



ETUDE N° 05-0512/1A

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**ÉTUDE METHODOLOGIQUE DE DETECTION
DES PRODUITS ORGANOCHLORES (POC)
SUR SITE POLLUE PAR
METHODES GEOPHYSIQUES ET ANALYSE DE GAZ**

février 2007

J.-Ch. GOURRY- BRGM

Crée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles. Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :

RECORD. Etude méthodologique de détection des produits organochlorés (POC) sur site pollué par méthodes géophysiques et analyse de gaz, 2007, 68 p, n°05-0512/1A

A) Contexte de l'étude

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

Plusieurs équipes de géophysiciens sont impliqués à travers le monde dans des recherches pour la détection des organochlorés dans les sols et dans les eaux car ces produits comptent parmi les plus mobiles et les plus toxiques. Par ailleurs ils sont largement employés et le risque de pollution en est donc accru. Les laboratoires les plus en pointe sur le sujet sont situés aux Etats Unis (MIT, Université du Missouri – Kansas City - et Colorado School of Mines).

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

Les méthodes testées lors de la reconnaissance géophysique préliminaire sont la résistivité électrique, la polarisation provoquée, le potentiel spontané, les diagraphies de conductivité en forage et le magnétisme pour la recherche de fûts métalliques enterrés. Les résultats ont été comparés à des analyses obtenus sur une dizaine de forages réalisés pour cette étude. Les mesures de polarisation provoquées (configuration rectangle) et de potentiel spontané ont donné des résultats difficilement interprétables, compte tenu du faible niveau de signal ou de la forte disparité du niveau de signal. Quant aux mesures de champ magnétique, elles ont été fortement perturbées par la présence d'un bruit d'origine inconnue qui générerait un champ magnétique important.

La résistivité électrique et les diagraphies en forage ont donné des résultats mais ceux-ci montrent une bonne corrélation avec les teneurs en chlorures mesurées dans les résidus et pas avec les teneurs en produits organochlorés. Même si l'on peut supposer que ces chlorures proviennent en partie de la dégradation des produits organochlorés, ils n'indiquent pas forcément la localisation de la source compte tenu de leur plus grande mobilité. Il faudrait donc arriver à différencier le panache des chlorures des zones sources de produits organochlorés.

B) Objectif et plan de l'étude

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

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

- une reconnaissance plus fine, basée sur des mesures de résistivité électrique et de polarisation provoquée, non plus en configuration rectangle mais en panneaux électriques et suivant la méthode de la mise-à-la-masse.
- des analyses de gaz du sol (CO₂, CH₄, molécules ionisables et hydrocarbures) réalisées à l'aide d'ECOPROBE 5 et d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) portable pour compléter les mesures
- 2 forages de contrôle en fin d'étude pour permettre de valider l'interprétation obtenue.

Il s'agit notamment de définir la configuration de mesure électrique et PP la plus favorable pour la détection des organochlorés. Les configurations « rectangle » et « mise à la masse » rapides et peu coûteuses seront confrontées à la configuration « panneau électrique » plus focalisante et où il est possible de reconstruire une coupe géoélectrique verticale du milieu.

Le planning de l'étude est le suivant :

- phase 1 : tests de plusieurs méthodes (géophysique et analyse de gaz) sur un profil recoupant les 2 bassins (pollué et non pollué),
- phase 2 : après le choix des méthodes les plus sensibles, extension du secteur d'étude de 2 à 3 ha. Ces résultats seront comparés aux analyses de 2 nouveaux forages proposés par le BRGM à l'issue de l'interprétation.

C) Exposé des principaux résultats obtenus

Bibliographie

La recherche bibliographique complétée par l'étude RECORD montre que seule 2 méthodes géophysiques sont susceptibles de détecter la présence de produits organochlorés : le potentiel spontané (PS) et la polarisation provoquée (PP). L'analyse de gaz est également une méthode capable de détecter la présence d'organochlorés volatiles, notamment grâce à un détecteur de type PID (photo-ionizer detector).

Analyses de gaz de sol

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

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

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

Méthodes géophysiques

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

Néanmoins, il semble bien que les anomalies PP détectées sur le bassin 4 fortement pollué soient dues uniquement à des fortes concentrations d'organochlorés. La configuration de mesure (gradient, mise à la masse ou tomographie) est assez indifférente car on retrouve les

anomalies de PP aux mêmes endroits. Mais la tomographie apporte des informations sur la profondeur des anomalies, ce qui est impossible à obtenir en gradient et mise à la masse. En contrepartie, ces deux dernières configurations sont nettement moins coûteuses en mise en œuvre que la tomographie. La technique de mesure PP (PP transitoire ou PP spectrale) semble également donner les mêmes résultats. La PP spectrale fournit des mesures plus riches d'informations, mais on ne sait pas encore comment les traiter. Contrairement à nos attentes, la forme des spectres de phase est invariante sur l'ensemble des bassins.

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

Mais la question soulevée par la présence des mâchefers dans la terre végétale couvrant le bassin 3 nous amène à une recommandation fondamentale en géophysique de l'environnement : l'historique du site doit être fournie aussi complète et précise que possible au géophysicien afin qu'il prenne en compte l'ensemble des données pour son choix de méthodes et pour son interprétation. Comme il est difficile au propriétaire d'un site contaminé de penser à tous les problèmes que son site peut occasionner sur les mesures géophysiques, *le géophysicien doit préparer un questionnaire type le plus exhaustif possible que le propriétaire devra remplir en présence du géophysicien.*

D) Analyse et commentaire de ces résultats

Ce projet a pu montrer que les analyses de gaz de sol avec l'Ecoprobe et que techniques géophysiques (polarisation provoquée) ont permis de détecter des pollutions par produits organochlorés sur des secteurs présentant de fortes concentrations en DCE, TCE et PCE. Mais il est encore trop ambitieux de conclure sur la qualité des différents outils testés car le site pilote où les mesures ont été faites est mal connu en dépit des forages et analyses.

Même sur un site présentant une pollution massive et relativement homogène comme c'est le cas dans notre étude, les conditions locales sont tellement variables (perméabilité, tortuosité, teneur en eau ...) pour que la maille de mesure ne dépasse pas 5 m. Actuellement, on ne sait pas relier l'analyse de gaz en surface à des concentrations des divers organochlorés dans le milieu. La modélisation doit tenir compte de la perméabilité aux gaz du milieu, la teneur en eau, la température de sol, la température d'ébullition des organochlorés, et probablement de quantités d'autres paramètres auquel on n'a pas accès en l'état.

Les mesures géophysiques réalisées dans le cadre des 3 opérations de terrain ne permettent pas d'élaborer un guide méthodologique car on ne peut pas conclure sur la fiabilité des méthodes qui ont été testées pour la détection des organochlorés. Les méthodes géophysiques apportent plus de questions que de réponses au problème de la détection des POC. Dans le bassin 4 (le plus pollué), on détecte des effets PP qui sont situés à proximité de forages où on a analysé de fortes concentrations en POC. Mais les forages de contrôle sont encore trop dispersés pour affirmer que les zones anomaliques PP correspondent bien à des fortes concentrations d'organochlorés. Le seul moyen de lever le doute serait de réaliser des forages suivant une grille de 20 x 20 m sur un secteur où une anomalie PP a été enregistrée.

La présence des cendres d'incinération et de mâchefers mélangés à la terre végétale était connue du propriétaire du site, mais était inconnue de l'équipe de géophysique au début du projet. Ce problème nous amène au constat suivant : comme la géophysique n'est pas

univoque car plusieurs causes peut amener le même effet, la connaissance de l'historique d'un site pollué est fondamentale pour le géophysicien de l'environnement. Si des pollutions d'origines différentes (par exemple organochlorés et métaux) sont présentes sur un site, ceci n'interdit pas pour autant d'utiliser les méthodes géophysiques, mais le géophysicien devra garder cette connaissance de l'historique en tête pour son interprétation. Aussi, devant le nombre d'erreurs d'interprétation de géophysique environnementale dues à une méconnaissance du site d'étude, il est nécessaire de constituer un questionnaire sur l'historique d'un site spécifiquement adapté au problème géophysique.

Cette étude a apporté de nouvelles données à une question qui est encore loin d'être tranchée. Comme l'étude bibliographique l'a démontré, la détection des organochlorés par géophysique et analyse de gaz est encore dans une phase de recherche fondamentale et peu d'études ont été publiées. Aussi il est possible que nos concepts de base soient erronés. Notre interprétation sera peut être entièrement revu à la suite de nouvelles études. Ce sujet de recherche n'est donc pas clos.

A) Context of study

At the moment, there are no techniques of global characterization (2D or 3D) allowing to detect and to localize sources of contaminants such as organic products and in particular chlorinated products.

Several teams of geophysicists are worldwide involved in researches for the detection of chlorinated products in soils and water because these products are among the most mobile and the most toxic. Besides they are widely used and the risk of pollution is thus increased. The sharpest laboratories on the subject are situated in United States (MIT, University of the Missouri - Kansas City - and Colorado School of Mines).

BRGM having already carried out researches on the application of geophysical methods for the detection of coal tars, it was asked to study the possibility of applying these methods to the detection of chlorinated products. The experimental site proposed for this study is constituted by ancient settling basins in which chlorinated were poured (hexachlorobutadien, hexachlorobenzene, tetrachloroethene, ...). This site has the advantage to present important contrasts of chlorinated compounds concentration, favourable situation to test geophysical methods.

The methods tested during the preliminary geophysical works are the electrical resistivity, induced polarization, self-potential, conductivity logging and magnetism for the detection for buried metal drums. The results were compared with analyses obtained on a dozen drillings realized for this study. Induced polarization (gradient configuration) and of self-potential were difficult to interpret, considering the weak level of signal or the strong variation of signal strength. Magnetic field measurements were strongly perturbed by a noise of unknown origin.

Electrical resistivity and loggings gave interesting results but these show a good correlation with chloride concentration, not with chlorinated compounds. Even if we can suppose that these chlorides result partially from the degradation of chlorinated products, they do not indicate necessarily the localization of the source considering their highest mobility. It would thus be necessary to discriminate chloride plume from chlorinated products zones.

B) Objectives and study planning

Further to these works, RECORD network suggested to BRGM pursuing the research by testing new methods and/or by applying new configurations of geophysical techniques.

The results of the preliminary study lead to propose the following tasks:

- A finer survey based on electrical resistivity and induced polarization (IP) measurements, not in gradient configuration but using tomography and mise-a-la-masse configuration.
- Soil gas analyses (CO₂, CH₄, ionisables molecules and hydrocarbons) carried out with the ECOPROBE 5 tool and a portable gas phase chromatograph (GPC)
- 2 control drillings the end of study to validate the interpretation.

One of the most important questions is to identify the most favourable configuration for electrical resistivity and IP measurements for the detection of chlorinated products. The fast and cost effective gradient and mise-a-la-masse configurations will be compared to the more focusing electrical tomography configuration where it is possible to reconstruct a vertical geoelectrical cross section.

Study schedule is as followed:

- phase 1: tests of several methods (geophysics and soil gas analysis) on a profile crossing 2 basins (polluted and not polluted),
- phase 2: after the choice of the most sensitive methods, the extension of the study area from 2 to 3 ha. These results will be compared with the analyses of 2 new drillings proposed by BRGM

C) Main results

Bibliography

The bibliographical research completed by the RECORD study shows that only 2 geophysical methods are available to detect the presence of chlorinated products: the self-potential (SP) and the induced polarization (IP). Soil gas analysis is also a method capable of detect chlorinated volatiles, e.g. using a PID (photo-ionizer detector).

Soil gas analysis

Ecoprobe gas analyses are repeatable and PID sensor measurement is very close to the analysis obtained with a GPC analyzer. The limit of detection is around 0.1 ppm. But it is necessary to take some measurement precautions on field:

- Ground temperature must be high enough (unknown threshold). It is not recommended to sample when ground is frozen.
- Weak ground moisture content (unknown threshold). It is not recommended to analyze after strong rains.

Measurement grid spacing must be superior to 1 m and lower in 5 m if we want to interpolate points. Indeed, there is no correlation between measurements situated 5 m around a central point. The depth of the hole where is carried out gas sampling must be superior to 30 cm. 50 cm seems a good compromise.

Geophysics

Induced polarization tested several times on the experimental site with different measurement configurations revealed comparable results for each survey. IP anomalies are recorded in the same zones. But considering the weak density of drilling, we do not really know if there is coincidence between IP and chlorinated products content. Moreover basin 3 which is less polluted shows the highest IP anomaly. The explanation was found at the end of project: surface backfill and vegetal soil is mixed with clinkers which present a strong IP and magnetic effect.

Nevertheless, it seems that the IP anomalies found in the strongly polluted basin 4 is only due to high chlorinated products concentrations. Measurement configuration (gradient, mise-a-la-masse or tomography) is rather indifferent because we find IP anomalies at the same places. But tomography gives information about the depth of the anomalies, what is impossible to obtain in gradient or mise-a-la-masse configurations. However, these last two configurations are more cost effective than tomography. IP technique (transient IP or spectral IP) also seems to give the same results. Contrary to our expectations, IP phase spectrum shape is invariant.

As geophysical measurements are relatively integrating, measurement spacing can be wider than in gas analysis. A grid spacing of 10 x 10 m in gradient or mise-a-la-masse

configuration seems satisfying. IP tomography profiles must be spaced out by no more than 20 m because the pollution on the experimental site is relatively heterogeneous.

But the question raised by the presence of clinkers in the backfill soil covering basins leads to a fundamental recommendation in environmental geophysics: the site history must be known as complete and precise as possible to the geophysicist in order to choose the accurate methods. As contaminated site owner cannot be aware of geophysics, geophysicist has to prepare a typical questionnaire that the owner will have to fill with the geophysicist.

D) Analysis and discussion

This project showed that soil gas analyses with the Ecoprobe and geophysical techniques (induced polarization) were able to detect pollutions by chlorinated products situated on areas with strong concentrations in DCE, TCE and PCE. But it is still too ambitious to end on the efficiency of tested tools because the test site is badly known in spite of drillings and analyses. Even on a site with a massive pollution, local conditions (permeability, tortuosity, moisture content) are so variable so that the grid spacing does not exceed 5 m. At present, we do not know how to connect the soil gas analysis with concentrations of the chlorinated products in the medium. Modelling must take into account a huge number of parameters: gas permeability, the moisture content, soil temperature, chlorinated products boiling point ...

The geophysical measurements carried out in the framework of 3 field surveys do not allow elaborating a methodological guide because we cannot end on the reliability of the methods for the detection of chlorinated products. Geophysical methods bring more questions than answers to the problem of chlorinated products detection. In basin 4 (the most polluted), we found IP effects which are situated near drillings with strong chlorinated compounds concentrations. But drillings are still too much scattered to assert that IP anomalous zones correspond to strong chlorinated products concentrations zones. A solution would be to drill on a 20 x 20 m grid where IP anomalies were recorded.

The presence of flying ashes and clinkers mixed in backfill soils was known by the owner of the site, but was unknown by geophysicists team at the beginning of the project. As geophysics is not unambiguous because several causes can bring the same effect, the knowledge of the history of a polluted site is fundamental for the environmental geophysicist. So, face to a huge number of errors of interpretation in environmental geophysics due to a misunderstanding of the site, it is necessary to prepare a questionnaire on the history of a site specific to geophysics problem.

The project brought new data given to a question which is still far from being solved. Bibliographical study showed that chlorinated products detection by geophysics and gas analysis is still in a phase of basic research and few studies were published. It is also possible that our basic concepts are erroneous. Our interpretation could be completely revised after future works. This research subject is thus not closed.