GISFI

MONIC

# AP GESIPOL ADEME – 2018-2022

# MONItoring des gaz et des Contaminants organiques de sites pollués en cours de remédiation

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

ADEME

Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

cnrs

GeoRessources

LIEC

Géosciences pour une Terre durable brgm

ELEMENTERRE

# Diagnostic et/ou suivi des traitements réalisés *in situ*

- Par mesures directes localisées avec des outils de mesures globales (ex. PID)
  **Ne permet pas :**
  **=> D'obtenir des informations sur la nature précise des composés organiques**
  **=> D'identifier l'éventuelle production de sous-produits en contexte de traitements**

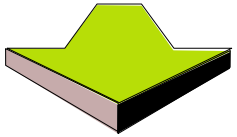
- Par prélèvements d'échantillons (gaz, eaux et sols) envoyés dans des laboratoires d'analyse accrédités pour réaliser des dosages de produits préalablement sélectionnés.
  **=> Décalage temporel entre le prélèvement et l'obtention des résultats (de 48h à 4/5 jours)**
  **=> Modifications possibles de composés (pertes sélectives, transformations)**

# Projet MONIC - Objectif

**MONI**toring des gaz et des **C**ontaminants organiques de sites pollués en cours de remédiation

## Coupler des outils d'analyse sur le terrain pour permettre de :

- Développer des outils de diagnostics
- Evaluer l'efficacité de traitements de remédiation en cours de réalisation et d'agir en conséquence pour les optimiser
- Evaluer les émissions de gaz au niveau du site lors de la mise en œuvre de la dépollution (notamment GES).



Les outils proposés présentent une complémentarité dans

- les technologies déployées (analyses moléculaires et spectroscopiques)
- l'échelle de mesure proposée (site ou ponctuel)
- les matrices analysées (gaz, eaux et sol).

# Projet MONIC - Outils

**MONI**toring des gaz et des **C**ontaminants organiques de sites pollués en cours de remédiation

## Analyses spectroscopiques

**IR télédétection des gaz**

**IR-Absorption/Transmission**

*Raman Bravo*

*Raman RaPort*

**Spectroscopie Raman**

## Analyses moléculaires

**GC-MS- Torion® T-9 (Perkin Elmer)**

***µGC Terrain - µGC490 (Agilent)***

GISFI tech PROGEPI

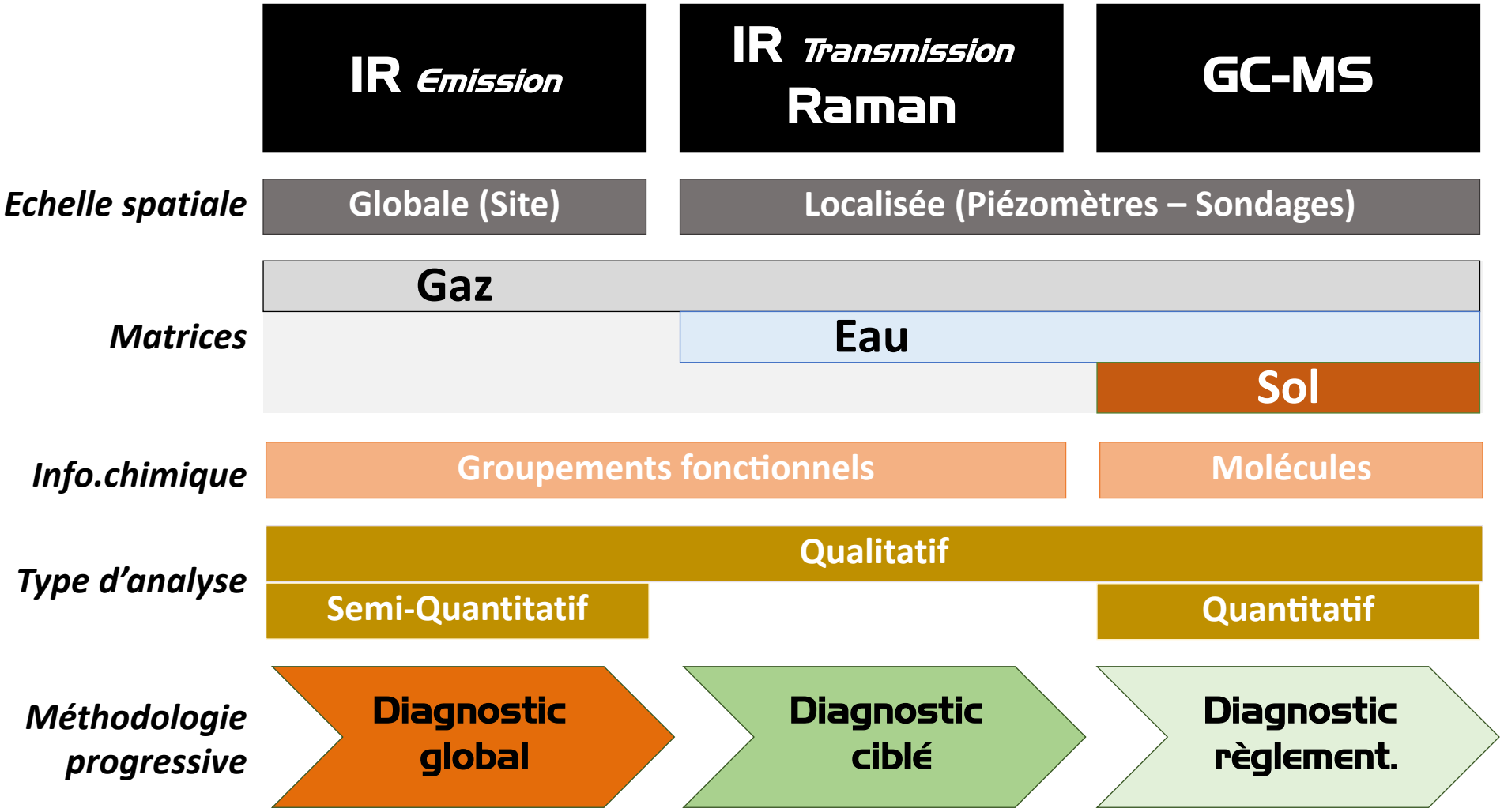
**Pacte Lorraine**

\+

*PID, GA5000,*
*CATGAZ et BREGUER*

# Projet MONIC – Complémentarité
## Vision initiale

**MONI**toring des gaz et des **C**ontaminants organiques de sites pollués en cours de remédiation



# Projet MONIC - Méthodologie

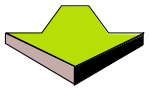
**MONI**toring des gaz et des **C**ontaminants organiques de sites pollués en cours de remédiation

## Phase 1 - *Travaux de mise au point à l'échelle du laboratoire (milieu contrôlé)*

Etudier la réponse des dispositifs de terrain pour les produits ciblés (polluants organiques volatils et semi-volatils de différentes natures : hydrocarbures pétroliers, BTEX, solvants chlorés).

## Phase 2 - *Développer une méthodologie de diagnostic/monitoring*

Déploiement sur plusieurs sites -> Equipements de mesure de terrain opérationnels et complémentaires



## Phase 3- Proposer une *prestation « clef en main »*

Interface recherche-entreprise (UL-PROPULs). Prestation couplant mesures GC-MS, infrarouge et Raman avec des équipements transportables

PROPULS'
Catalyseur de projets

# Projet MONIC – Applications terrain

## Site A – *Matrice ciblée : Gaz*

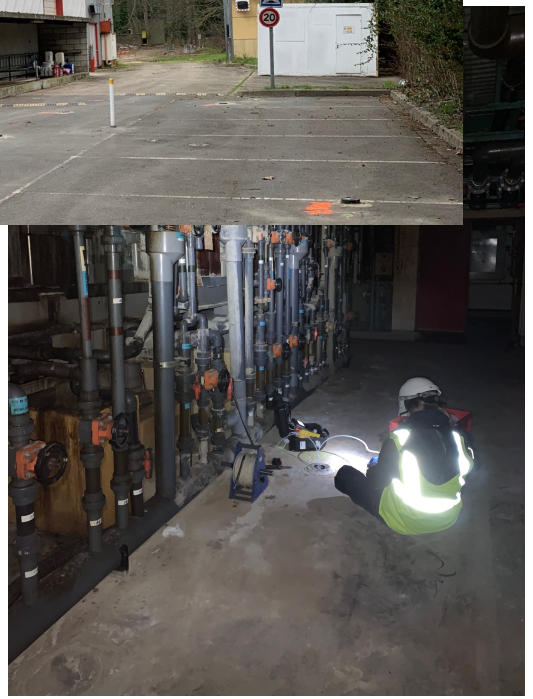
***Chantier de traitement par Venting***

## Sita B – *Matrices ciblées (gaz, eau, sols, LNAPL)*

***Diagnostic sur site***

## Sita C - *Matrices ciblées (gaz, eau)*

***Diagnostic sur site***



# Monitoring in-situ des gaz de sites pollués : du sol à l'atmosphère

Philippe de DONATO , Odile BARRES , Marie-Camille CAUMON, Cyrielle BONNE, Wilfried AHOULOU, Véronique CROZE, Fabien DOMPTAIL, Noële ENJELVIN, Benjamin GIRARDEAU, Catherine LORGEOUX, Clément ZORNIG & Pierre FAURE

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

cnrs

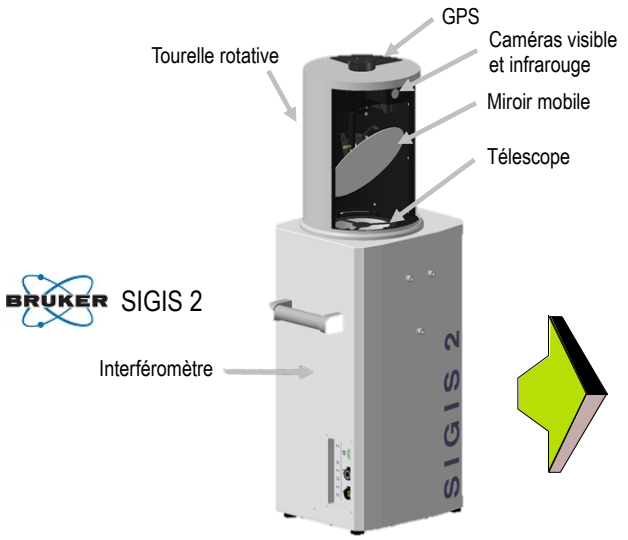
geoRessources

LIEC

Géosciences pour une Terre durable
brgm

ELEMENTERRE

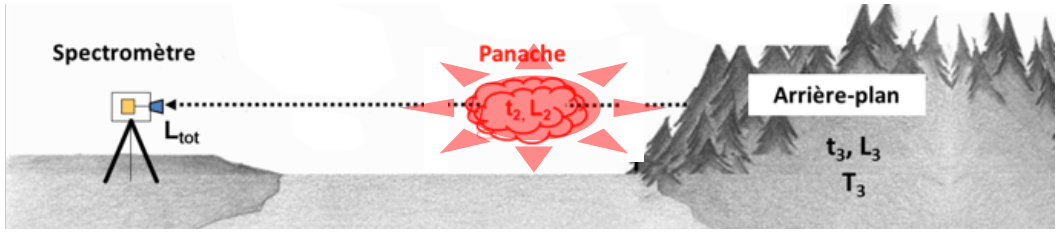
# ATMOSPHERE : Télédétection par scanner infrarouge, une analyse spatiale!




*Un scanner infrarouge*

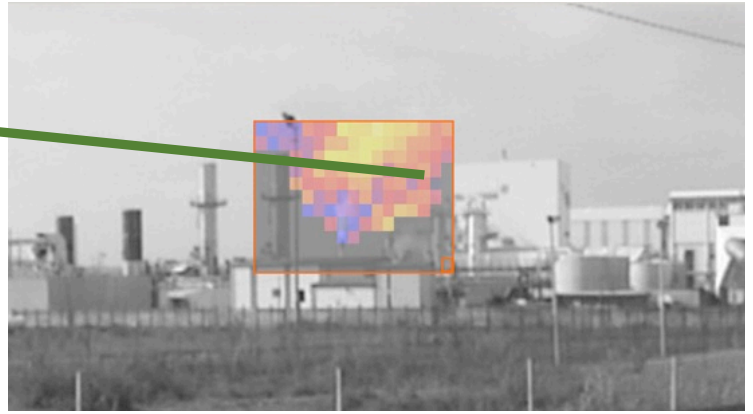
*Une station mobile*

*Mesure en mode passif : Pas de source infrarouge, le télescope capte l'émission infrarouge du gaz*



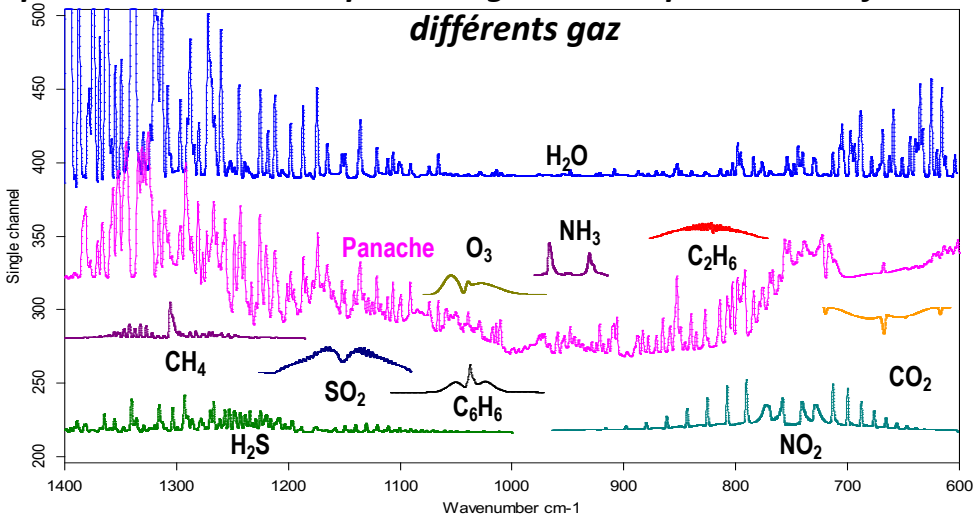

*Délimitation de la zone à analyser*

*Plan 2D de probabilité de présence du gaz (ici $NH_3$)*



*Analyse pixel/pixel*

*Spectre d'émission du panache gazeux et spectres de référence de différents gaz*



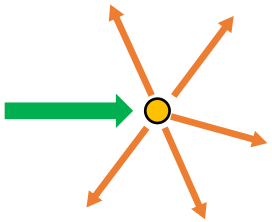
# SOL : Monitoring combiné RAMAN et INFRAROUGE de terrain, une cartographie ponctuelle interpolée

Prélèvement et analyse IR-Transmission Bruker Alpha

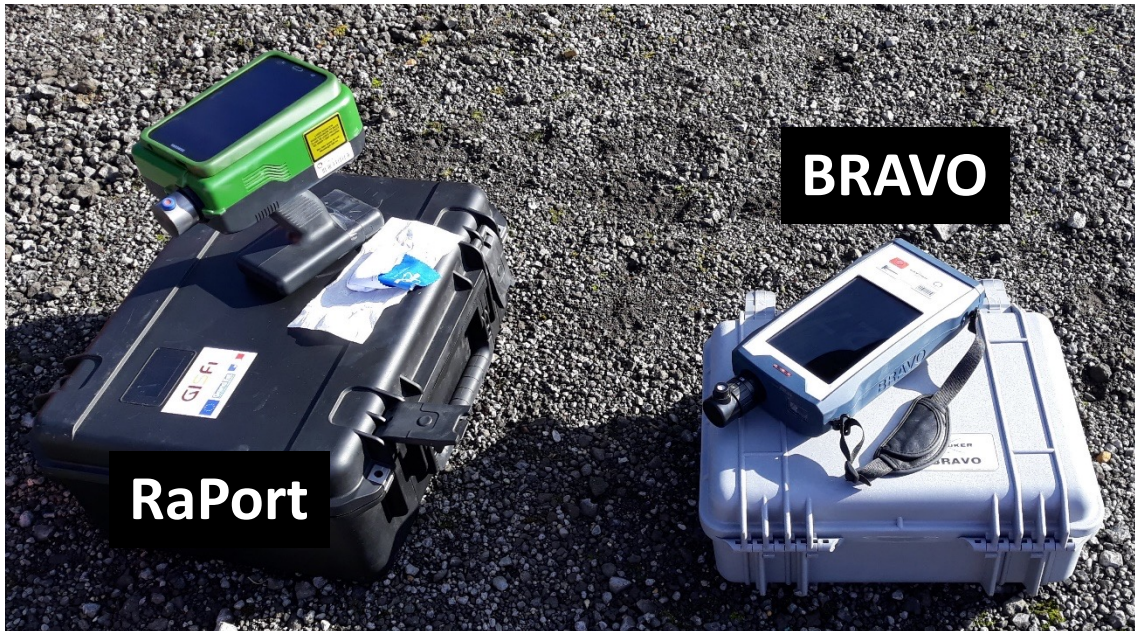
Exemple d'échantillonnage de gaz du sol: perçage, aspiration et prélèvement en sac Tedlar

Prélèvement et analyse RAMAN simultanée

# Les spectromètres Raman de terrain



- **Principe : diffusion inélastique de la lumière**
  - Excitation par un laser
  - Analyse de la lumière diffusée par le spectromètre (réseau dispersif + capteur CCD)
- **Mesures des énergies de vibrations des molécules ou groupements moléculaires:**
  - Nature des liaisons chimiques, structure
- **Avantages :**
  - Non destructif
  - Rapide (min.)
  - Semi-quantitatif
  - Matrices solide, liquide, gazeuse
- **Inconvénients:**
  - Fluorescence (organiques) -> laser rouge/IR
  - Interprétation du signal
  - Faible intensité du signal

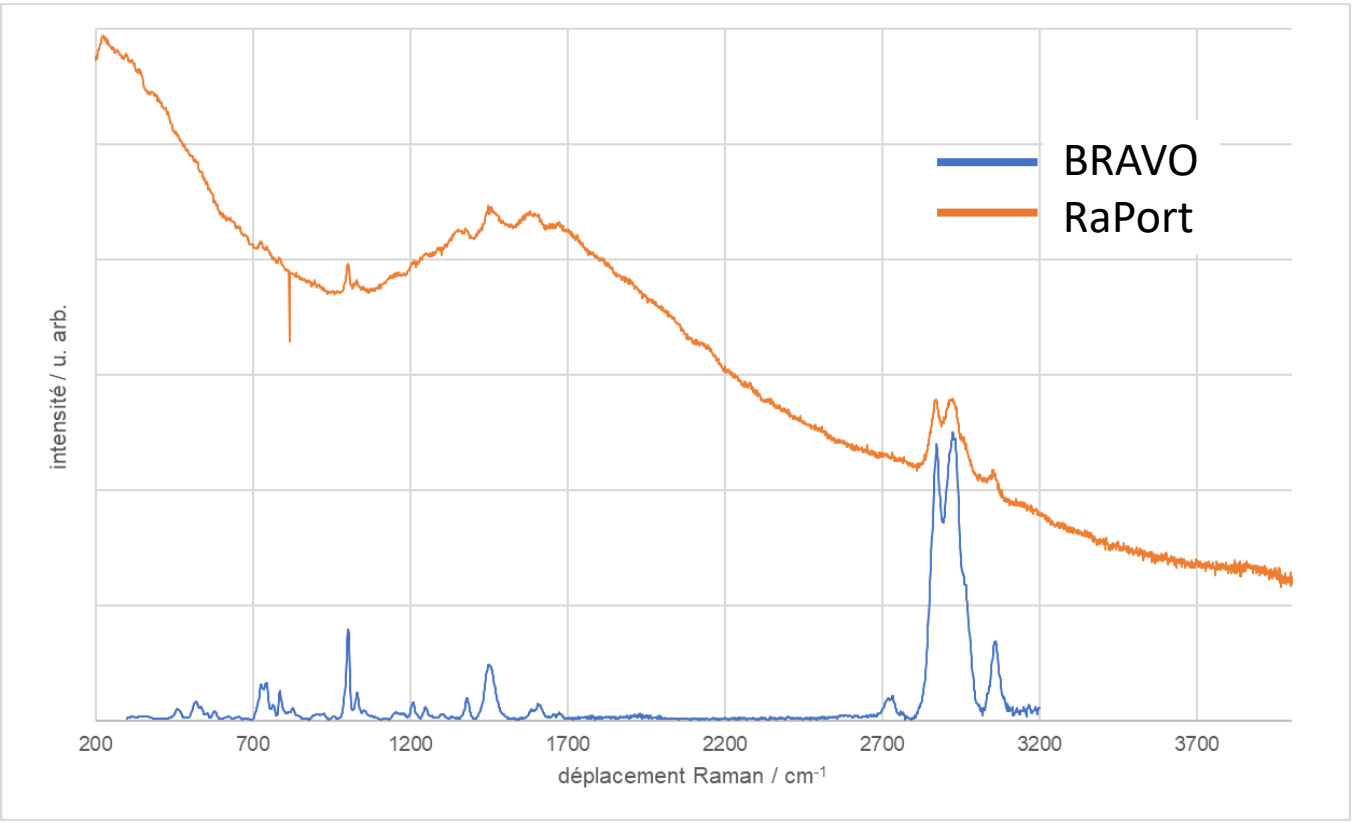



**RaPort (EnSpectr)**
Laser vert (532 nm)
Modes Auto/manuel
Fluorescence

**BRAVO (Bruker)**
Lasers 700-1100 nm
SSE® : rejet de fluorescence
Auto uniquement

# Spectromètres Raman

Cas d'un Essence SP98



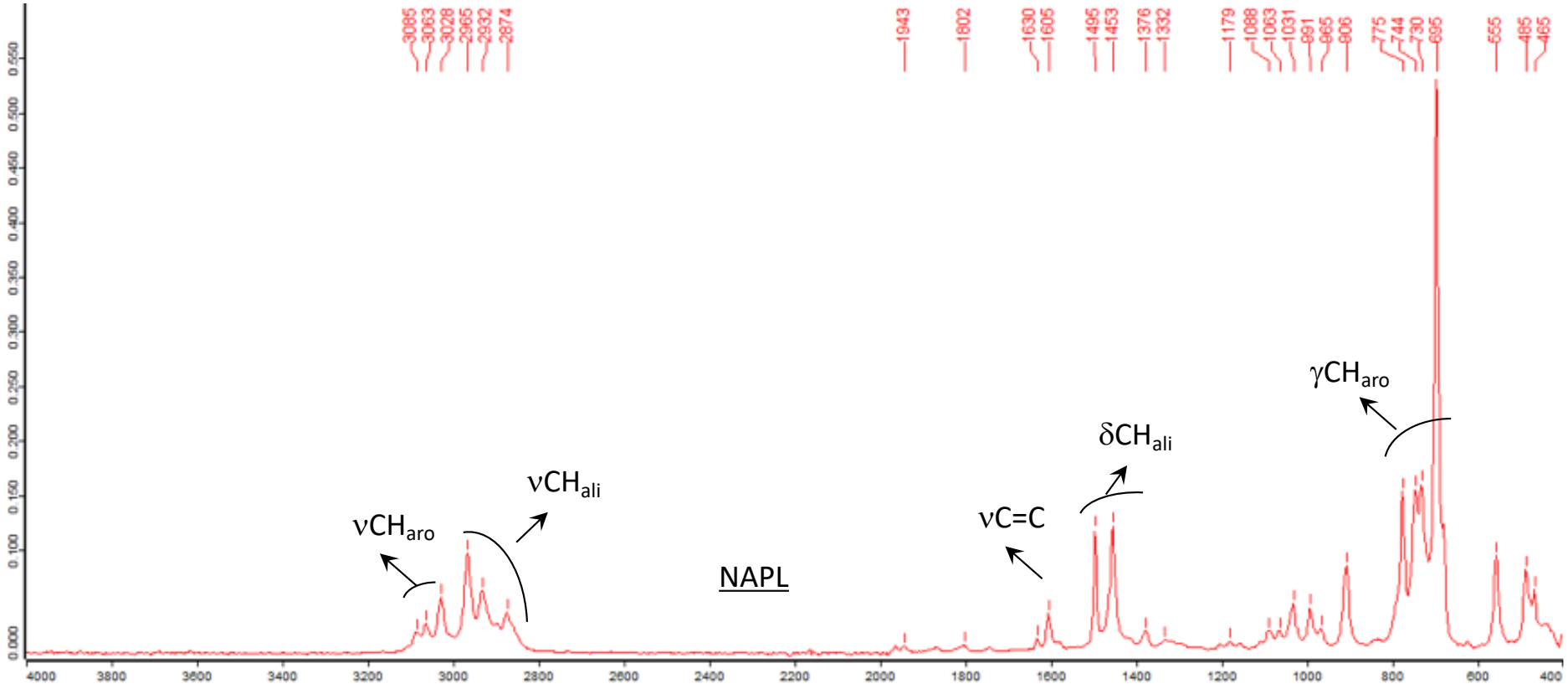

**RaPort** – Forte fluorescence (forte ligne de base)
-> difficilement exploitable

**BRAVO** – Bon signal
-> traitement par système SSE™

Produits purs de hauts poids moléculaires (pétroles) et riches en composés aromatiques (DNAPL)
*-> Pas analysables : opacité et forte fluorescence induite par les structures aromatiques.*
Carburants (SP98 et Gasoil) et produits dominés par les structures aliphatiques (condensat, huile)
*-> Bons résultats*

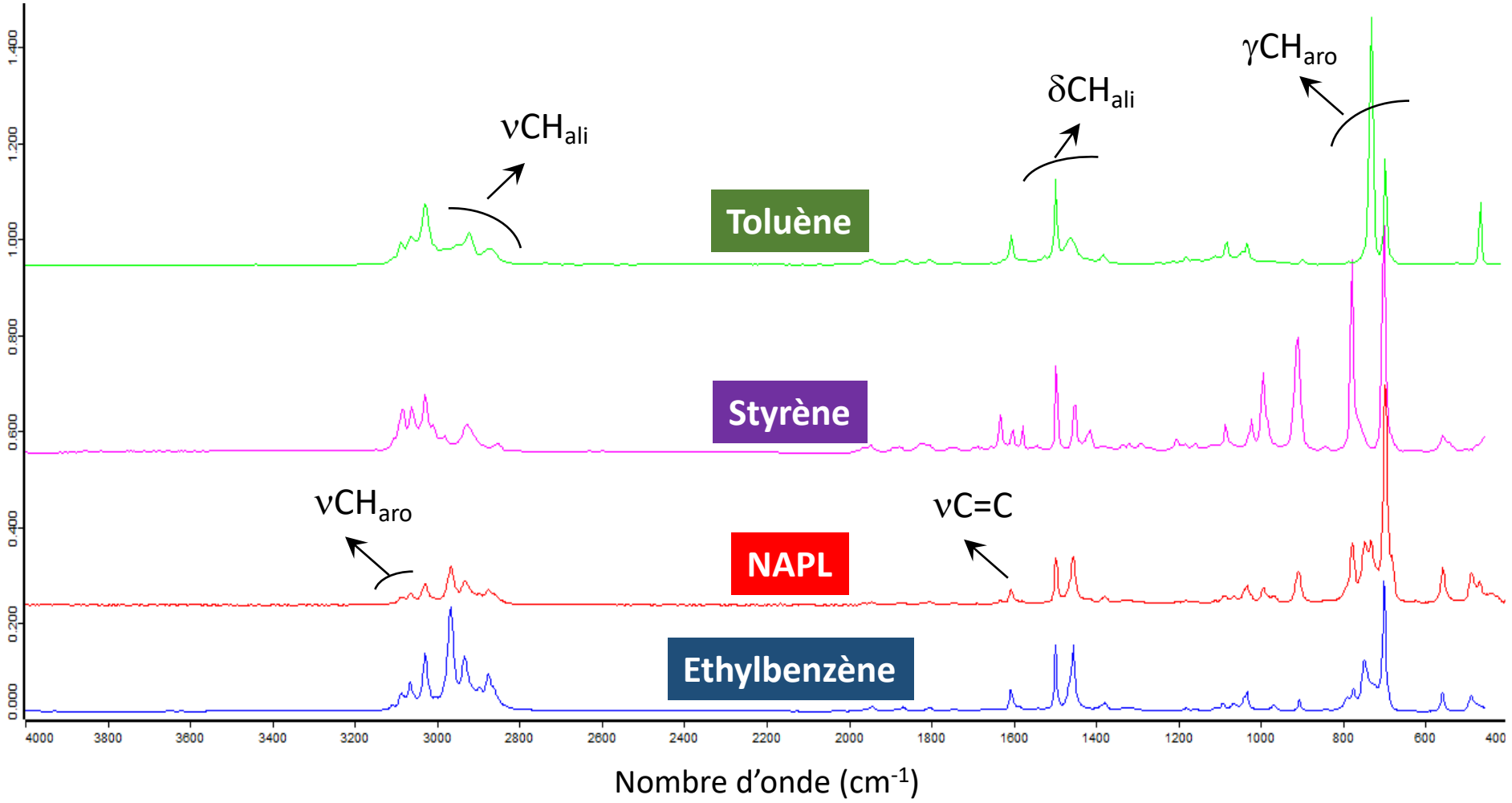
# IRTF réflexion totale atténuée

Cas d'un NAPL



# IRTF réflexion totale atténuée

Cas d'un NAPL



# MONIC - ANALYSE SITE POLLUE A : PARTIE SOL

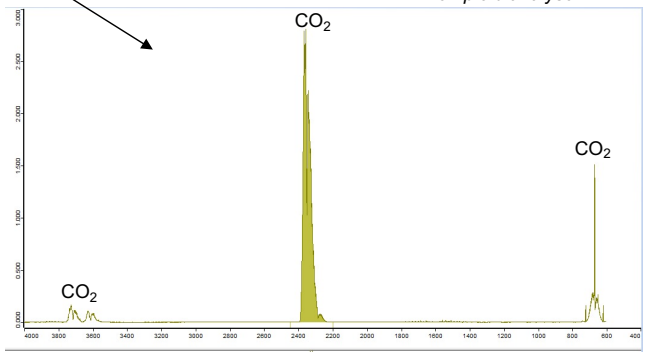
## Mesures IR sur piézair
## (Analyse infrarouge sur prélèvement gaz à -1m)

*Conditions atmosphériques ($CO_2$, Temp., Humidité): 448 ppm, 27 ° C, 37%)*

**Mesure côté PG26 (petit tube): 33 722 ppm $CO_2$**

**Mesure côté PG26 (grand tube): 73 577 ppm $CO_2$**

*Exemple d'analyse FTIR*




**PZ1: 0 ppm $CO_2$**

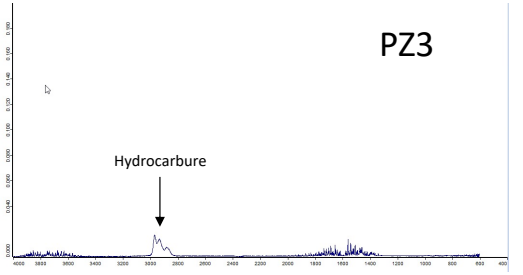
**PZ11 (parc à fûts): 16 000 ppm $CO_2$**
**1 990 ppm $CH_4$**

**PZ12: 5 215 ppm $CO_2$**

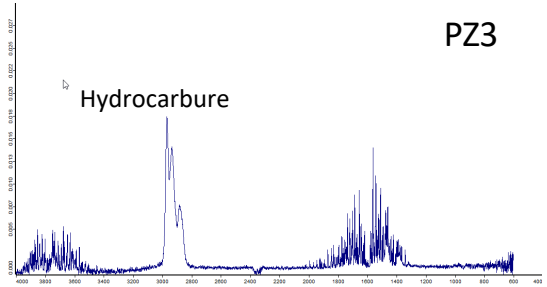
**PZ14: 2 714 ppm $CO_2$**

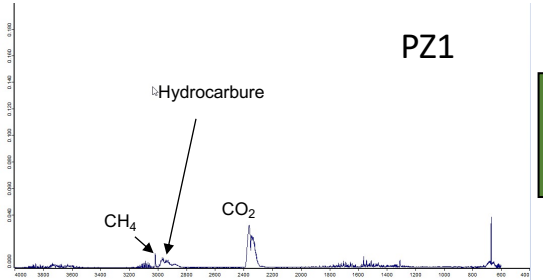
**PZ15: 31 200 ppm $CO_2$**

**variété de profils**

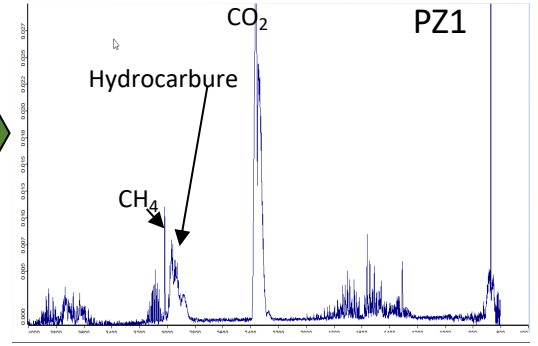



**zoom**



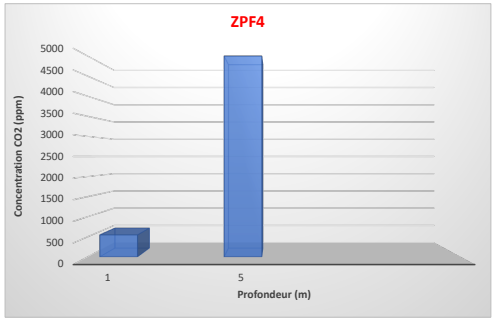

**zoom**

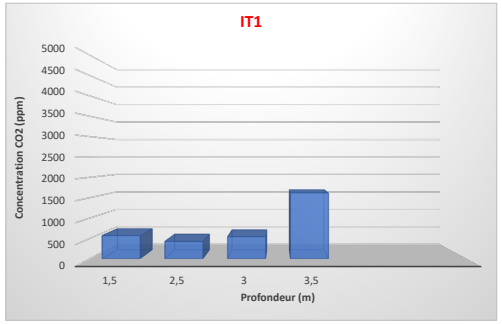



## Profil de concentration dans le sol ($CO_2$)

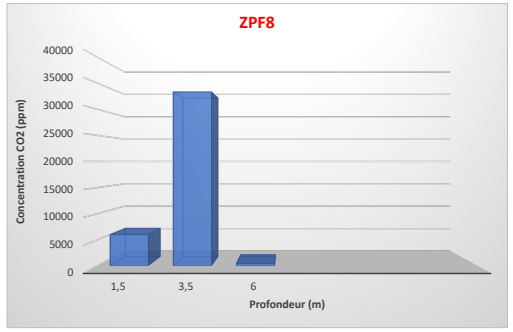
(Prélèvements carottes placées dans sac Tedlar et analyse IRTF de la phase gaz après malaxage)

*Conditions atmosphériques ($CO_2$, Temp., Humidité): 398 ppm, 21 ° C, 74%)*




*Conditions atmosphériques ($CO_2$, Temp., Humidité): 403 ppm, 19,5 ° C, 85%)*




**Variété de polluants gazeux du site A**

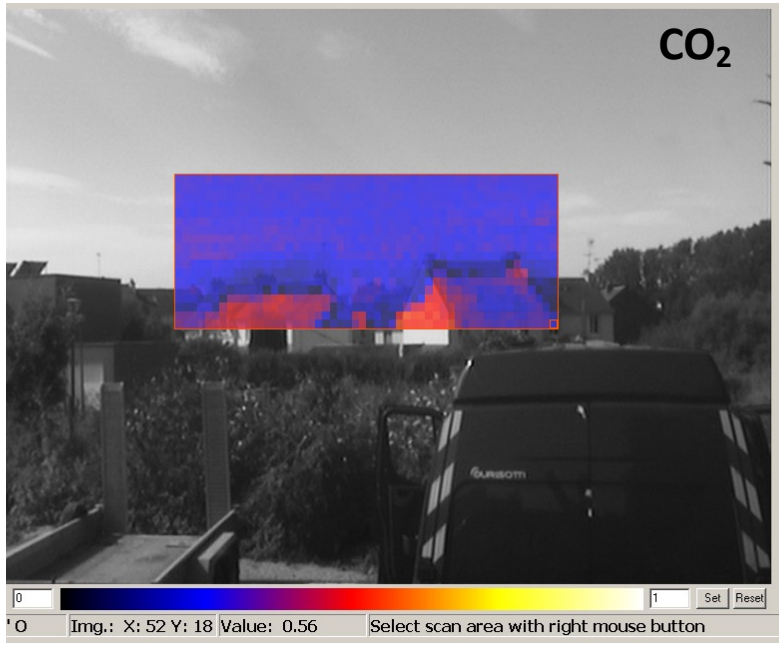
**Variété dans les mélanges gazeux**

**Variété dans les concentrations des différents gaz**

# MONIC - ANALYSE SITE POLUE A: PARTIE ATMOSPHERE

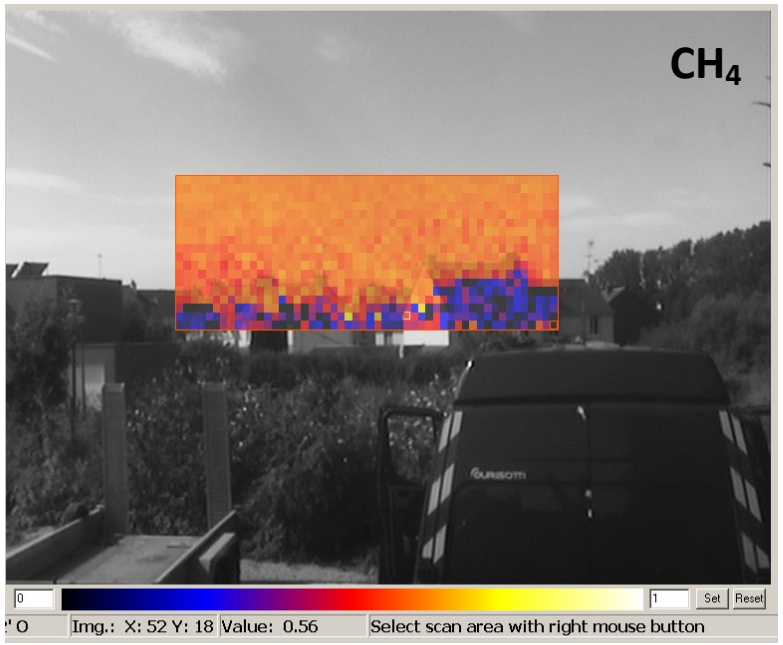
*Conditions atmosphériques*

*$CO_2$ : 409 ppm*
*Température: 29°C*
*Humidité relative : 46%*




***Plan 2D de probabilité de présence de $CO_2$ (Mesure le 07/09/2021)***

***Localisation du $CO_2$ essentiellement au niveau atmosphérique. Pas d'émission plus importante que le fond atmosphérique (409 ppm)***




***Plan 2D de probabilité de présence de $CH_4$ (Mesure le 07/09/2021)***
***Localisation du $CH_4$ essentiellement au niveau des habitations. Pas d'émission diffuse au niveau du site***

**Malgré la présence de polluants gazeux dans le sol, aucune émission associée n'est observable à l'aplomb du site A**

# MONIC - ANALYSE SITE POLUE B : PARTIE SOL

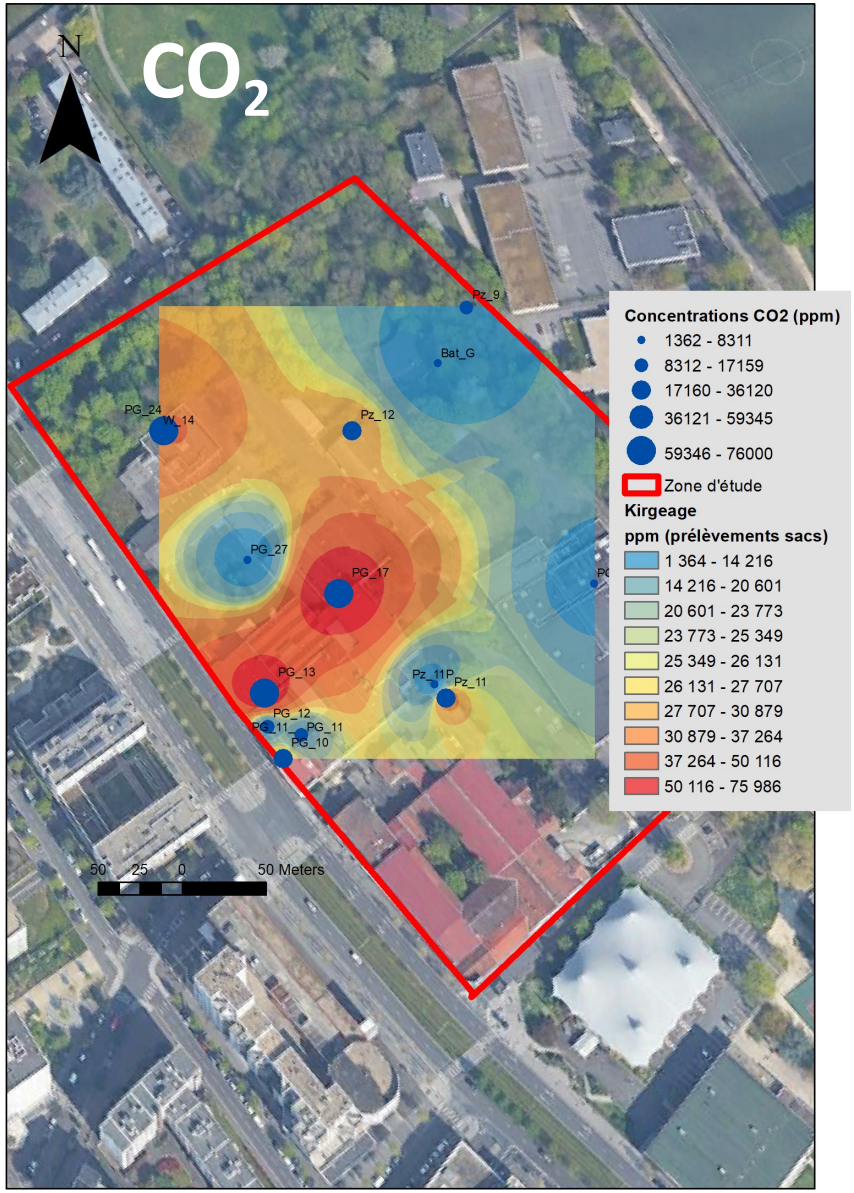
**Localisation des points de mesures**

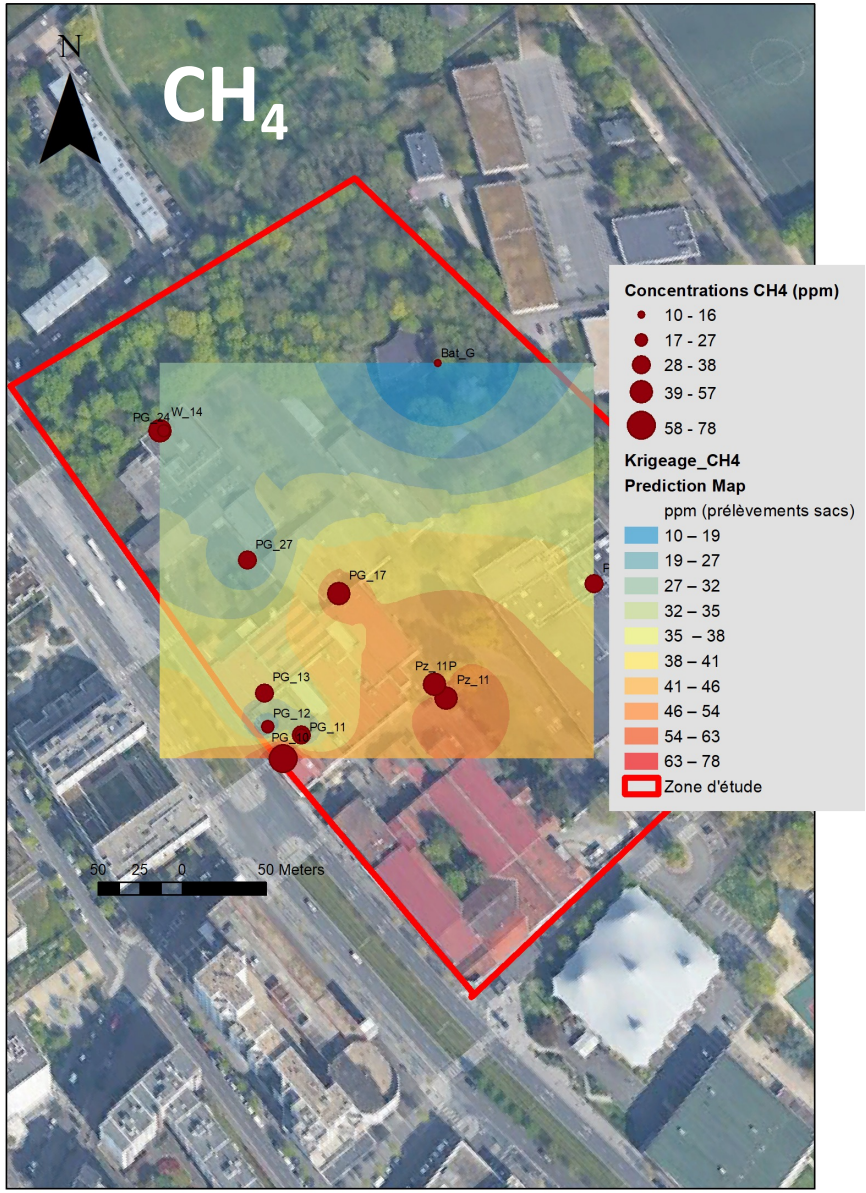
PIEZAIRS

PIEZOMETRES

# MONIC - ANALYSE SITE POLUE B : PARTIE SOL

## Carte de distribution des gaz dans le sol ($CO_2$ et $CH_4$) (Analyse infrarouge sur prélèvement gaz à -1m)




**Etablissement d'une ligne de base géochimique avant remédiation**

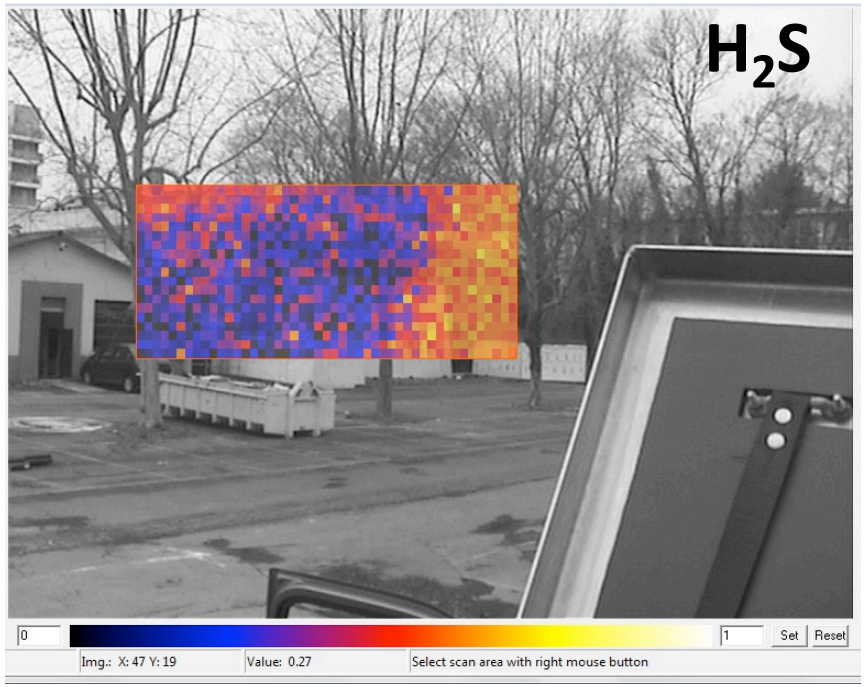
**Différentiation notable entre les sources de $CO_2$ et de $CH_4$**

**Variations importantes des concentrations des gaz à la fois pour $CO_2$ et $CH_4$**

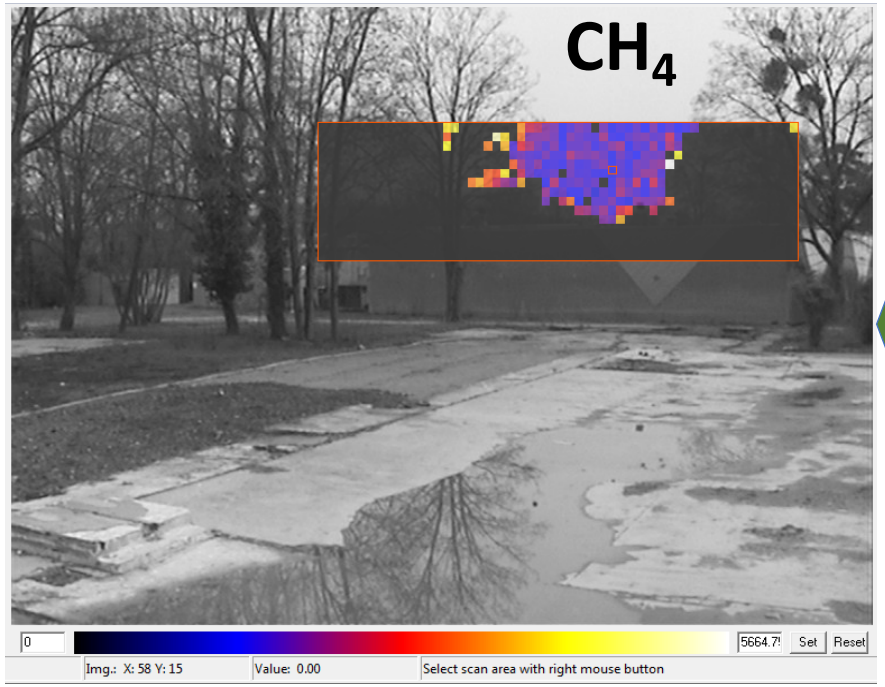
# MONIC - ANALYSE SITE POLUE B: PARTIE ATMOSPHERE

*Conditions atmosphériques*

*$CO_2$ : 738 ppm*
*Température: 12,5°C*
*Humidité relative : 78%*




***Plan 2D de probabilité de présence de $H_2S$ (Mesure le 16/03/2022) Localisation de $H_2S$ essentiellement au niveau du bâtiment en cours de remédiation. $H_2S$ est détectable mais pas quantifiable***




***Plan 2D des concentrations (ppm.m) de $CH_4$ (Mesure le 16/03/2022) Localisation du $CH_4$ essentiellement au niveau de l'atmosphère. Le calcul des concentrations est semi quantitatif (ppm.m)***

***Localisation du système de télédétection par scanner infrarouge (SIGIS BRUKER) sur le site B***

**Quantité de résidus polluants présents dans le sol ou stockés dans les bâtiments était conséquente sur le site B**
**Localisation principalement d'émission d'$H_2S$ en surface au niveau d'un bâtiment en cours de remédiation**
**Concentrations non quantifiables inférieures aux limites de sensibilité du système (2 ppm).**
**La présence de rejets gazeux de type ($NH_3$, $CH_4$) détectés en lien essentiellement avec une pollution atmosphérique d'une zone fortement urbanisée.**

## Matrices Pures

- **Difficultés :**
  - Fluorescence intense
  - Sensibilité trop faible pour les traces
  - Absorbance des échantillons opaques
  - Interprétation complexe des signaux

- **Résultats positifs :**
  - Essence (BRAVO/RaPort)
  - NAPL (B)
  - Condensats (B/R)
  - Gazole (B)

## Sur le terrain

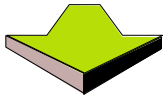
- **Prélèvements eaux :**
  - Fluorescence
  - Sensibilité insuffisante

- **Gaz (RaPort) :**
  - Sensibilité insuffisante avec les sacs
  - Sensibilité insuffisante avec les flacons

- **Sols :**
  - Fluorescence
  - Sensibilité insuffisante

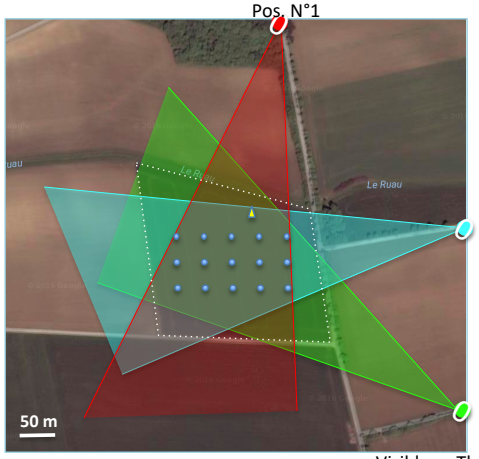
# MONIC - CONCLUSIONS/PERSPECTIVES

- **Approche métrologiques combinée SOL/atmosphère à la fois rapide et quantitative**
- **Etablissement d'un référentiel géochimique avant toute intervention : cartographie 2D sol et atmosphère**
- **Extrapolable en temps réel au cours du chantier de dépollution du site**

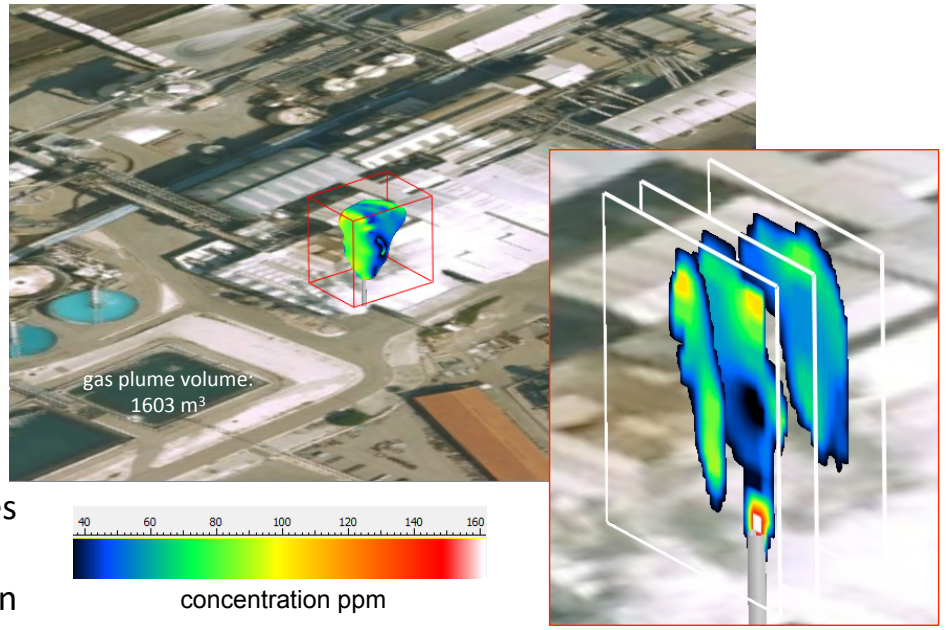


- **Extension vers une spatialisation atmosphérique des émissions gazeuses par combinaison de caméras thermiques ou caméras visibles. Ceci permettrait de réaliser des mesures de type tomographique et d'aller ainsi vers une analyse quantitative 3D des concentrations**

***Exemple de positionnement des différents systèmes de mesure des gaz atmosphérique***




Interpolation des données et reconstruction volumique




***Exemple de reconstruction numérique 3D d'un panache de $NH_3$ par couplage télédétection IR et caméras visibles***

***de DONATO et al , Remote Sensing of Environment, 2018***