décharge et un enrichissement significatif de  $0.9\text{‰}$  peut être constatée entre le lixiviat et le filtre fin. Le chlorobenzène détecté en octobre 2004 aux deux endroits de la STEP montre également une augmentation de  $0.9\text{‰}$  du  $\delta^{13}\text{C}$  entre la chambre principale et la sortie du filtre fin.

En avril 2004, l'acétone, l'isopropyl alcool, le tétrahydrofurane et l'éther du groupe des composés organiques divers ont été identifiés dans le filtre fin de la STEP. L'éther est la seule substance avec une intensité de pic supérieure à 400 mV. Un léger enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de  $0.7\text{‰}$  peut être distingué pour cette substance. La composition isotopique de l'isopropyl alcool reste constante entre CP et FF. Le tétrahydrofurane montre un enrichissement important de  $5.9\text{‰}$ , tandis que

le  $\delta^{13}\text{C}$  de l'acétone diminue fortement ( $-14.2\text{‰}$ ) entre le lixiviat et le filtre fin. En octobre 2004, seul l'éther a donné un pic mesurable dans l'eau du filtre fin, mais l'amplitude du pic a été inférieure à 400 mV et le  $\delta^{13}\text{C}$  n'est donc pas forcément fiable. Les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  indiquent cette fois un léger allègement de  $0.6\text{‰}$ .

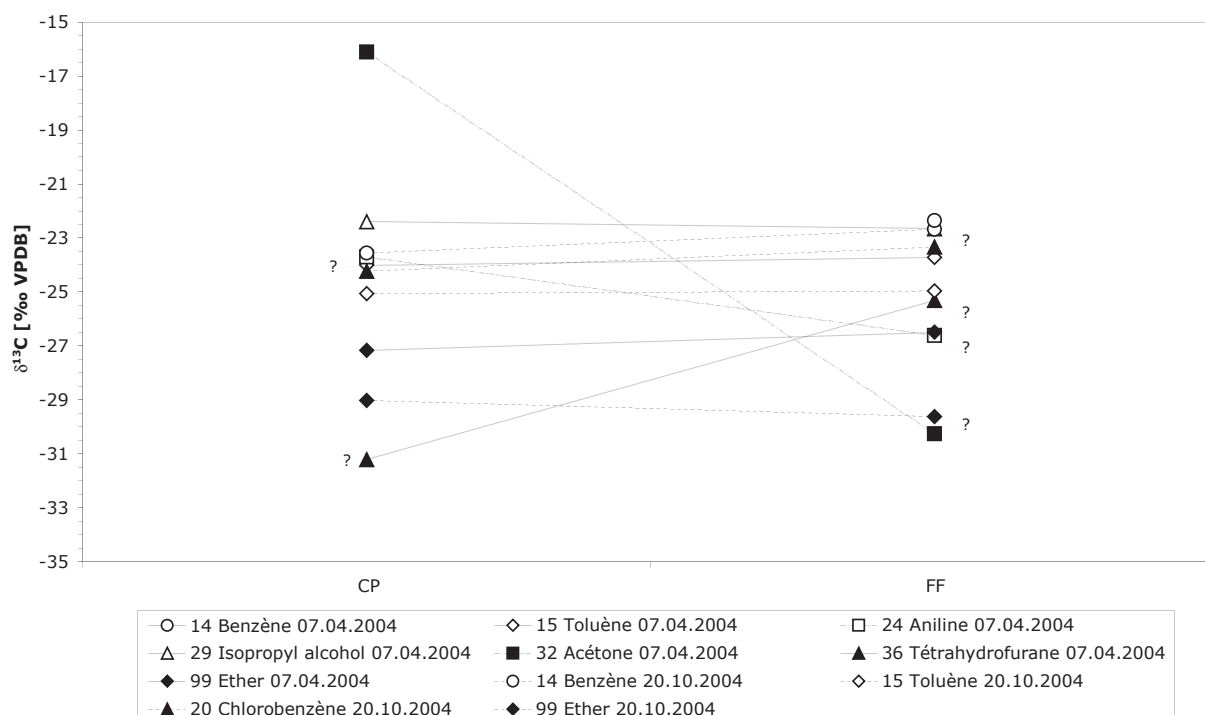


Fig. 6.20: Evolution du  $\delta^{13}\text{C}$  des COV dans la station d'épuration de la DIB. Les symboles ont la taille des barres d'erreur.



## 7. INTERPRÉTATION

### 7.1. Hydrogéologie des eaux régionales et des cailloutis du Sundgau

#### 7.1.1. Hydrogéologie des sources karstiques de la région de Bonfol

La conductivité relativement élevée de la source Q38 pourrait indiquer une relativement forte dissolution des calcaires jurassiques donnant naissance à cette résurgence. De la même façon, la conductivité électrique mesurée dans la source St. Fromont (Q23) à Bonfol, indiquerait une moindre dissolution de calcaire, par rapport aux autres sources régionales. Le temps de résidence dans le karst de l'eau Q23 serait, par exemple, inférieur aux autres sources. Une composante plus importante d'eau de surface dans Q23 pourrait également expliquer la faible conductivité. Cette hypothèse est soutenue par les concentrations de DIC mesurées dans ces eaux. Q38 est légèrement plus riche en carbone inorganique dissout (6.5 mmol/l en moyenne) que les sources Q34 et Q32, tandis que l'eau de Q23 en contient nettement moins (2.8 mmol/l). Une dissolution accrue de calcaires marins dans l'eau de Q38 devrait se manifester par une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Cependant, le contraire est observé avec des valeurs pour Q38 qui sont 1.3‰ plus appauvris en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux autres. En fait, l'eau de cette source jaillit dans un petit bassin à la sortie duquel l'eau est échantillonnée. Il se pourrait dès lors, que l'eau ait pu s'équilibrer avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, nivelant, ainsi, les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vers le bas. Une autre explication serait des différences du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates dans l'aquifère karstique.

Les deux sources karstiques Q38 à Pfetterhouse et Q23 à Bonfol montrent des valeurs significativement appauvries en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  au printemps par rapport à l'automne. Un tel comportement correspond aux variations saisonnières des précipitations (cf. chapitre 1.2.5.). Les aquifères karstiques drainent donc très rapidement les eaux de pluie tombées sur le terrain et des eaux caractéristiques de la saison hivernale ont été récoltées en avril 2004, tandis que les eaux échantillonnées en octobre 2004 représentent plutôt celles de l'été. Les mesures de la température de l'eau soutiennent cette constatation avec des valeurs plus élevées en octobre. Le comportement des isotopes de l'eau dans

les sources Q32 et Q34, qui ont également été échantillonnées en octobre 2003, ne signale pas les mêmes variations. En octobre 2003, l'eau de Q32 est fortement appauvrie en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  par rapport à Q34. Cette différence réside probablement dans un événement de précipitation se manifestant dans cette fontaine, mais pas encore ou plus dans Q34. Ces grandes différences dans les précipitations sont liées à l'origine de la pluie. Des nuages de l'Atlantique ont une composition isotopique complètement différente des nuages provenant de l'Europe du Nord. C'est notamment le facteur d'excès de deutérium, qui quantifie l'écart de la composition d'une eau avec la «ligne d'eau météorique globale», qui varie beaucoup d'une provenance à l'autre. Les aquifères karstiques, qui donnent naissance à ces quatre sources, ont des temps de résidence très variables et réagissent très différemment aux événements de précipitation.

A l'exception de la source Q38, les concentrations d'oxygène dissout dans l'eau sont plus élevées au printemps par rapport à l'automne. Deux facteurs influencent le DO:

- 1) La température influe sur le produit de solubilité de l'oxygène dans l'eau et ainsi sa concentration maximale. Une augmentation de la température de 9°C à 11°C crée une diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau de 0.5 mg/l. A température plus élevée, le DO est plus faible. Les variations de température observées dans les eaux de source sont assez grandes pour expliquer les différences mesurées de la quantité d'oxygène dissout.
- 2) La matière organique morte dans l'eau se dégrade par oxydation, ce qui consomme de l'oxygène dissout. En été, l'activité biologique est plus forte créant plus de matière organique et, par la même occasion, plus d'oxygène qui se dissout dans l'eau. La matière organique sera dégradée en hiver et le DO des eaux hivernales sera inférieur aux valeurs estivales. Ce cycle annuel de la matière organique influence également le DIC. La dégradation de la matière organique se fait par des microorganismes qui consomment de l'oxygène et qui produisent du  $\text{CO}_2$ . Si peu de matière organique est dégradée, peu de  $\text{CO}_2$  est produit et la concentration du DIC est plus faible. A partir de ce raisonnement, il devrait y avoir moins de DIC en été qu'en hiver, parce que moins de matière organique morte est à disposition en été. La matière

organique étant appauvrie en  $^{13}\text{C}$ , l'augmentation de la destruction de matière organique se manifesterait alors par une baisse du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC.

Si la matière organique était à l'origine des variations du DO dans les eaux de source, la concentration de DIC devrait être plus élevée au printemps par rapport à l'automne. Le  $\delta^{13}\text{C}$  devrait, de la même façon, être plus bas dans les eaux hivernales par rapport aux eaux estivales. Mais, les échantillons des sources régionales montrent le contraire. Deux hypothèses pourraient expliquer cette désaccord:

- 1) La matière organique n'a probablement pas d'influence sur les eaux du karst.
- 2) Il y a un décalage d'environ six mois dans l'aquifère karstique.

Cette deuxième hypothèse semble peu probable. En effet les données du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^2\text{H}$  indiquent le contraire. La première présomption semble plus juste, car la matière organique influence surtout les eaux de surface, où l'activité photosynthétique et, ainsi, la majorité de la bioproduction a lieu. Pour l'eau d'une nappe phréatique, ce mécanisme n'est probablement que secondaire.

Puisqu'il s'agit essentiellement de sources issues d'aquifères karstiques rapidement traversés par les eaux précipitées, les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  devraient être représentatives pour la composition isotopique des eaux de pluie. Les fortes variations

permettent de tracer une ligne d'eau météorique entre  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  pour la région de Bonfol. Cette ligne est représentée comme «MWL Bonfol» dans la figure 7.1 et une bonne concordance avec la ligne d'eaux météoriques pour la Suisse («MWL CH», cf. chapitre 1.2.5.).

Des effets locaux modifient donc fortement les paramètres physico-chimiques et les compositions isotopiques mesurées. Une interprétation générale des données pour les eaux régionales n'est donc pas possible. Les variations observées entre les différentes saisons ne peuvent pas non plus être éclaircies à l'aide de deux ou trois points de mesure pour chaque source. Un échantillonnage plus régulier (mensuel, voire même hebdomadaire) serait, en définitive, nécessaire.

### Synthèse

- Il y a une forte variabilité de la composition isotopique des précipitations et ainsi des eaux régionales.
- Les eaux des sources varient avec les saisons
- Les eaux dans l'aquifère karstique ont un faible temps de résidence.
- La matière organique n'a pas d'influence sur la quantité d'oxygène dissout et le DIC.
- Les aquifères karstiques sont très hétérogènes et présentent beaucoup d'effets locaux.
- Il y a une bonne concordance de la ligne des eaux météoriques de Bonfol avec celle de la Suisse.

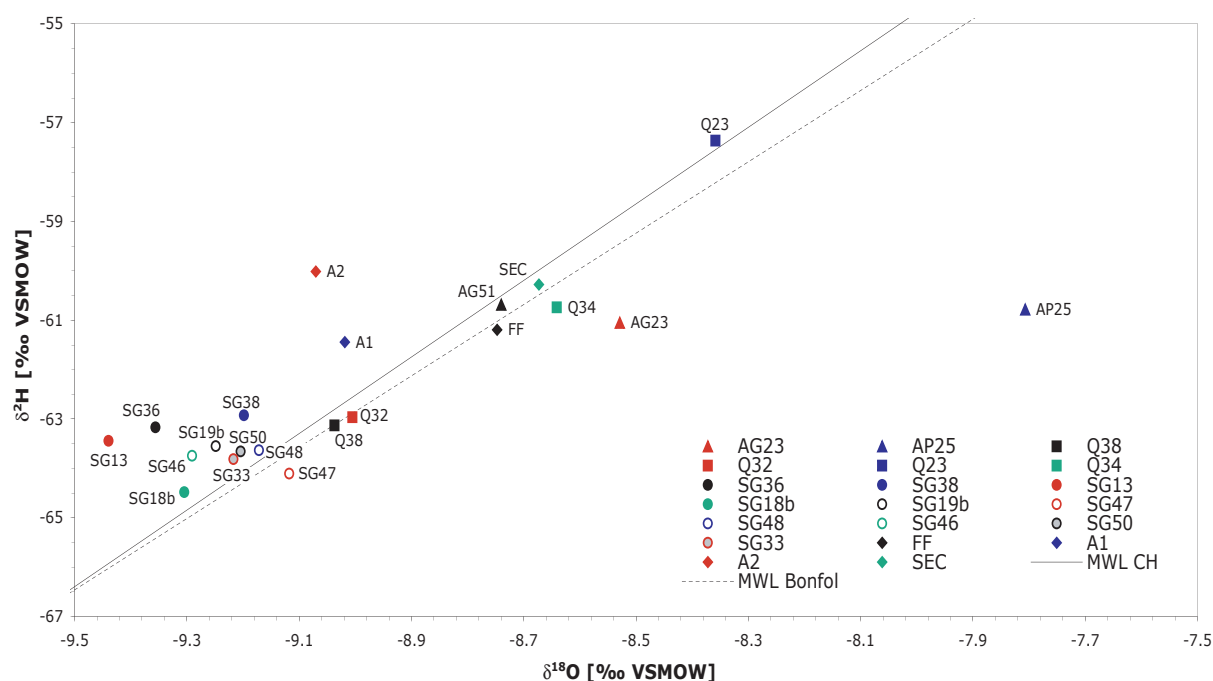


Fig. 7.1: Corrélation entre  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  pour les échantillons de Bonfol et comparaison avec les lignes des eaux météoriques de Bonfol et de la Suisse



### 7.1.2. Représentativité des échantillons des cailloutis du Sundgau

Les forages ont été purgés pendant 20 à 40 minutes, afin de pomper de l'eau fraîche de l'aquifère et non pas de l'eau qui stagne dans le puits (cf. chapitre 5.1.1). Ce volume dépend du diamètre et de la hauteur de la colonne d'eau dans le forage. Les puits dans les cailloutis du Sundgau ont un diamètre de 10 cm (4"). En considérant que la formation des cailloutis du Sundgau a une épaisseur de 3 à 8 mètres dans le secteur de la décharge et qu'il s'agit généralement d'une nappe non captive, une hauteur de la colonne d'eau de 4 à 5 mètres semble raisonnable. En moyenne, il y a donc entre 30 et 40 litres d'eau stagnante dans le puits. Il faudra, par conséquent, extraire 90 à 120 litres d'eau du puits pour remplir la condition que c'est que l'on pompe trois fois le volume de l'eau stagnante dans le forage.

Les volumes pompés ont varié entre 68.5 et 357 litres (chapitre 6.1.1.), ce qui donne entre 2.5 et 10 fois le volume contenu dans le puits. La condition d'un minimum de 90 litres pompés ne serait donc pas satisfaite pour le forage SG38, lors des deux campagnes d'échantillonnage. Mais le faible débit obtenu traduit entre autre aussi un bas niveau de la nappe phréatique. Ainsi, moins d'eau serait contenu dans le puits et la condition d'avoir pompé trois fois le volume de l'eau stagnante est quand même rempli.



Fig. 7.2: Purgage et mesure du débit du forage SG13

### Synthèse

- Les échantillons d'eau et les paramètres physico-chimiques mesurés sur le terrain sont représentatifs pour l'aquifère.
- Le niveau d'eau dans la nappe phréatique des cailloutis du Sundgau et leur perméabilité varient localement, ce qui se traduit par des débits de pompage variables.

### 7.1.3. Hydrogéologie des cailloutis du Sundgau

Les conductivités électriques et les pH mesurés restent relativement constants aux divers forages dans les cailloutis du Sundgau et ne révèlent pas de variation saisonnière notable. Le pH est légèrement inférieur en avril par rapport à octobre 2004. Deux raisons peuvent être données pour expliquer cette augmentation de l'acidité au printemps:

- 1) Une augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  par une dégradation accrue de matière organique diminuerait le pH. Celle-ci devrait se manifester dans une augmentation de la concentration du DIC et une baisse du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Le contraire est observé dans les échantillons d'avril 2004.
- 2) Une infiltration latérale d'eau, qui a été moins en contact avec des calcaires et qui est ainsi plus acide, pourrait expliquer la baisse du pH observée. De telles eaux pourraient exister dans les zones moins perméables décrites dans le chapitre 3.4.4. Le mélange avec ces eaux avec celles du couloir rapide, qui passe sous la décharge (cf. figure 3.15), pourrait avoir lieu lors de basses eaux.

Les isotopes stables de l'eau ne présentent quasiment pas de différence saisonnière. Seule une légère augmentation du  $\delta^{18}\text{O}$  au printemps peut être perçue. Normalement, ce sont les eaux estivales qui sont plus riches en deutérium et oxygène-18 à cause de la plus forte température de l'air. Il y aurait alors un décalage temporel de 6 ou 18 mois dans les cailloutis du Sundgau. Le temps de résidence de l'eau dans cette nappe phréatique est donc très élevé et elle doit être considérée comme un aquifère lent.

Deux populations de valeurs du  $\delta^2\text{H}$  sont cependant distinguables: l'eau en amont de la décharge est légèrement plus riche en deutérium qu'à l'aval avec des moyennes respectives de -63.2 ‰ et -63.9 ‰. Il s'agit là, peut-être, d'une légère variation sai-

sonnière qui n'est, par contre, pas retrouvée dans l'isotopie de l'oxygène. Aucune variation saisonnière concordante ne peut être détectée dans les cailloutis du Sundgau. Les différences observées seraient alors des variations locales de l'eau. De tels changements peuvent être expliqués par le mélange de différentes eaux à différents niveaux piézométriques. Il est notamment possible que dans le couloir rapide, sous la décharge, de l'eau des bordures lentes soit ajouté lors de basses eaux. Lors des périodes de hautes eaux, le gradient hydraulique pourrait inverser la tendance et les eaux du couloir rapide s'infiltrer dans les bordures lentes. Les données à disposition ne permettent pas de prouver une telle hypothèse.

Aucune variation significative de la concentration du DIC ne peut être déterminée dans les cailloutis du Sundgau. En octobre 2004, sa composition isotopique a également été bien constante, à l'exception d'une hétérogénéité locale au niveau de SG18b. Avec une moyenne de  $-19.7\text{‰}$  VPDB, la valeur moyenne du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC est très bas. Ceci indique un mauvais échange entre l'eau et l'atmosphère.

En avril 2004, le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC est, par contre, très variable. Des variations de l'activité biologique sont improbables, car les cailloutis du Sundgau ne forment nulle part une nappe libre. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC évolue vers des valeurs plus positives dans le secteur entre SG18b et SG48. Un mélange plus important avec des eaux possédant un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  plus élevé pourrait expliquer les variations observées. Une meilleure oxygénation de ces forages en avril pourrait également provoquer une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC, à cause de l'échange avec l'atmosphère, qui possède un  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-8.6\text{‰}$ . Cette hypothèse peut être écartée, car les valeurs du DO des forages en question sont inférieures à la moyenne pour avril et nettement inférieures aux valeurs d'octobre 2004.

Il faudrait donc un mélange avec des eaux qui ont une composition isotopique et une concentration du DIC comparables à celles des cailloutis du Sundgau et un DO légèrement inférieur. De l'eau infiltrée depuis des zones moins perméables des cailloutis du Sundgau pourrait répondre à ces critères. Le DO dans une zone peu perméables est généralement inférieure à celui des zones perméables, parce que le mélange et le contact avec la zone non saturée sont moins bons. Ainsi, en octobre 2004 la valeur de DO la plus faible est retrouvée en SG38 qui se trouve dans une région à perméabilité moindre (cf. figure 3.15). Une infil-

tration d'eau depuis ces zones peu perméables en avril indiquerait de nouveau plutôt une situation des basses eaux.

En général, les cailloutis du Sundgau forment un aquifère assez homogène, qui n'est que faiblement influencé par les saisons. Quelques hétérogénéités locales du  $\delta^{18}\text{O}$ , du DIC et de la conductivité peuvent être attribuées à des différences de perméabilité (secteurs de SG18b et SG38).

Cette nappe phréatique est en tout cas bien oxygénée avec des valeurs de DO supérieures à 7.5 mg/l. La biodégradation anoxique de composés organiques volatiles, nécessitant des DO inférieurs à 0.5 mg/l, est donc impossible.

L'eau des cailloutis du Sundgau est en moyenne 0.46‰ moins riche en  $^{18}\text{O}$  que celle des sources régionales. Comme décrit dans le chapitre 1.2.5., le  $\delta^{18}\text{O}$  diminue d'environ 0.28 à 0.33‰ par 100 mètres de dénivelé (Etcheverry, 2002). En appliquant ces valeurs, la zone de recharge des cailloutis du Sundgau se situe de 140 à 165 mètres plus haut que celle des aquifères karstiques.

### Synthèse

- L'aquifère des cailloutis du Sundgau est homogène et sans variation saisonnière importante.
- Des hétérogénéités locales sont dues à des différences de perméabilité du terrain.
- La hauteur de la nappe influence le flux d'eau et ainsi la conductivité, mais aussi le mélange entre les eaux au sein de l'aquifère.
- L'échange de la nappe phréatique avec l'atmosphère est mauvais.
- L'absence de conditions anoxiques dans les cailloutis du Sundgau rend la biodégradation anoxique des COV impossible.
- Les eaux des cailloutis du Sundgau et des sources régionales sont d'origines différentes.

## 7.2. Lixiviat de la DIB

### 7.2.1. Concentrations & limites légales

Dans le lixiviat drainé au fond de la cuvette de la décharge et récolté dans la chambre principale de la STEP, un grand nombre de substances chimiques a été identifié (figure 6.10). Neuf substances (dichlorométhane, chloroforme, 1,2-DCA, chlorure de vinyle, 1,2-DCE, TCE, PCE, benzène et chlorobenzène) dépassent les limites de concentration fixées dans l'OSites (Confédération suisse, 2000) (tableau 6.12).

D'après cette ordonnance, un site pollué nécessite une surveillance, si le lixiviat dépasse ces concentrations limites ou si dans l'eau souterraine ou l'eau de surface une de ces substances est détectée. Un assainissement est nécessaire si la concentration dans l'eau souterraine en aval de la décharge dépasse la moitié de la limite, si le captage se situe en zone de protection  $A_1$ , ou le double de la limite en dehors de ces zones. Basé sur ces valeurs, la DIB nécessite en tout cas une surveillance.

### 7.2.2. Variabilité du lixiviat de la DIB

Un allègement de la composition isotopique du carbone dans les COV est constaté dans le lixiviat d'octobre 2004 par rapport celui du printemps (tableau 6.13). L'ampleur de cet appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  est de 0.6 à 6.9‰. Une mauvaise calibration du gaz de référence est exclue, parce que les autres échantillons (forage AG23 et sortie du filtre fin) ne dévoilent pas de variation systématique. Il s'agirait donc d'une réelle variation de la composition isotopique des composés organiques. Une variation de l'apport de nouveau lixiviat dans le bassin de la chambre principale (CP) pourrait expliquer cet allègement. Si, avant l'échantillonnage en avril 2004, moins de lixiviat était entré, l'eau récoltée dans le bassin de la CP aurait pu s'évaporer et se dégrader plus fortement. La dégradation des COV mène à un alourdissement en  $^{13}\text{C}$ , car les molécules contenant du  $^{12}\text{C}$  sont consommées préférentiellement. En octobre 2004, par contre, plus de nouveau lixiviat aurait été amené dans la chambre principale et les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  sont alors plus basses. Ceci signifie également que les valeurs d'octobre 2004 sont plus représentatives pour le lixiviat dans la décharge que les valeurs mesurées dans les échantillons d'avril 2004. Les mesures de concentrations des COV dans le lixiviat ne peuvent pas confirmer cette théorie, car les

concentrations mesurées en octobre sont généralement légèrement inférieures à celles d'avril. Mais il faut prendre en compte que les systèmes GC/MS utilisés dans le cadre de ce travail donnent des résultats principalement qualitatives et pas quantitatives. Cependant, la plus grande concentration du PCE mesuré en octobre par rapport à avril 2004, accompagnée d'une plus faible abondance du TCE, pourrait soutenir l'hypothèse du moins grand afflux de lixiviat en avril, car le TCE est notamment produit par la dégradation du PCE (cf. chapitre 1.2.7.).

En comparant les valeurs de la composition isotopique des solvants chlorés et des BTEX mesurés dans cette étude avec celles des divers publications, on constate que les résultats concordent ne que moyennement bien. Avec -30.82‰ VPDB, le  $\delta^{13}\text{C}$  du trichloréthène correspond tout à fait à la gamme des valeurs publiées par van Warmerdam et al. (1995), Beneteau et al. (1999) et Shouakar-Stash et al. (2003). Les compositions isotopiques du PCE mesurées par ces trois études présentent de fortes différences (entre -23.19‰ et -37.20‰ VPDB). Avec -22.68‰ VPDB, le  $\delta^{13}\text{C}$  du PCE mesuré dans le lixiviat se trouve légèrement en-dessous de cette gamme. Pour le groupe des BTEX, les valeurs déterminées dans ce présent travail se trouvent également légèrement inférieures aux gammes de  $\delta^{13}\text{C}$  déterminées dans l'étude de (Harrington et al., 1999) sur des échantillons purs (tableau 7.1). Il est probable que les eaux de lixiviations mesurées sont déjà légèrement dégradées et ainsi enrichies en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux produits initiaux.

**Tableau 7.1: Comparaison des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des BTEX**

Substance	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB] de cette étude	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB] de Harrington et al. (1999)
Benzène	-23.56	-23.87 à -29.40
Toluène	-25.07	-25.76 à -29.03
<i>m</i> - & <i>p</i> -Xylène	-26.02	-26.09 à -26.56

### Synthèse

- Le lixiviat de la DIB est fortement contaminé, d'après l'OSites, la décharge nécessite une surveillance.
- Les différences de la composition isotopique entre avril et automne sont dues à l'afflux variable de nouveau lixiviat dans le bassin de la chambre principale.
- Les COV s'atténuent déjà dans la chambre principale par dégradation ou par évaporation.
- La comparaison des compositions isotopiques mesurées avec celles publiées indique une faible dégradation des substances dans la décharge.

### 7.3. Argiles de Bonfol

Le forage AG23 est le seul puits dans les argiles de Bonfol qui a été échantillonnée trois fois. Les concentrations des COV et leur composition isotopique du carbone restent constantes. Le  $\delta^2\text{H}$  de ce puits ne montre aucune variation au cours d'une année et le  $\delta^{18}\text{O}$  est constant entre octobre 2003 et avril 2004. L'eau et sa pollution ne dévoilent pas de variation saisonnière pour le puits AG23. La concentration de DIC, par contre, est considérablement plus élevée en octobre qu'en avril 2004, et le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  est légèrement abaissé. Si la bioactivité dans le sol était responsable de ces variations, l'inverse devrait être constatée avec des concentrations de DIC plus élevées et un  $\delta^{13}\text{C}$  plus bas au printemps (cf. plus haut). La recharge en eau de ces lentilles sableuses doit, en plus, être assez irrégulière parce qu'elles sont complètement entourées d'argiles imperméables. L'influence des plantes, ainsi que des saisons doit donc être très limitée.

Le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC est très élevé dans les argiles de Bonfol avec des valeurs entre -9.69 et -5.66‰ VPDB. De telles compositions isotopiques sont explicables par:

- 1) L'activité microbienne consomme préférentiellement du  $^{12}\text{C}$ , ce qui enrichirait le DIC résiduel en  $^{13}\text{C}$ .
- 2) L'équilibration de ces eaux avec des calcaires marins qui ont un  $\delta^{13}\text{C}$  proche de 0‰ VPDB.

L'échange plus important avec des calcaires marin peut se faire dans les lentilles sableuses, à condition que les éléments sableux proviennent de roches carbonatées. L'échange plus important s'expliquerait, ensuite, par les perméabilités relativement faibles dans les lentilles sableuses ( $K \approx 10^{-7}$  à  $10^{-8}$  m/s).

Les mesures du  $\delta^{18}\text{O}$  des forages AP25 et AG23 sont probablement faussées à cause de la forte contamination par des composés organiques. Le spectre de masse de beaucoup de ces substances contient les masses 44 à 46. Dans la source ionique du spectromètre de masse, les molécules se fractionnent et il se peut que plus de ions de masse 46 soient produits, menant ainsi à une augmentation du  $\delta^{18}\text{O}$ . Cette influence de la pollution sur le  $\delta^{18}\text{O}$  est bien visible dans la figure 7.1. L'eau peu polluée de AG51 tombe sur la ligne des eaux météoriques pour Bonfol. L'augmentation de la contamination par des COV de AG51 vers AG23 et AP25 mène à un décalage du point vers la droite. Pour les analyses de la composition isotopique des eaux fortement polluées, il vaudrait mieux

utiliser le TC/EA qui convertit toutes les substances à haute température pour former uniquement du CO et du  $\text{H}_2$ .

La pollution du forage AP25 par des COV serait donc plus élevée que dans AG23 et AG51. Ceci est confirmé par les mesures GC/MS sur ces eaux. Les concentrations mesurées dans le puits AP25 sont presque aussi élevées que celles dans le lixiviat de la chambre principale (figure 6.11). Entre AP25 et AG23, les hydrocarbures aliphatiques chlorés et les composés organiques divers sont fortement dégradés. Les hydrocarbures aromatiques sont nettement moins bien dégradés, mais ils sont à leur tour atténués entre AG23 et AG51. La concentration du DIC et son  $\delta^{13}\text{C}$  augmentent fortement entre AP25 et AG23 (figure 6.6). Du  $\text{CO}_2$  peut être produit par l'oxydation des composés organiques. La concentration de  $\text{CO}_2$  et ainsi le DIC dans l'eau du puits AG23 serait alors plus élevé. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC devrait par conséquent baisser fortement, car les composés organiques sont fortement appauvris en  $^{13}\text{C}$ . Mais, le  $\delta^{13}\text{C}$  augmente entre AP25 et AG23. L'oxydation des COV ne peut pas expliquer les variations du DIC. Une activité microbienne plus élevée amènerait bel et bien une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}$ , mais devrait être accompagnée d'une baisse de la concentration du DIC. Une augmentation de la dissolution de la calcite pourrait, par contre, être responsables des variations observées entre AP25 et AG23.

La composition isotopique constante démontre clairement que les BTEX et les chlorobenzènes ne sont pas dégradés par des processus biologiques. Un tel processus de dégradation bactérien entraînerait un fort fractionnement isotopique, car les bactéries consomment de préférence les molécules isotopiquement légères (cf. chapitre 1.2.7.)

L'appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  constaté pour l'acétone, le tétrahydrofurane et le l'isopropyl alcool entre le lixiviat et AP25 (figure 6.18) peut être expliqué par deux hypothèses:

- 1) Ces composés pourraient être produits par la biodégradation d'autres substances. En effet, la biodégradation microbienne induit un fort fractionnement et les composés produits sont plus riches en  $^{12}\text{C}$  que la substance dégradée. Si la dégradation dans les argiles de Bonfol était plus intense que dans le lixiviat, plus de molécules isotopiquement légères seraient produites dans AP25 et AG23, ce qui expliquerait la baisse du  $\delta^{13}\text{C}$ .
- 2) Les valeurs mesurées dans la chambre principale en avril 2004 ne sont pas forcément représenta-

tives pour le lixiviat qui est sorti de la décharge et a pollué la lentille sableuse de AP25 et AG23 (cf. plus haut). Les  $\delta^{13}\text{C}$  des COV dans le lixiviat seraient en réalité plus bas et les séparations isotopiques entre CP et AP25 serait plus petites.

Mais puisque la plupart des valeurs mesurées sont incertaines à cause de la trop faible amplitude de la masse 44 dans le spectromètre de masse (<400mV), aucune interprétation exacte ne peut être faite. Pour la même raison, les enrichissements constatés pour le diisopropyloxyéther en avril 2004 et l'éther en octobre 2004 (figure 6.18) ne démontrent pas la présence de biodégradation dans les lentilles sableuses.

### Synthèse

- L'eau dans les lentilles sableuse ne présente pas de variations saisonnières.
- L'activité biologique n'a pas d'influence sur le DIC des eau des lentilles de sable.
- Les faibles perméabilités permettent une bonne équilibration avec les éléments carbonatés dans les parties sableuses des argiles de Bonfol.
- Les polluants organiques s'atténuent dans les argiles de Bonfol par oxydation et non par l'activité biologique.
- L'atténuation par oxydation est plus efficace pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés que pour les hydrocarbures aromatiques.
- La pollution par des composés organiques provoque des interférences analytiques dans la composition isotopique de l'oxygène dans l'eau.

## 7.4. Processus dans la STEP

### 7.4.1. Mélange de différentes eaux

La composition isotopique de l'eau varie fortement entre les trois campagnes d'échantillonnage, ainsi qu'entre les quatre points de mesure dans la station d'épuration. La composition isotopique mesurée dans le filtre fin devrait correspondre à la composition du mélange entre les eaux de lixiviation de la chambre principale et les eaux drainées autour de la DIB et dans le couvercle d'étanchéité (cf. système de drainages de la DIB, figure 2.8). La composition mesurée sera donc fortement influencée par le dernier événement de précipitation. Ceci peut expliquer les fortes variations entre les trois dates d'échantillonnage, car les pluies montrent de fortes variations (cf. plus haut).

La figure 6.4 démontre que les variations du  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  observées correspondent tout à fait à la gamme observée aux sources régionales. La constance de la composition isotopique de l'eau entre le filtre fin et le bassin d'aération indique qu'il s'agit des mêmes eaux et que l'injection d'air dans ce bassin ne crée pas de fractionnement ou d'échange des isotopes. Les fortes variations observées entre le premier et le deuxième bassin d'aération sont d'autant plus étonnantes. Deux raisons peuvent être données pour expliquer les écarts:

- 1) Les eaux restent plusieurs jours dans chaque bassin d'aération. Il se peut alors que la composition isotopique mesurée dans l'échantillon A2 est fortement influencée par un événement de précipitation antérieur à celui qui est mesuré dans le premier bassin.
- 2) Dans la deuxième voie d'aération, les eaux des cailloutis du Sundgau et les eaux drainées dans la partie inférieure de la DOM sont ajoutées aux eaux sortant du premier bassin. Il y a donc mélange entre des eaux qui viennent d'être précipitées et celles qui sont plusieurs jours plus âgées. Ainsi, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta^2\text{H}$  peuvent fortement varier.

Les deux raisonnements mènent au même résultat et la combinaison des deux peut bien expliquer les modifications de la composition isotopique mesurées.

Entre la fin du deuxième bassin d'aération et la sortie de l'épuration complémentaire (SEC), la composition isotopique de l'eau reste constante en octobre 2004. En avril 2004, le  $\delta^{18}\text{O}$  augmente fortement entre A2 et SEC (figure 6.4), tandis que

le  $\delta^2\text{H}$  reste constant. Des eaux de deux différents événements de précipitation sont alors échantillonnées à ces endroits. Ceci est bien possible à cause du décalage temporel induit par les couches de sédiments que les eaux doivent traverser dans l'épuration complémentaire.

### Synthèse

- Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau varient fortement en fonction de l'eau précipitée.
- Le décalage temporel dans les différentes phases du traitement dans la STEP et le mélange de différentes eaux dans le deuxième bassin d'aération expliquent les variations de la composition isotopique de l'eau.
- L'injection d'air n'influence pas les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  et du  $\delta^2\text{H}$  de l'eau.

#### 7.4.2. Dégradation des COV

Les concentrations des hydrocarbures aliphatiques chlorés diminuent fortement entre la chambre principale et la sortie du filtre fin. Les éthanes et éthènes fortement chlorés (trois ou quatre atomes de chlore par molécule) sont substantiellement voire même totalement dégradés par l'action des microorganismes dans le filtre fin (FF). Cette dégradation microbienne anoxique mène à une accumulation relative de 1,1-DCE et de chlorure de vinyle (produits par la dégradation du PCE et du TCE) et de 1,2-DCA (issu de la dégradation du trichloréthane). Aucune information sur des variations de la composition isotopique de ces composés n'a pu être obtenue. Une technique d'extraction (par exemple un système de distillation et d'adsorption, «*purge & trap*» en anglais) sera nécessaire pour augmenter la concentration des solvants chlorés dans le gaz injecté dans le chromatographe. Avec ces données supplémentaires, la dégradation microbienne des solvants pourrait être prouvée et mieux contrainte.

Les hydrocarbures aromatiques sont également dégradés par les microorganismes dans le filtre fin, mais leurs concentrations diminuent moins fortement. Les concentrations du toluène et du chlorobenzène restent quasiment constantes. L'abondance du benzène à la sortie du filtre fin est même plus élevée que dans le lixiviat. La dégradation du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes semble passer par la formation de benzène. Les rares données de l'isotopie du carbone dans les

BTEX ne confirment pas cette hypothèse. En effet, la composition isotopique du benzène dans le filtre fin dévoile un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de 0.9‰. Cet enrichissement indique également que le benzène est dégradé par les microorganismes dans le filtre fin. Pour la biodégradation anoxique, des facteurs d'enrichissement ( $\epsilon$ ), publiés dans la littérature, atteignent +2 à +10‰ pour les BTEX (Ahad et al., 2000; Ward et al., 2000). Puisque sa concentration augmente dans le filtre fin, le benzène est probablement produit et consommé en même temps. Le toluène par contre montre ni enrichissement, ni appauvrissement en  $^{13}\text{C}$ . Cette stabilité de la concentration et du  $\delta^{13}\text{C}$  du toluène peut être expliqué, soit par un processus combiné de formation et de consommation, soit par l'absence de dégradation du toluène dans le filtre fin. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du chlorobenzène augmente également de 0.9‰ entre le lixiviat et la sortie du filtre fin, ce qui soutient l'hypothèse que cette substance est dégradée par les microorganismes anaérobies. Mais, la moins forte réduction des concentrations indique que la dégradation microbienne anoxique est moins efficace pour les composés aromatiques que pour les hydrocarbures aliphatiques chlorés.

Les composés organiques divers réagissent différemment à la dégradation microbienne anoxique. La plupart des COV est atténuée par l'activité microbienne, mais le diisopropyléther, le tétrahydrofurane et le cyclohexane semblent résister à ce mécanisme de dégradation. La composition isotopique de l'éther augmente de 0.7‰ dans le filtre fin, indiquant une légère dégradation de ce composé. Ce même raisonnement est applicable pour le tétrahydrofurane qui s'enrichit en  $^{13}\text{C}$  de 5.9‰. Le facteur de fractionnement du tétrahydrofurane doit être très élevé, car sa concentration ne diminue que relativement peu dans le filtre fin. L'acétone s'accumule même à la sortie du filtre fin, probablement parce qu'il est formé par la décomposition d'une autre substance. Ceci peut expliquer, pourquoi le  $\delta^{13}\text{C}$  de l'acétone diminue de 14.2‰ dans le filtre fin, parce que les produits d'une biodégradation sont appauvris en  $^{13}\text{C}$ . La composition isotopique constante de l'isopropyl alcool implique que l'atténuation de ce composé se fait par un processus soit abiotique, non-fractionnant (dilution, oxydation).

Le fait que quelques COV ne sont pas détectés dans l'échantillon FF du 7 avril 2004 peut être expliqué par une variation des concentrations qui entrent dans le filtre d'anaérobie. Si la concentration est très forte, les bactéries ne seraient pas capable de

tout dégrader. Si le lixiviat est, par contre, plus dilué, suite à de fortes précipitations ou à un faible apport de lixiviat par exemple, la dégradation dans le filtre fin peut être quasiment complète.

La concentration très élevée du DIC dans l'eau à la sortie du filtre fin est liée à la forte activité biologique dans ce filtre anaérobie. Les valeurs élevées du  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC s'expliquent également par cette bioactivité. Les microorganismes consomment de préférence le  $^{12}\text{C}$ . Puisque ces bactéries sont tuées par l'adjonction de  $\text{HgCl}_2$ , du  $^{12}\text{C}$  est retiré du système et le DIC dans l'eau à la sortie du filtre fin est fortement enrichi en  $^{13}\text{C}$ .

Mise à part du tétrahydrofurane, qui semble être très persistant, plus aucune trace des composés organiques volatils n'est détectée à la fin du premier bassin d'aération (A1). Le tétrahydrofurane, dont la persistance est également notée dans le rapport annuel 2002 sur la DIB (bci, 2003a), est complètement dégradé dans la deuxième voie d'aération. Les microorganismes aérobie sont alors capables de dégrader totalement les substances non dégradées par le filtre fin. Notamment, les hydrocarbures aromatiques sont bien dégradés.

Les concentrations du DIC diminuent également dans le premier bassin d'aération par l'injection d'air. Le  $\delta^{13}\text{C}$  diminue drastiquement entre le filtre fin et l'échantillon A1 pour atteindre des valeurs autour de  $-15\text{‰}$ . Cette baisse peut être expliqué par l'oxydation des microorganismes du filtre fin. Ceux-là sont fortement appauvris en  $^{13}\text{C}$  et leur oxydation dans le bassin d'aération mène à la baisse du  $\delta^{13}\text{C}$ . La composition isotopique du DIC s'alourdit, ensuite, dans le deuxième bassin d'aération, pendant que la concentration diminue encore pour atteindre des valeurs comparables aux eaux régionales. Le mélange de l'eau du premier bassin d'aération avec l'eau de pluie ( $\delta^{13}\text{C} \approx -2\text{‰}$  VPDB) peut expliquer cette augmentation. Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  restent ensuite constantes dans l'épuration complémentaire.

L'échantillon pris en avril 2004 dans le deuxième bassin d'aération est encore légèrement contaminé par du toluène, du TCE, du PCE et du 1,1-dichloréthane. Deux hypothèses peuvent expliquer la présence de ces substances, bien qu'elles n'aient pas été détectées dans l'échantillon A1:

1) La contamination pourrait provenir des eaux polluées du forage SG19b qui sont acheminées dans le deuxième bassin. Si, ensuite, les bactéries aérobies n'arrivent pas à dégrader ces

substances, elles sont détectées dans l'échantillon A2.

2) Si, dans les jours précédents l'échantillonnage, la dégradation dans A1 n'avait pas été complète, la contamination pourrait persister jusqu'à la fin du bassin A2.

Après l'épuration complémentaire, pas la moindre trace des COV ne peut être détectée. La station d'épuration de la DIB nettoie donc efficacement les eaux de lixiviation et les autres eaux polluées.

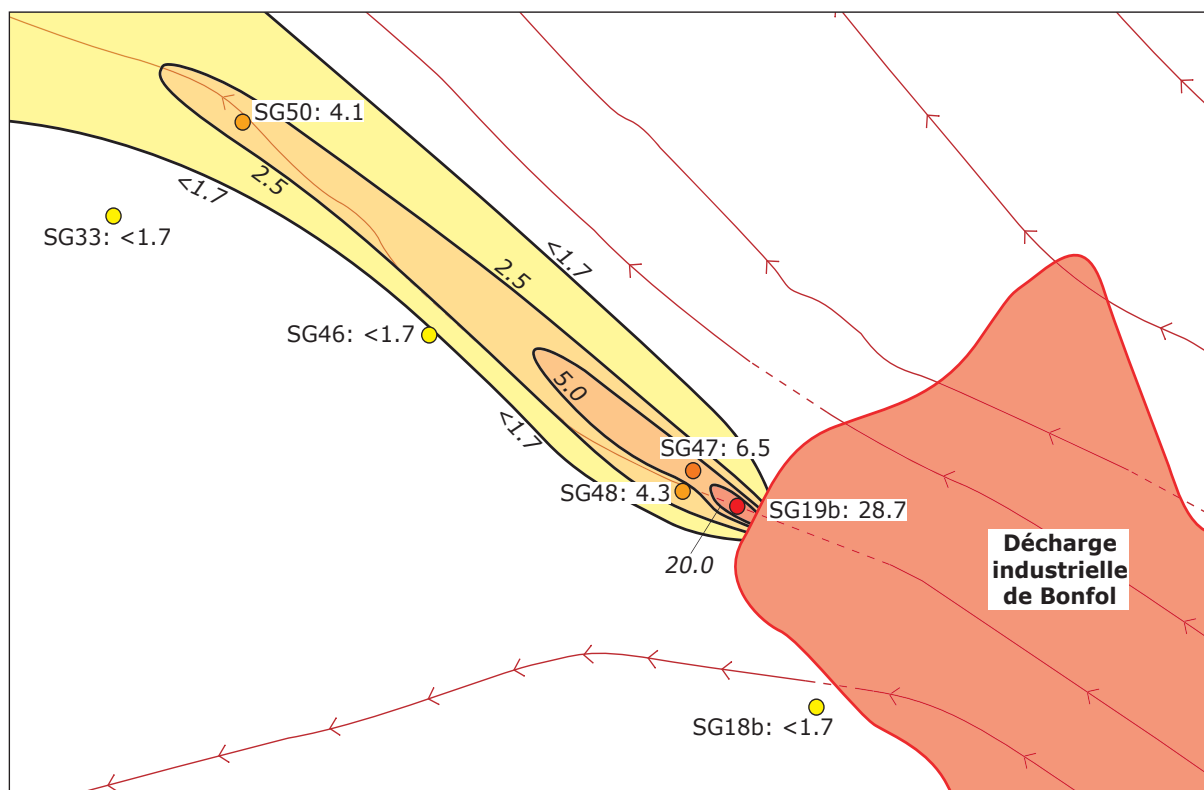
### Synthèse

- Les analyses GC/MS mettent en évidence l'efficacité de la dégradation anoxique dans le filtre fin.
- La dégradation microbienne dans le filtre fin produit du chlorure de vinyle, du dichloréthène, du dichloréthane, ainsi que du benzène.
- La composition isotopique du carbone dans les composés organiques permet de mettre en évidence la biodégradation microbienne.
- La concentration du DIC et sa composition isotopique sont fortement influencés par les processus de dégradation, par l'oxydation de bactéries et par le mélange avec des eaux de pluie.
- Une méthode d'extraction («purge & trap») est nécessaire pour obtenir de valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de bonne qualité pour les COV dans le filtre fin et éventuellement dans les bassins d'aération.
- La dégradation en milieu anoxique est moins efficace pour les hydrocarbures aromatiques que pour les hydrocarbures aliphatiques.
- L'efficacité de la dégradation du filtre fin dépend de la concentration des COV dans le lixiviat.
- L'épuration des lixiviats dans la STEP est complète et l'eau à la sortie est non contaminée.

## Panaches de TCE et PCE dans les cailloutis du Sundgau

Mesures GC/MS sur les échantillons du 20 octobre 2004 (Concentrations en ppb)

### Trichloréthène (TCE)



### Tétrachloréthène (PCE)

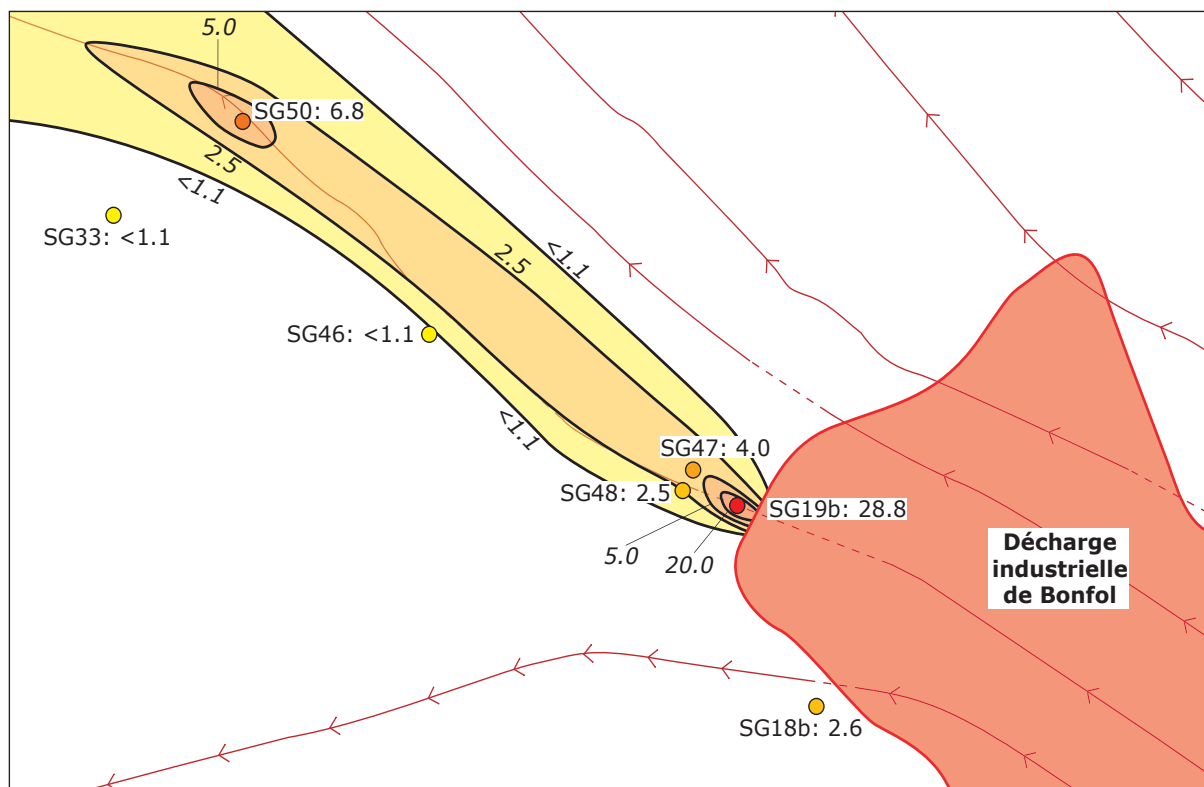


Fig. 7.3: Carte du panache de TCE et PCE pour le 20 octobre 2004



## 7.5. Pollution des cailloutis du Sundgau et des sources régionales

### 7.5.1. Panache de COV dans les cailloutis du Sundgau

Une pollution par des COV peut être détecté au niveau du forage SG19b avec des concentrations de TCE, PCE et chloroforme de l'ordre de 10 à 30 ppb. Un panache de contamination se répand de SG19b vers l'aval (forages SG47, SG48, etc.). Celui-ci est notamment intercepté 170 m plus au nord-ouest par le pompage SG50. Aux pompes SG46 et SG33 aucune trace de ces COV n'est détectée. Ceci indique que le panache de contamination passe à côté de ces deux piézomètres. Une carte du panache a pu être dessinée avec les concentrations de TCE et de PCE du 20 octobre 2004 (figure 7.3).

La figure 7.4 donne la variation des concentrations de TCE et PCE relative aux concentrations dans SG19b en fonction de la distance à ce forage. Ceci démontre l'atténuation rapide des COV dans cet aquifère.

Les cailloutis du Sundgau ne se trouvent pas une zone de protection  $A_U$ , qui entoure une zones de captages d'eau. D'après l'OSites (Confédération suisse, 2000), il y a donc nécessité d'assainissement d'un point de vue de la protection des eaux

souterraines que si la concentration d'un polluant dépasse le double de la limite fixée. Les concentrations de COV détectées dans le pompage SG19b sont inférieures au double des ces limites. Il n'y aurait donc pas nécessité d'assainir la décharge industrielle de Bonfol. Mais, les valeurs de SG19b sont seulement si basses, parce que l'eau y est constamment pompée. Le rapport annuel 2002 de la DIB (bci, 2003a) met en évidence l'efficacité de ce pompage en continu qui a débuté en novembre 2001. Les concentrations de la plupart des COV ont pu être diminuées d'un facteur 4 environ. Sans ce pompage, les concentrations dans SG19b dépasseraient, alors, le double des limites fixées et, ainsi, un assainissement s'impose.

Du benzène est retrouvé dans l'eau de SG50 avec 0.8 ppb en octobre 2003. Les autres substances aromatiques détectées dans ce forage proviennent d'une contamination des ustensiles et des appareils. Celle-ci est probablement, aussi, la raison de la présence de benzène dans ces analyses. Les résultats du laboratoire cantonal du Jura (LCJU) soutiennent cette hypothèse, parce que le benzène, ainsi que les autres BTEX et les chlorobenzènes n'ont jamais été détectés dans les cailloutis du Sundgau.

Les mesures de la concentration d'oxygène dissout dans l'eau des cailloutis du Sundgau démontrent clairement que la biodégradation anoxique est impossible dans cet aquifère. Les solvants chlorés et les autres substances qui sortent de la décharge

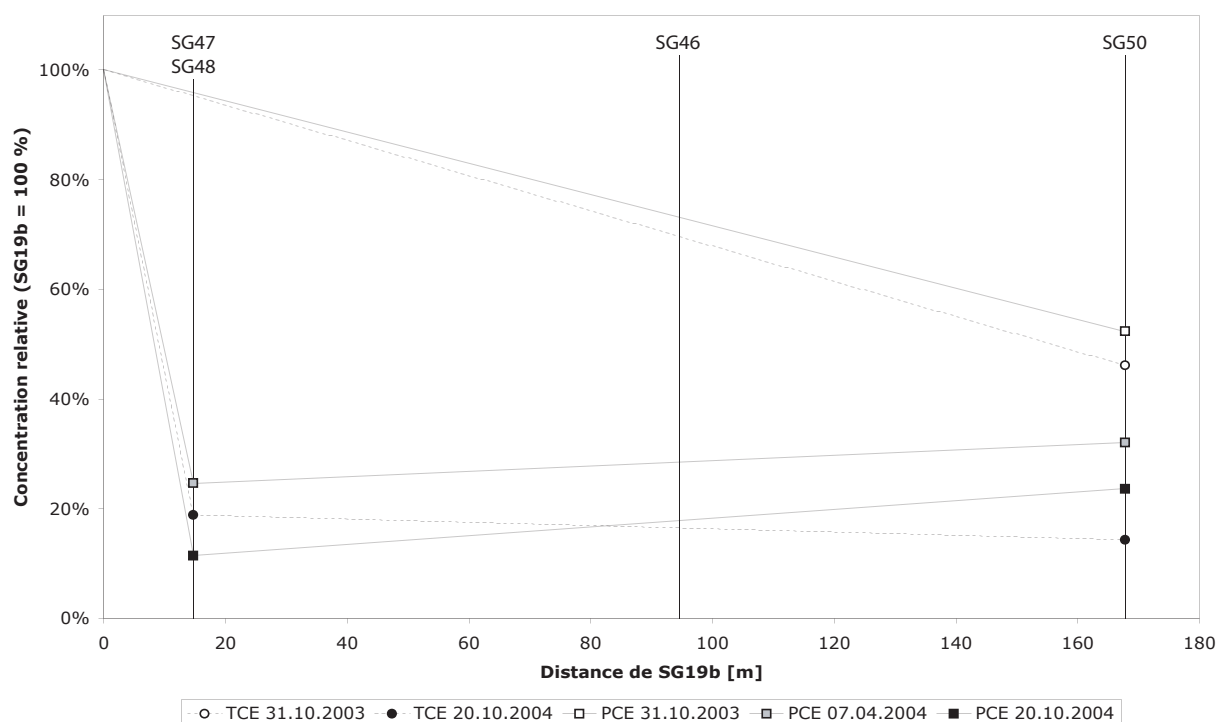


Fig. 7.4: Variations de la concentration relatives du TCE et du PCE en fonction de l'éloignement au pompage SG19b

industrielle de Bonfol sont atténués dans la nappe phréatique. La dilution et l'oxydation des COV jouent vraisemblablement un rôle très important dans cet abaissement des concentrations. La forte diminution des concentrations entre le puits SG19b et les forages SG47 et SG48 (figure 7.4) est probablement lié au pompage en continu du forage SG19b. Ce pompage limite la dispersion du TCE, du PCE et des autres COV. Cette hypothèse est confirmée par le rapport annuel 2002 sur la décharge industrielle de Bonfol (bci, 2003a) qui note une réduction des concentrations dans les forages SG48 et SG47 d'un facteur 20. Les éthènes chlorés ne sont, par contre, quasiment plus dégradés ou atténués au-delà des puits SG47 et SG48. Il est, alors, possible que la pollution se répande encore nettement plus loin vers l'aval du forage SG50.

Des analyses de la composition isotopique des polluants organiques pourraient confirmer ces modes d'atténuation. Mais, les concentrations des COV dans les échantillons des cailloutis du Sundgau sont trop faibles pour permettre la détermination de leur valeur de  $\delta^{13}\text{C}$ . Ainsi, aucune valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  des composés organiques dans les eaux de cet aquifère n'est disponible. Une amélioration de la technique GC/IRMS avec une préconcentration des échantillons serait nécessaire pour obtenir ces données isotopiques.

### Synthèse

- Un panache de contamination a pu être délimité à l'aide de la qualification et la quantification des composés organiques volatils.
- La contamination est rapidement atténuée, surtout à cause du pompage SG19b.
- La biodégradation dans les cailloutis du Sundgau ne joue pas de rôle important dans l'atténuation des COV.
- La pollution de TCE et PCE restante se répand vers l'aval et est encore aperçue à 170m de l'origine.
- Une technique pour extraire les COV de l'eau est nécessaire pour obtenir des compositions isotopiques sur les polluants à faible concentration dans les eaux des cailloutis du Sundgau.

### 7.5.2. Solvants chlorés dans la source Q32

La seule source karstique ayant dévoilé une pollution par des composés organiques est la fontaine Q32 dans le village de Pfetterhouse au nord de la décharge de Bonfol. Les concentrations du PCE et du TCE retrouvés dans ces eaux sont représentées dans le tableau 7.2.

Substance	31.10.2003	07.04.2004	20.10.2004
TCE	1.4	10.1	9.9
PCE	0.5	-	2.4

En octobre 2003, les concentrations sont nettement plus faibles par rapport aux deux autres échantillonnages. Ceci est dû à l'analyse tardive, un mois après l'échantillonnage. Les concentrations de 10 ppb de TCE retrouvées dans l'eau de la fontaine sont assez élevées. Les concentrations de TCE ne sont que 2.5 à 3 fois plus élevées dans le pompage SG19b, où l'origine du panache de contamination dans les cailloutis du Sundgau se situe. Les données du panache de COV dans les cailloutis du Sundgau indiquent également que le TCE et le PCE sont assez rapidement atténués. Les concentrations maximales retrouvées dans le forage SG50 sont 2.6 ppb de PCE et 1.2 ppb de TCE. Le puits SG50 n'est situé qu'à 170 m de SG19b. La fontaine Q32 se trouve, par contre, à 1.6 km de la décharge. Il semble alors peu probable de retrouver une pollution d'une dizaine de  $\mu\text{g/l}$  de TCE dans cette fontaine. Une origine moins éloignée est donc plus plausible. Néanmoins, il est possible qu'une partie du panache dans les cailloutis du Sundgau traverse la série des Vosges pour arriver dans l'aquifère karstique. Une fois arrivé dans le karst, le transport de la pollution serait très rapide.

Pour prouver ou réfuter l'origine de la contamination dans Q32, il faudrait pouvoir déterminer la composition isotopique du TCE, du PCE et des autres COV. Si les  $\delta^{13}\text{C}$  des COV dans la source Q32 était égaux à ceux dans le lixiviat de la DIB, le lien entre la décharge et Q32 serait démontré. Si, par contre, les  $\delta^{13}\text{C}$  dans Q32 était inférieurs à ceux du lixiviat, une autre origine que la DIB serait responsable pour cette contamination. Pour obtenir les données nécessaires dans les eaux faiblement contaminées, il faudrait améliorer les méthodes analytiques par des procédés d'extraction (par exemple «purge & trap»).

## Synthèse

- La fontaine de Pfetterhouse est polluée par des solvants chlorés.
- La décharge industrielle de Bonfol n'est probablement pas l'origine de cette pollution.
- Des techniques d'extraction sont nécessaires pour obtenir les données nécessaires qui permettent de retracer l'origine de la contamination.

## 7.6. Analytique

## 7.6.1. Méthode GC/MS

La figure 7.5 montre la correspondance entre point d'ébullition et temps de rétention. Pour les deux systèmes GC/MS utilisés, il y a une bonne corrélation entre ces deux paramètres, si on ne prend que les substances à point d'ébullition supérieur à 35 °C (la température initiale du four GC). Quelques substances sortent plus rapidement de la colonne de chromatographie que prévu. Il s'agit des substances très polaires ( $\log K_{OW} < 1$ ) qui ne sont que peu adsorbées par la phase stationnaire dans la colonne GC. Pour l'établissement des droites de corrélation, ces composés ont également été écartés.

Les différentes substances adsorbées se désorbent de la phase stationnaire quand le four GC atteint le point d'ébullition du composé. Une fois désorbée, la substance met plus ou moins longtemps à sortir de la colonne de chromatographie en fonction de sa polarité. La figure 7.6 montre la différence entre le temps de rétention et le temps auquel le four arrive au point d'ébullition par rapport au coefficient de partage octanol-eau du composé. Les substances qui ont été écartées pour la corrélation temps de rétention vs. point d'ébullition (figure 7.5) le sont également pour cette comparaison. Une courbe gaussienne, avec la moyenne et l'écart type de  $\log K_{OW}$  comme paramètres, permet de relier les différents points. Ceci montre bien que les substances très polaires sont peu adsorbées par

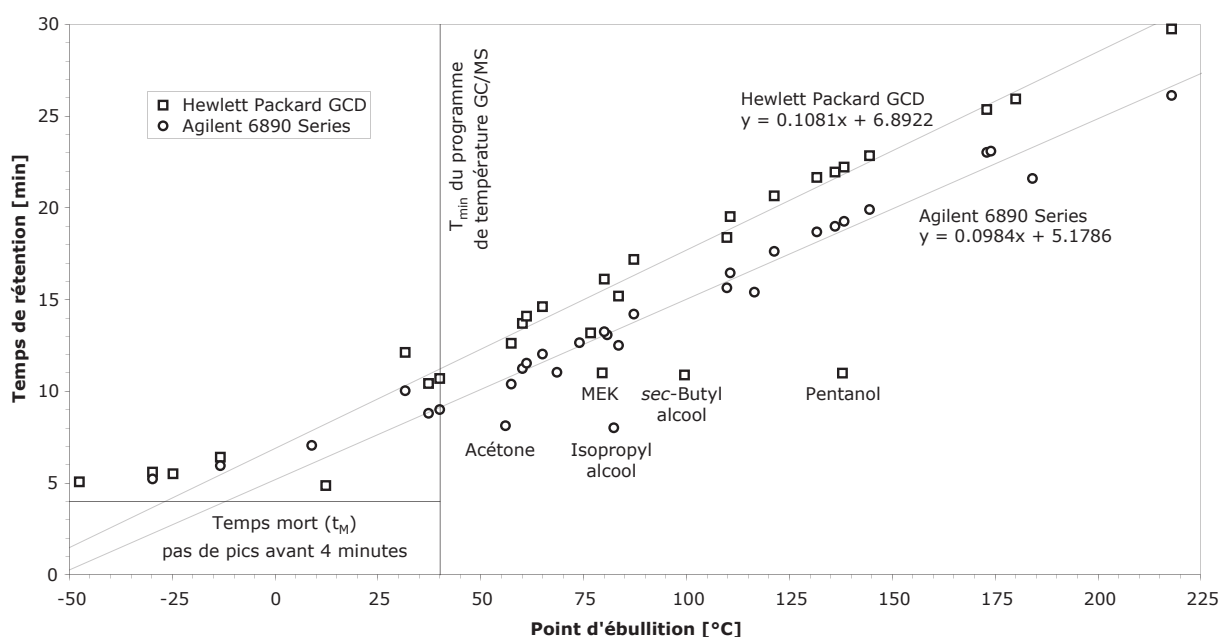


Fig. 7.5: Corrélation entre le temps de rétention d'un composé en GC/MS et son point d'ébullition

la colonne. Les composés plus apolaires sont également peu retenus après leur désorption.

Ce travail de master a démontré les limites de la méthode GC/MS utilisé. Les limites de détection (tableau 6.12) sont relativement élevées par rapport à celles de laboratoire cantonal du Jura qui sont inférieures à 0.1 ppb pour la plupart de COV. Trois possibilités existent pour baisser la limite de détection:

- 1) Une préconcentration par une méthode d'extraction pourrait augmenter la concentration des COV dans le gaz injecté et ainsi permettre la détection de plus faibles concentrations.
- 2) Le détecteur EID du Hewlett Packard GCD s'avérait d'avoir une limite de détection moins élevée que le MSD. Le bon choix de détecteur permettrait de détecter des substances faiblement concentrées dans l'eau.
- 3) Le quadripôle du MSD pourrait être programmé de balayer un spectre de masse moins large. Le choix de seulement quelques masses, qui sont caractéristiques pour les composés organiques volatiles, permettra que chacune de ces masses soit mesurée plus longtemps et ainsi l'intensité mesurée sera plus élevée. La limite de détection pourrait ainsi être abaissée. Ce procédé aurait l'inconvénient que des substances inconnues ne pourraient plus être identifiées.

## Synthèse

- La colonne DB-VRX 60 et le programme du four GC utilisé est adapté à la séparation et à l'analyse des composés organiques volatils.
- La phase stationnaire dans la colonne de chromatographie DB-VRX est polaire et sépare bien les substances avec un  $\log K_{ow}$  autour de 2.3 ( $\pm 0.5$ ).
- Les limites de détection des COV pourraient être abaissées par différentes méthodes (préconcentration, choix/réglage du détecteur).

### 7.6.2. Méthode GC/IRMS

La caractérisation des composés organiques par la détermination de leur composition isotopique est un outil très puissant, s'il est combiné avec d'autres approches. La méthode GC/IRMS utilisée est limitée à cause des concentrations élevées nécessaires pour obtenir un pic dans le spectromètre de masse.

Le seul moyen pour résoudre ce problème est de procéder à une extraction et une préconcentration des composés organiques volatiles. Un système «purge & trap», où les COV sont extraits de l'eau par distillation et ensuite piégés dans un matériel adsorbant, serait une bonne solution pour obtenir des valeurs de  $\delta^{13}C$  des COV à plus faible concentration. Une technique d'extraction nécessite par contre l'utilisation de standards est impérative à cause du fractionnement isotopique créé par la distillation

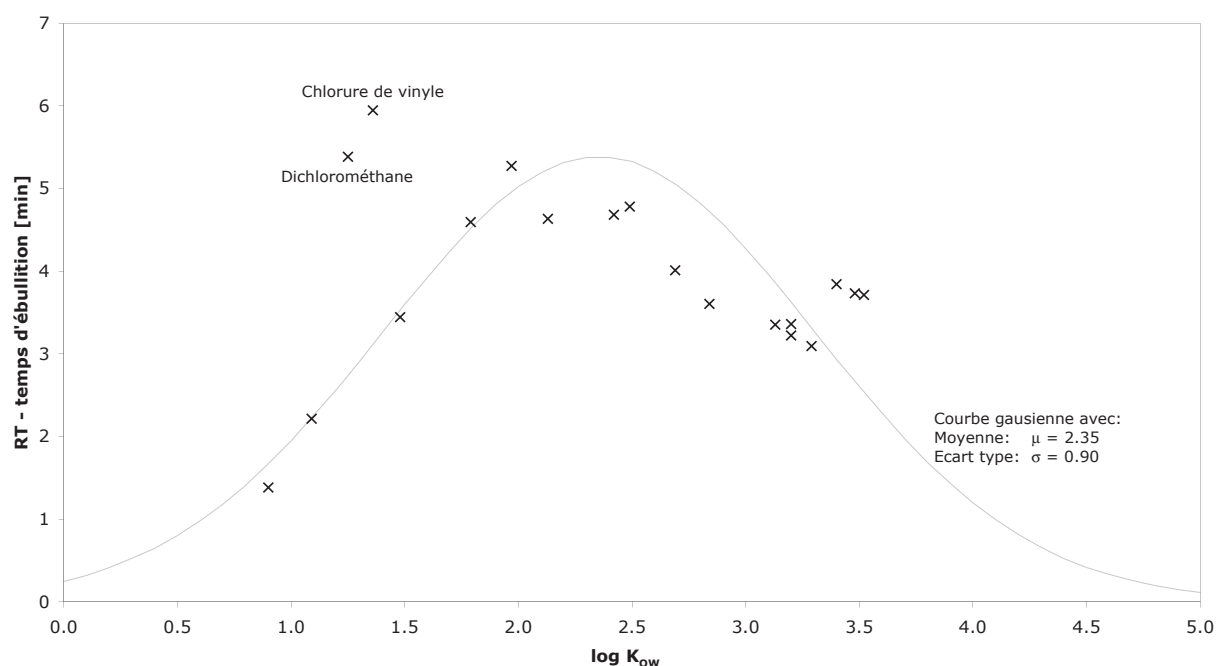


Fig. 7.6: Différence entre temps de rétention et "temps d'ébullition" en fonction du coefficient de partage ( $\log K_{ow}$ ) du composé

### **Synthèse**

- La composition isotopique moléculaire permet de retracer des origines et d'identifier des processus qui modifient l'isotopie d'un composé.
- Pour résoudre le problème de la concentration élevé qui est nécessaire pour obtenir un bon résultat, des méthodes d'extraction sont nécessaires.



## 8. CONCLUSIONS

### 8.1. Conclusions

Cette étude sur la «Contamination des eaux souterraines par des composés organiques volatils dans la décharge industrielle de Bonfol» a abouti à de nombreux résultats et découvertes. Elle a surtout démontrée les énormes possibilités des mesures isotopiques, combinées à d'autres méthodes géochimiques. Les buts de ce travail de master ont en grande partie été atteints:

- 1) Les polluants dans la décharge industrielle de Bonfol ont été qualifiés, quantifiés et caractérisés par des méthodes de chromatographie couplées à la spectrométrie de masse. Des pollutions des argiles de Bonfol, ainsi que de l'aquifère des cailloutis du Sundgau ont été mises en évidence par les mêmes méthodes. La distribution dans l'environnement des composés organiques issus de la DIB a également abouti à de bons résultats avec la délimitation du panache de contamination dans les cailloutis du Sundgau et dans la lentille sableuse des argiles de Bonfol, ainsi que la détection d'une pollution dans la source karstique de Pfetterhouse.
- 2) Les mécanismes de dégradation des COV dans la station d'épuration ont été étudiés en détail à l'aide de différentes techniques analytiques, notamment le DIC et la qualification et caractérisation des polluants par GC/MS respectivement GC/IRMS. D'importantes différences dans la biodégradation des différentes substances ont été remarquées. L'ensemble de toutes les méthodes utilisées (composition isotopique de l'eau et du DIC; méthodes chromatographiques) permet de retracer les différents processus de dégradation et de mélange dans la STEP. Le manque de données sur la composition isotopiques des COV a empêché d'études plus approfondies de la dégradation dans le filtre fin et ainsi que l'application de ces renseignements aux milieux naturels.
- 3) L'identification de l'origine d'une pollution n'a pas été réalisable, car les concentrations des COV dans les eaux souterraines ne sont pas assez élevées pour la détermination des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des COV, ce qui au fond est plutôt bon signe pour la protection de l'environnement.

Les mesures de la composition isotopique de l'eau, effectuées dans le cadre de cette étude, ont permis de comprendre certains processus hydrogéologiques. Les différences dans le temps de résidence des eaux dans un aquifère karstique sont remarquables. Les processus de mélange des eaux dans les cailloutis du Sundgau qui dépendent du niveau de la nappe phréatique sont bien mis en évidence par les différentes méthodes isotopiques utilisées.

Ce travail de master a clairement démontré la puissance d'une approche multidisciplinaire pour une problématique donnée. Les possibilités des méthodes de la géochimie organique et de la géochimie isotopique sont bien mises en évidence et ce travail a prouvé que de précieuses informations peuvent être obtenues par ces techniques. Cependant, il existe encore un fort potentiel d'amélioration, qui est détaillé dans les perspectives ouvertes par cette étude.

## 8.2. Perspectives

Pour pouvoir réaliser tous les buts posés dans ce travail de master, et bien plus encore, il faudrait procéder à des améliorations dans trois domaines différents:

- 1) Méthodes analytiques
- 2) Périodicité des mesures
- 3) Données de référence

### 8.2.1. Méthodes analytiques

Pour améliorer les résultats sur les composés organiques volatiles dans un contexte de contamination des eaux, plusieurs points sont envisageables:

- 1) Perfectionnement de la méthode d'échantillonnage

Il faudrait tester d'une façon systématique l'influence de la technique d'échantillonnage sur les résultats, notamment sur la concentration. Est-ce que le débit du pompage influence la concentration? Quel est le meilleur récipient? Quel bouchon avec quel septum est complètement hermétique? Quel est l'influence d'une préservation des échantillons? Y a-t-il dégradation des COV avant l'analyser?

- 2) Utilisation d'une technique de préconcentration des COV dans échantillons d'eau

Une technique de «purge & trap» permettra de mesurer de plus faibles concentrations. Quel volume d'eau faudrait-il? Quel est le rendement d'une telle distillation?

- 3) Prévention de contaminations analytiques

Le problème de contamination des ustensiles et des instruments a été omniprésent durant ce travail de master. Comment s'assurer que la colonne de chromatographie et la seringue ne sont plus polluées par l'échantillon précédent?

- 4) Emploi d'un détecteur de masses approprié aux faibles concentrations

Il faudrait un détecteur qui est sensible aux faibles intensités de pic. Comment assurer la différenciation entre les pics d'une vraie substance et d'une simple variation du bruit de fond?

- 5) Choix de la gamme de masse dans le détecteur

Une restriction des masses analysées par le détecteur amènerait un gain de sensibilité. Il faudrait trouver un compromis entre la perte d'information à cause du spectre de masse

réduite et l'augmentation de la sensibilité du détecteur? Comment réduire le bruit de fond qui empêche la détection et l'identification des substances?

### 8.2.2. Périodicité des mesures

Un grand problème rencontré dans ce travail de master était la forte variabilité des isotopes stables de l'eau et du carbone inorganique dissout entre les trois dates d'échantillonnage. La question, quelle partie des variations mesurées est due aux différentes saisons et quelle partie est plus ou moins aléatoire, ne peut être résolue qu'avec un échantillonnage plus régulier des eaux de source et des eaux souterraines.

Les données pluviométriques et la composition isotopique de chaque événement de précipitation devraient être à disposition pour pouvoir faire des corrélations avec les variations mesurées dans les eaux souterraines. La corrélation entre le niveau piézométrique, les paramètres physico-chimiques et la composition isotopique de l'eau dans les cailloutis du Sundgau devrait permettre de mieux comprendre des processus de mélange des eaux.

### 8.2.3. Données de référence

Le manque de données de référence spécifiques pour le site de Bonfol, accompagné de difficultés analytiques, a empêché l'étude des mécanismes de dégradation. Des études et essais en laboratoire de la dégradation des composés organiques permettraient de mieux comprendre et de déterminer des facteurs de fractionnement isotopique liés à la dégradation etc.



---

### 8.3. Remerciements

Ce travail de master sur la «Contamination des eaux souterraines par des composés organiques volatils dans la décharge industrielle de Bonfol» n'aurait pas été possible sans l'aide de beaucoup de personnes. Je tiens à remercier:

- le Prof. Torsten Vennemann pour son grand intérêt et enthousiasme pour cette étude, son soutien et son aide tout au long de ces deux années, sa disponibilité pour mener des discussions très constructives et pour m'avoir accepté comme diplômant,
- le Dr. Jorge Spangenberg pour le développement des méthodes analytiques, son aide au laboratoire, ses précieuses informations et ses remarques critiques,
- le Dr. Markus Bill, qui était responsable du canton du Jura pour la décharge industrielle de Bonfol, pour avoir proposé ce sujet de master, pour ses informations et documentations sur la DIB et pour m'avoir permis d'accéder à la décharge,
- Clément Dumas, le surveillant de la décharge industrielle et de la station d'épuration de Bonfol, pour son aide lors des campagnes d'échantillonnage,
- Catheline pour son énorme appui moral tout au long de ce travail et pour ses commentaires et corrections,
- mes parents pour leur intérêt et l'énorme soutien tout au long de ces années d'études et plus particulièrement lors de ce travail,
- ma famille
- Romain pour les corrections du manuscrit
- Alexandra, Caroline, France, Pauline, Samira, Bastien, Jean-Marc, Marc, Mathias, Olivier, Thierry G. et Yannick de ma volée pour ces années d'études inoubliables
- mes amis d'ici et d'ailleurs, mes collègues de bureau et à plein d'autres étudiants et doctorants en géologie et géographie



## 9. BIBLIOGRAPHIE

- Ahad, J.M.E., Sherwood Lollar, B., Edwards, E.A., Slater, G.F. et Sleep, B.E., 2000.** Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: implications for intrinsic bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34 (5): 892-896.
- Barth, J.A.C., Slater, G., Schüth, C., Bill, M., Downey, A., Larkin, M. et Kalin, R.M., 2002.** Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of trichloroethene by *Burkholderia capacia* G4: a tool to map degradation mechanisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (4): 1728-1734.
- bci (Basler Chemische Industrie), 2003a.** Rapport annuel 2002 - Décharge industrielle de Bonfol (DIB), Basler Chemische Industrie (bci), CSD Ingénieurs et Géologues, mireco Umweltbiologie, 167 pp.
- bci, 2003b.** Assainissement définitif de la DIB: Géologie et hydrogéologie - Rapport annexe n°4 du projet d'assainissement, Basler Chemische Industrie (bci), BMG Engineering AG & CSD Ingénieurs et Géologues SA, Basel, 23 pp.
- bci, 2003c.** Assainissement définitif de la DIB: Projet d'assainissement selon l'OSites, Basler Chemische Industrie (bci), BMG Engineering AG & CSD Ingénieurs et Géologues SA, Basel, 135 pp.
- bci, 2004.** [www.bci-info.ch](http://www.bci-info.ch). Basler Chemische Industrie (bci). Date d'accès: 10.12.2004.
- Beneteau, K.M., Aravena, R. et Frape, S.K., 1999.** Isotopic characterization of chlorinated solvents - laboratory and field results. *Organic Geochemistry*, 30: 739-753.
- Bill, M., Schüth, C., Barth, J.A.C. et Kalin, R.M., 2001.** Carbon isotope fractionation during abiotic reductive dehalogenation of trichloroethene (TCE). *Chemosphere*, 44 (5): 1281-1286.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E. et Frape, S.K., 2000.** Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, *cis*-1,2-dichloroethene, and vinyl-chloride: implications for assesment of natural attenuation. *Environmental Science & Technology*, 34 (13): 2768-2772.
- Buser, M. et Wildi, W., 2002.** Décharge Industrielle de Bonfol (DIB): DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids) «Liquides denses en phases non-aqueuses», République et Canton du Jura: Office de l'Eau et de la Protection de la Nature (OEPN), Zürich / Versoix, 28 pp.
- Cal. EPA, 2005.** <http://www.oehha.ca.gov>. OEHHA Home Page. Date d'accès: 11.01.2005.
- CambridgeSoft Corporation, 2004.** <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>. ChemFinder.com Database & Internet Searching. Date d'accès: 23.12.2004.
- Clark, I.D. et Fritz, P., 1997.** *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, 328 pp.
- Confédération suisse, 2000.** Ordonnance sur l'assainissement des sites pollués (Ordonnance sur les sites contaminés, OSites), 814.680, Berne.
- Confédération suisse, 2001.** Loi fédérale sur la protection de l'environnement (LPE), 814.01, Berne.
- Craig, H., 1957.** Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12: 133-149.
- CSD, 2002.** Décharge industrielle de Bonfol (DIB) - Rapport de synthèse hydrogéologique - 2002, CSD Ingénieurs et Géologues SA & Basler Chemische Industrie (bci), Porrentruy, 70 pp.

- Dayan, H., Abrajano, T., Sturchio, N.C. et Winsor, L., 1999.** Carbon isotopic fractionation during reductive dehalogenation of chlorinated ethenes by metallic iron. *Organic Geochemistry*, 30: 755-763.
- Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B. et Feenstra, S., 1997.** Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environmental Science & Technology*, 31 (11): 3193-3197.
- Etcheverry, D., 2002.** Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines - isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, Office fédéral des eaux et de la géologie OFEG, Berne, 71 pp.
- Finnigan MAT, 1998.** H-Device Operating Manual, Issue 1/98. Finnigan MAT GmbH, Bremen, Germany.
- Finnigan MAT, 2000.** Gas Bench II Operating Manual, Issue 9/00. Finnigan MAT ThermoQuest, Bremen, Germany.
- Greenpeace, 2003.** [www.greenpeace.ch/action21/frz\\_dossier.html](http://www.greenpeace.ch/action21/frz_dossier.html). Aktion Bonfol. Date d'accès: 10.12.2004.
- Harrington, R.R., Poulson, S.R., Drever, J.I., Colberg, P.J.S. et Kelly, E.F., 1999.** Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments. *Organic Geochemistry*, 30: 765-775.
- Huang, L., Sturchio, N.C., Abrajano Jr., T.A., Heraty, L.J. et Holt, B.D., 1999.** Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochemistry*, 30: 777-785.
- Hunkeler, D., Aravena, R. et Butler, B.J., 1999.** Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies. *Environmental Science & Technology*, 33 (16): 2733-2738.
- IAEA/WMO, 2004.** <http://isohis.iaea.org>. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Date d'accès: 11/16/2004.
- IPCS, 2004.** <http://www.inchem.org/pages/ehc.html>. Environmental Health Criteria Monographs (EHCs). Date d'accès: 23.12.2004.
- Jura Tourisme, 2004.** [www.juratourisme.ch/f/nature/?add\\_id=68&ctb=basic&fid=31](http://www.juratourisme.ch/f/nature/?add_id=68&ctb=basic&fid=31). Jura Tourisme - Nature. Date d'accès: 10.12.2004.
- Juranet, 2004.** [www.juranet.ch/localites/communes/ajoie/Bonfol.htm](http://www.juranet.ch/localites/communes/ajoie/Bonfol.htm). Juranet - Le site de l'arc jurassien. Date d'accès: 10.12.2004.
- Kelley, C.A., Hammer, B.T. et Coffin, R.B., 1997.** Concentrations and stable isotope values of BTEX in gasoline-contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology*, 31 (9): 2469-2472.
- Laubscher, H., 2001.** Plate interactions at the southern end of the Rhine graben. *Tectonophysics* (343): 1-19.
- Lide, D.R. (Editor), 1995.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc., Boca Raton.
- Liniger, H., 1969.** Atlas géologique de la Suisse, feuille: 1065 Bonfol, carte et notice explicative. Commission géologique suisse, Berne.

- Meusy, J.-P. et Bill, M., 2004.** Décharge industrielle de Bonfol - Projet d'assainissement: Prise de position, République et Canton du Jura - Office des Eaux et de la Protection de la Nature (OEPN), St.-Ursanne, 90 pp.
- MPCA, 2001.** Groundwater sample collection and analysis procedures. Fact Sheet #3.23, Minnesota Pollution Control Agency, 14 pp.
- NIST Mass Spec Data Center, 2003.** "Mass Spectra". In: P.J. Linstrom et W.G. Mallard (Editors), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (MD), USA.
- Nivière, B. et Winter, T., 2000.** Pleistocene northwards fold propagation of the Jura within the southern Upper Rhine Graben: seismotectonic implications. *Global and Planetary Change* (27): 263-288.
- OEPN, 2004.** www.jura.ch/dib. Office des eaux et de la protection de la nature du canton du Jura - OEPN Bonfol. Date d'accès: 02.02.2005.
- OFEFP, 2002.** Impacts sur l'Environnement 2002, OFEFP, 125-133 pp.
- Poulson, S.R. et Drever, J.I., 1999.** Stable isotope (C, Cl and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 33 (20): 3689-3694.
- Rouessac, F. et Rouessac, A., 2000.** Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod, Paris.
- Sander, R., 1999.** Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3), Max-Planck Institute of Chemistry - Air Chemistry Department, Mainz, 107 pp.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. et Imboden, D.M., 1992.** Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 696 pp.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M. et MacKenzie, P., 1999.** Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Organic Geochemistry*, 30: 813-820.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Sleep, B.E., Witt, M., Klecka, G.M., Harkness, M. et Spivack, J., 2001.** Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. *Environmental Science & Technology*, 35 (2): 261-269.
- Shouakar-Stash, O., Frapce, S.K. et Drimmie, R.J., 2003.** Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 211-228.
- Skoog, D.A., West, D.W. et Holler, J.F., 1997.** Chimie analytique. De Boeck & Larcier SA, Paris, Bruxelles, 870 pp.
- Slater, G.F., Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B. et Ahad, J., 1999.** Headspace analysis: a new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environmental Science & Technology*, 33 (1): 190-194.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B.E. et Edwards, E.A., 2001.** Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes implications for field applications. *Environmental Science & Technology*, 35 (5): 901-907.

- Song, D.L., Conrad, M.E., Sorenson, K.S. et Alvarez-Cohen, L., 2002.** Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 36 (10): 2262-2268.
- Spangenberg, J.E., 1998.** Compound-specific  $^{13}\text{C}$  analysis for tracking organic pollutants through the environment, a geochemical and mineralogical approach to environmental protection, Siena, pp. 141-154.
- Spectrum Laboratories Inc., 2003.** <http://www.speclab.com/compound/m524d2.htm>. Spectrum Laboratories: EPA Method 524.2. Date d'accès: 11.01.2005.
- Spötl, C. et Vennemann, T.W., 2003.** Continuous-flow IRMS analysis of carbonate minerals. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17: 1004-1006.
- Sturchio, N.C., Clausen, J.L., Heraty, L.J., Huang, L., Holt, B.D. et Abrajano Jr., T.A., 1998.** Chlorine isotope investigation of natural attenuation of trichloroethene in an aerobic aquifer. *Environmental Science & Technology*, 32 (20): 3037-3042.
- U.S. EPA, 1998.** Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R-98/128, United States Environmental Protection Agency - Office of Research and Development, Washington DC, 248 pp.
- U.S. EPA, 2001.** UCMR (1999) List 1 and List 2: chemical analytical methods and quality control manual. EPA-815-R-01-028, United States Environmental Protection Agency - Office of Water, 102 pp.
- U.S. EPA, 2004.** <http://www.epa.gov/ttn/atw/hapindex.html>. EPA - Air Toxics Website - HAP Notebook Index. Date d'accès: 11.01.2005.
- van Warmerdam, E.M., Frapce, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Flatt, H. et Cherry, J.A., 1995.** Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Applied Geochemistry*, 10: 547-552.
- Ward, J.A.M., Ahad, J.M.E., Lacramp-Couloume, G., Slater, G.F., Edwards, E.A. et Sherwood Lollar, B., 2000.** Hydrogen isotope fractionation during methanogenic degradation of toluene: potential for direct verification of bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34 (21): 4577-4581.