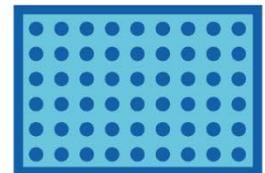


COMMUNICATIONS ORALES

5^e RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur
les sites et sols pollués

04 et 05 février 2025 - Paris



Recueil des résumés

ATELIER 1A : Nouvelles approches
et outils de caractérisation in situ

En partenariat avec :

Atelier 1A

Nouvelles approches et outils de caractérisation in situ

[Caractérisation et interprétation des résultats]

Imagerie des flottants dans un sol alluvionnaire anthropisé 3

Comparaison entre approches traditionnelles et diagraphies utilisées pour les hydrocarbures et la lithologie

Analyse combinée chimique et minéralogique XRF-XRD sur site : application sur la mine d'Abbaretz (As) 11

Phytoscreening et appareils de mesure terrain 18

Phytoscreening appliqué aux hydrocarbures, COV et métaux, et couplage aux instruments de terrain

Développement de la dendrochimie appliquée aux sites pollués 25

Approche multi techniques pour l'analyse des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne

Imagerie des flottants dans un sol alluvionnaire anthropisé

Comparaison entre approches traditionnelles et diagraphies utilisées pour les hydrocarbures et la lithologie

Antonin VAN EXEM*¹, Audrey CHEREAU¹, François-Joseph ROUDAUT¹, Mohamad DHAINI ¹, Véronique LANGARD², Deborah JOHNSTON², Eric DONDAINE³, Philippe KASSEM³.

¹ Tellux, 11 rue du Moulin à Poudre - 76150 Maromme, France

² TotalEnergies, 2 place Jean Millier, 92400 COURBEVOIE, France

³ TotalEnergies, Tour Michelet, 24 cours Michelet, 92069 PARIS La Défense 10, France

* Contact : Antonin VAN EXEM antonin.vanexem@tellux.fr

Résumé

La caractérisation de la pollution des sols est une tâche complexe et coûteuse car elle dépend de plusieurs facteurs : l'hétérogénéité du sol, le type d'analyses des paramètres du sol, la résolution, la vitesse d'acquisition et, bien sur, la représentativité des résultats acquis. Tout l'enjeu avant le lancement des travaux est d'optimiser l'ensemble de ces facteurs. Sur un chantier stratégique au cœur d'une grande Métropole française, TotalEnergies a opté pour un déploiement simultané de méthodes conventionnelles et plus innovantes aussi afin de comparer ce que chacune apporte, les éventuelles différences, leurs avantages et inconvénients tout en cherchant à obtenir la répartition précise de la pollution dans le compartiment sol. Il s'agit de méthodes visant (i) à réduire les délais d'analyse et à obtenir des informations terrain pour piloter les investigations, (ii) à améliorer la connaissance sur la composition du sol et (iii) à améliorer la résolution des données. A l'issue de cette étude, les informations produites par les différentes techniques sont comparées dans une approche multi proxy (flottant, lithologie) et quantitative. Les résultats obtenus avec l'imagerie hyperspectrale, en regard des autres méthodes, ouvrent les perspectives d'une optimisation des diagnostics sur les sols hétérogènes par (i) une détection sur site des zones impactées, (ii) une amélioration de la représentativité des concentrations en contaminants, (iii) une corrélation spatiale sous forme d'images des marqueurs de la lithologie et des concentrations et (iv) une réduction des incertitudes verticales pour produire des informations robustes en vue de la gestion de site impacté.

Introduction

Le site d'étude est un ancien site de stockage de carburants sur les rives d'un cours d'eau en France. Le sol alluvionnaire du site est sablo-argileux et très hétérogène. Les remblais sont identifiés de 0,5 à 2 m d'épaisseur sur la majorité du site. Les teneurs en HCTs sont analysées sur douze forages d'une profondeur moyenne de 6 mètres à l'aide de quatre techniques différentes lors de 3 semaines d'acquisition :

1. investigations sur le terrain (signes organoleptiques et détecteur à photo-ionisation - PID),
2. analyse des hydrocarbures en laboratoire,
3. analyse directe par fluorescence induite par laser (LIF),
4. imagerie infrarouge hyperspectrale.

Après une présentation succincte des technologies mises en œuvre et du mode opératoire de la solution Tellux, les résultats sont présentés afin de conclure et proposer des perspectives pour l'utilisation de l'imagerie hyperspectrale.

Matériel et méthodes

L'imagerie hyperspectrale, les diagraphies et les méthodes traditionnelles auxquelles elle est comparée

Qu'est-ce que l'imagerie Hyperspectrale appliquée à la caractérisation d'une pollution aux hydrocarbures ?

Sous une caméra hyperspectrale infrarouge (mesures dans le domaine 1000 à 2500 nm), chaque pixel de l'image comporte 288 bandes spectrales, la résolution spectrale est d'environ 5 nm. La taille des pixels correspond à la résolution spatiale de l'image, ces pixels mesurent environ 0.25 mm de côté. L'imagerie est réalisée sur un carottage sous gaine, celui-ci est ouvert en deux dans la longueur pour mesurer une tranche de sol non remanié au centre du sondage.

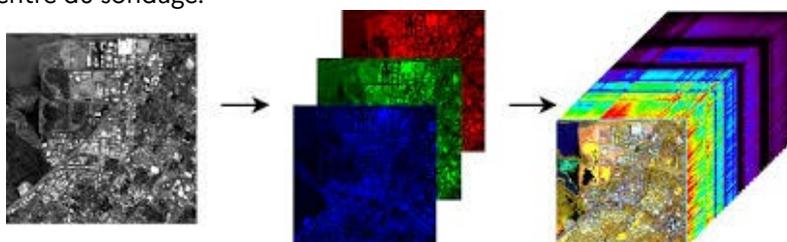


Figure 1 : Image noir et blanc, image couleur « RGB », image hyperspectrale

Le traitement des données est réalisé par une méthode d'apprentissage statistique (intelligence artificielle) afin d'identifier les variations des différents paramètres qui caractérisent les sols. Pour ce cas d'étude, les 2 paramètres mesurés et comparés à d'autres méthodes sont :

- le log lithologique par IA avec l'identification de 3 faciès,
- les concentrations en mg/kg d'hydrocarbures totaux (HCT) grâce à la calibration de l'imagerie hyperspectrale.

Le log lithologique par IA est obtenu par une méthode de traitement de données non supervisée (sans échantillon d'étalonnage, Dhaini et al., 2023¹). Ce traitement de données est utilisé pour entraîner un réseau de neurones à reconnaître les principaux composants de la lithologie afin d'identifier automatiquement des faciès. Pour les concentrations en HCT, les zones des données hyperspectrales où sont réalisées des

¹ M. Dhaini (2023), End-to-End Convolutional Autoencoder for Nonlinear Hyperspectral Unmixing
Résumés Atelier 1A - 5^e Rencontres Nationales de la Recherche sur les sites et sols pollués

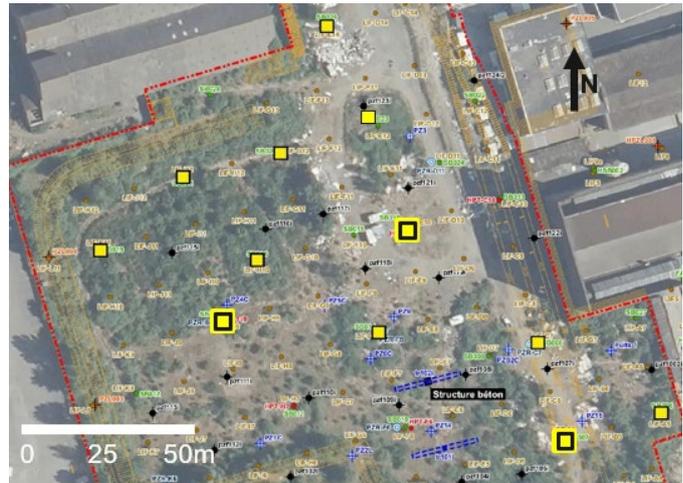
prélèvements d'échantillon pour analyses COFRAC sont exploités à l'aide d'une méthode d'apprentissage supervisée (M. Dhaini et al., 2024²) afin de produire les images calibrées des concentrations en HCT.

Le banc d'analyse par imagerie hyperspectrale de Tellux est proposé sous forme d'une solution appelée Hyperscan™. Le mode opératoire de la solution Hyperscan™ est le suivant :

- Ouvrir les carottages en deux
- Faire une image hyperspectrale
- Traiter les données en première approche pour détecter les polluants organiques en temps réel (semi-quantitatif)
- Définir la stratégie d'échantillonnage
- Envoyer les échantillons en laboratoire d'analyses
- Caractériser la lithologie à partir de l'imagerie
- Réceptionner les résultats du laboratoire et entraîner un modèle IA
- Produire des résultats quantitatifs HCT

Les méthodes auxquelles sont comparés les résultats de l'Hyperscan™ sont :

- **Pour la lithologie :**
 - Le log géologique de terrain ("litho") correspondant aux lithologies (ou faciès) selon des figurés définis par les géologues,
 - et deux enregistrements des paramètres physiques du sol, les diagraphies :
 - le *Cone Penetrating Tool* (CPT) qui mesure la pression de pénétration dans le sol en kPa,
 - l'*Hydraulic Profiling Tool* (HPT) qui mesure la pression d'injection d'eau dans le sol (ml/min) pour calculer la perméabilité
- **Pour les hydrocarbures :**
 - les investigations de terrain (signes organoleptiques et PID),
 - la diagraphie *Laser induced fluorescence* (LIF) qui consiste à réceptionner le signal de lumière émis dans le sol par une fibre optique montée sur une perche métallique. Le résultat est exprimé en % converti en teneur en hydrocarbures,
 - les analyses HCT en laboratoire (GC-MS de laboratoire COFRAC) avec des prélèvements intentionnellement effectués en continu sur les carottages (donc plus que préconisé par la norme SSP), exprimés en mg/kg HCT C10-C40.



Une répartition des différentes méthodes utilisées sur ce site est représentée Figure 2 : on dispose d'analyses en laboratoire pour tous les sondages, des carottages avec imagerie hyperspectrale (12), des diagraphies HPT/CPT (3) et des diagraphies LIF (9).

Figure 2 : Site d'étude avec répartition des sondages pour lesquels une comparaison entre méthodes a été effectuée

Trois sociétés différentes sont intervenues pour mettre en œuvre ces méthodes, le bureau d'étude en charge du diagnostic (description géologique et analyse laboratoire), une entreprise de géotechnique pour les méthodes *direct push* (LIF, HPT, CPT) et Tellux pour l'imagerie hyperspectrale. Toutefois, la solution Hyperscan™ est proposée à la location et ne nécessite pas la présence d'une équipe Tellux sur site.

² M.Dhaini et al. (2024), *Contrastive learning for regression on hyperspectral data*

Résultats et discussion

Comparaison des résultats de lithologie des sols

La comparaison des méthodes pour l'analyse lithologique est représentée sur les 3 sondages où les données CPT/HPT ont été mesurées Figure 3.

- Le log « litho » correspond aux relevés géologiques réalisés par le bureau d'étude sur le terrain
- L'image en « fausse couleur » est une photographie (infrarouge) produite par l'imagerie
- Le log « log IA » présente la caractérisation de la lithologie à partir de l'imagerie
- La profil « HPT » présente les données de perméabilité apparente obtenue par un méthode direct push

Le log litho distingue 4 faciès : Remblais, Sable, Argile/Sable et Argile. Le log IA identifie 3 faciès principaux (argile, sable et indéterminé (remblais/sable)). Le profils HPT souligne la présence d'argiles mais ne distingue pas les sables ou les remblais.

La comparaison des résultats montre une bonne correspondance pour les deux premiers sondages mais une différence importante sur le troisième sondage où le log « litho » ne correspond pas à l'imagerie et aux données HPT/CPT. Les profils HPT (Hydraulique) et CPT (pression) montrent une baisse de perméabilité et une résistance accrue du sol en phase avec le faciès d'argile détecté par le log IA et décrit par le géologue sur le terrain sur les sondages S1 et S2. L'imagerie et les données HPT et CPT concordent sur la présence d'argiles dans les 3 sondages.

L'analyse de la lithologie par imagerie permet donc de distinguer d'avantage de lithologies que les mesures HPT et CPT et prévient les erreurs de description géologique réalisée sur le terrain.

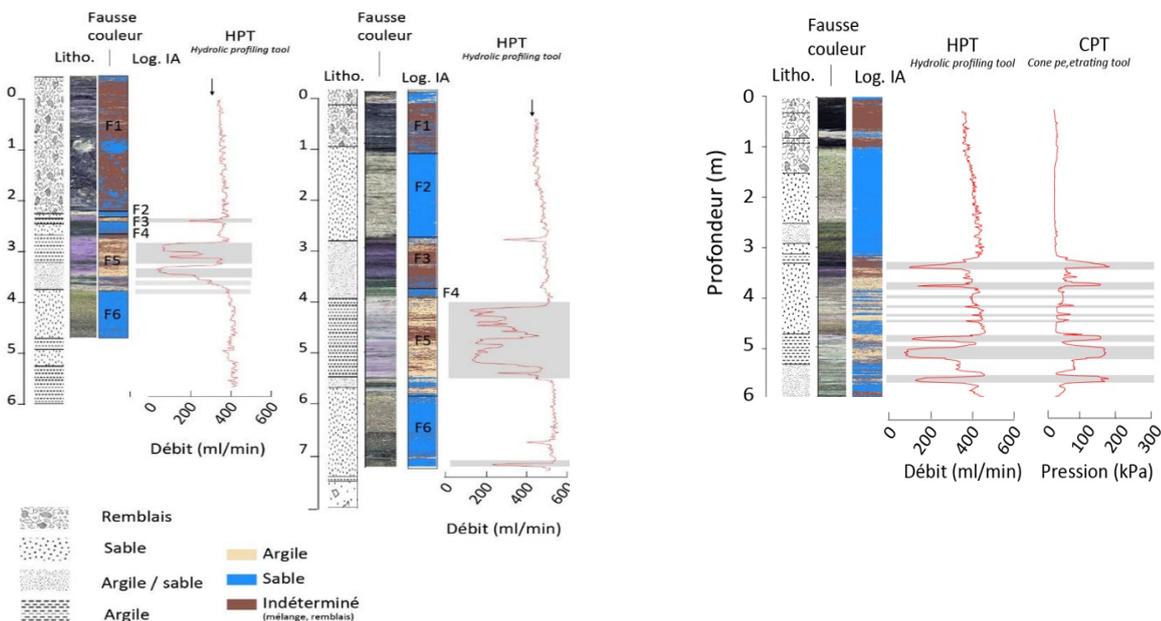


Figure 3 : Comparaison des techniques utilisées pour la lithologie sur les sondages S1, S2 et S3. Description terrain par le bureau d'étude (4 lithologies), image fausse couleur, log. IA (3 lithologies) et log HPT (ml/min à convertir en perméabilité)

Comparaison des résultats de quantification des HCTs

Les résultats HCT par imagerie sont obtenus en 2 temps : un premier résultat semi-quantitatif est obtenu sur chantier. Le second résultat est une image HCT quantitative en mg/kg. Celle-ci est produite par étalonnage de l'image sur des zones prélevées pour réaliser des analyses COFRAC. La Figure 4 montre (i) les concentrations

moyennes des images HCT quantitatives pour les échantillons prélevés et utilisés pour la calibration (n=39) et (ii) les échantillons prélevés et analysés par le bureau d'étude (n=68). Les échantillons de Tellux représentent un prélèvement d'une longueur de 10 à 30 cm de carottage alors que les prélèvements du bureau d'étude représentent 70 cm à 1 m. Malgré la faible représentativité des mesures en laboratoire sur des intervalles aussi épais et hétérogènes, la correspondance avec la moyenne des valeurs HCT par imagerie est bonne. On illustre figure 6 cette problématique d'échelle sur 2 échantillons clés.

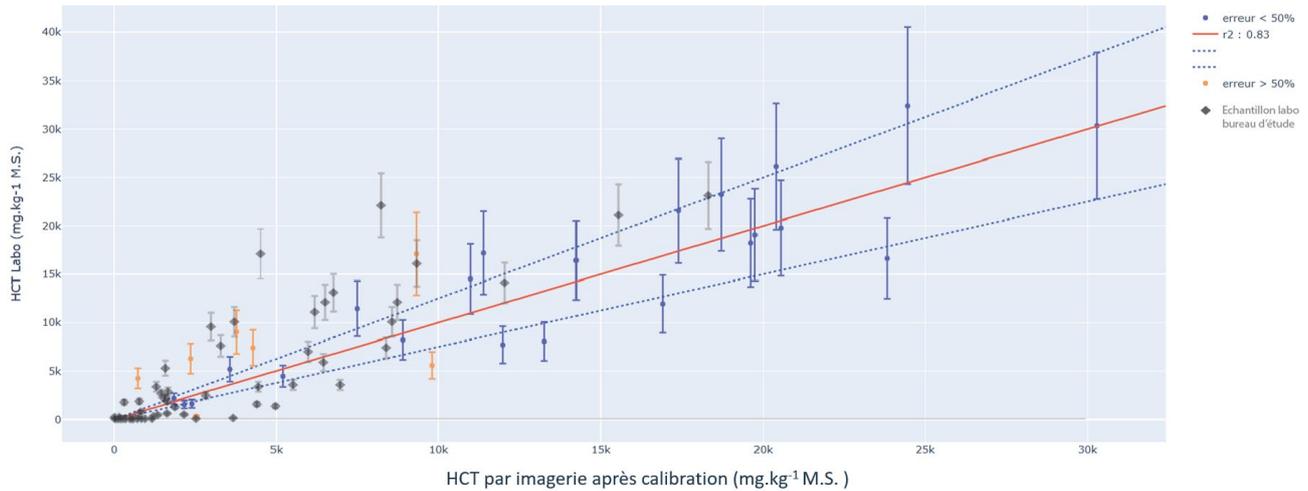


Figure 4 : Calibration des résultats prédits par l'imagerie hyperspectrale en regard des hydrocarbures totaux mesurés en laboratoire (en rouge). Echantillons satisfaisants en bleu, en orange échantillons avec une erreur >50%, et r² le coefficient de régression à partir de l'ensemble des échantillons utilisé pour la calibration. En gris les échantillons prélevés par le bureau d'étude ont été ajoutés.

On se focalise sur les résultats de 2 forages d'intérêt pour comparer les 3 techniques (Figure 5).

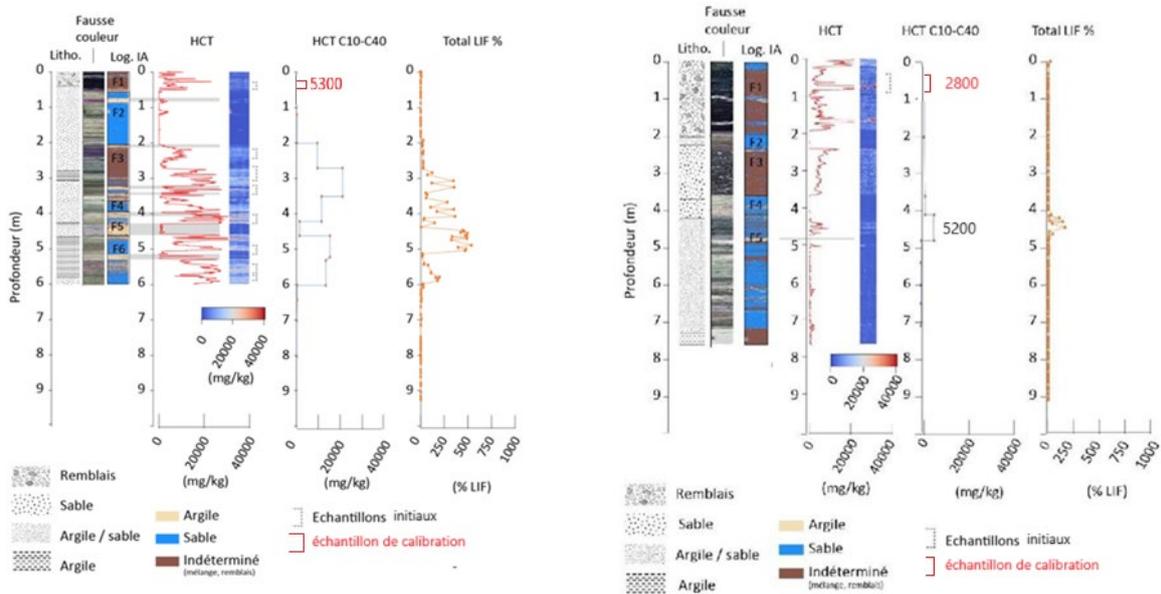


Figure 5 : Comparaison des techniques utilisées pour la quantification des composés dans les sols sur les sondages S6 et S7

Le sondage S6 est fortement impacté, le sondage S7 moins, La comparaison des 3 approches montre que :

- Les teneurs en HCT par imagerie et par analyse laboratoire présentent les mêmes concentrations (0 et 20 000 mg.kg⁻¹),
- Les analyses HCT par imagerie et LIF présentent les mêmes variations à haute-résolution,
- L'imagerie détecte des HCT dans les remblais, sur l'intervalle 0-1m/sol alors que le LIF ne les détecte pas, ces teneurs ont été confirmées par le laboratoire (5300 mg.kg⁻¹ et 2800 mg.kg⁻¹).

Tableau 1 : Comparaison des valeurs obtenues sur les intervalles 0-1 m/sol des sondages S6 et S7

	Détection HCT par imagerie terrain (semi-quantitatif)	LIF temps réel	Analyse labo terrain	Analyse labo ajoutée pour calibration de l'imagerie	HCT par IA après calibration
S6 intervalle 0-1m	1140 mg.kg ⁻¹	0	Pas prélevé	5300 mg.kg ⁻¹	4700 mg.kg ⁻¹
S7 intervalle 0-1m	1700 mg.kg ⁻¹	0	Pas prélevé	2800 mg.kg ⁻¹	8900 mg.kg ⁻¹

Les variations de concentration en HCT mesurés par l'imagerie calibrée sur les données COFRAC en comparaison des analyses laboratoires faites par le Bureau d'Etude sur des intervalles de 70cm à 1 m (figure 4) peuvent s'expliquer en partie par la différence de résolution entre les techniques. Sur la figure 6, les zones prélevées pour la calibration sont représentées en pointillés avec une correspondance de l'image HCT sur laquelle les valeurs ont été moyennées.

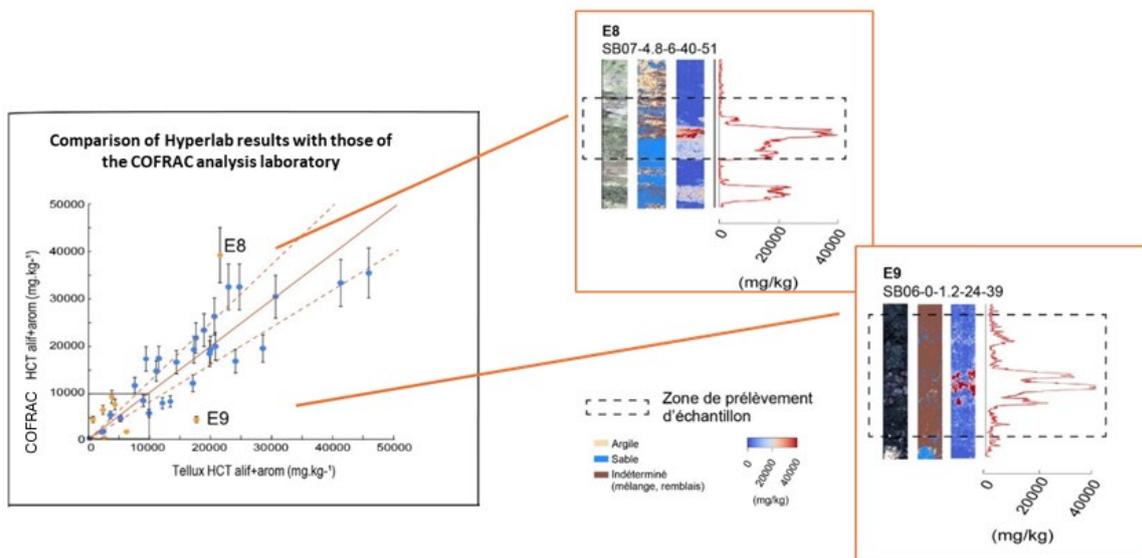


Figure 6 : Les images hyper-spectrales sont moyennées au niveau des zones de prélèvement d'échantillon pour être comparées aux résultats d'analyse COFRAC. L'hétérogénéité des prélèvements explique des écarts significatifs entre les deux techniques.

L'échantillon 8 présente une sous-estimation liée au prélèvement d'un échantillon (300g) sur deux zones, l'une contaminée et l'autre non (figure 6). La concentration de l'analyse COFRAC correspond à la zone contaminée (40 000 mg/kg) ce qui signifie que la prise d'essai (10g) a été réalisée dans la partie contaminée du prélèvement. L'échantillon 9, au contraire, montre une surestimation liée à un « effet pépite » dans le prélèvement de l'échantillon. Cette fois la prise d'essai n'a pas (ou peu) inclus ces pépites d'hydrocarbure ce qui créé l'écart entre le résultat laboratoire et les résultats obtenus par imagerie.

Combinaison des résultats de lithologie des sols et de quantification des HCTs par imagerie

L'imagerie hyperspectrale permet une étude multi-proxy sous forme d'images et offre une représentation précise des interactions polluants matrices. Sur la figure 7, les faciès argileux représentés en beige expliquent la distribution des hydrocarbures :

- Les marqueurs à haute résolution du log IA et les concentrations en HCT montrent qu'il n'y a pas d'hydrocarbures dans les faciès argileux,
- Les lentilles d'argiles sont des barrières de perméabilité qui conditionnent la répartition du flottant,
- la caractérisation des argiles à l'échelle du site permettra d'expliquer la répartition du flottant.

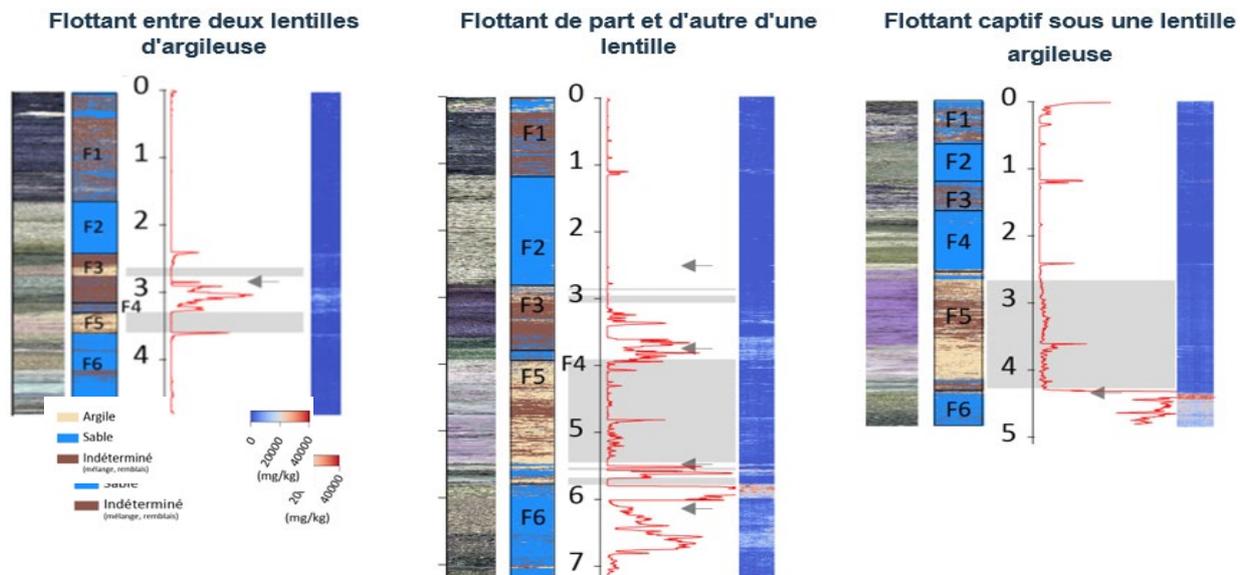


Figure 7 : Les 3 cas de figures d'interactions du flottant avec les lentilles d'argile sur ce projet : à gauche hydrocarbures sont captifs entre deux lentilles, au milieu hydrocarbures au-dessus et au-dessous de la lentille d'argile, à droite, hydrocarbures bloqués sous une lentille d'argile

Conclusions et perspectives

L'objectif de mettre en œuvre l'ensemble de ces techniques était de comparer la plus-value de chacune. On a établi que :

1. Les informations fournies par l'imagerie hyperspectrale sur site sont cohérentes avec les autres techniques, quantitativement avec les concentrations HCT en mg/kg et qualitativement avec les marqueurs à haute-résolution
2. L'apport de l'imagerie sur le terrain est de permettre une stratégie d'échantillonnage efficace, dans cette étude des prélèvements ont pu être réalisés dans les remblais et ont confirmé la présence d'hydrocarbures (jusqu'à >5000mg/kg)
3. La description lithologique obtenue par imagerie et intelligence artificielle est cohérente avec les informations des autres techniques de caractérisation du sol, elle permet d'affiner la description faite sur le terrain (passées argileuses dans ce cas de figure) et de s'affranchir des erreurs humaines dans la retranscription,
4. Les images HCT et les données COFRAC utilisées pour les calibrer donnent des corrélations statistiques élevés ($r^2=083$, $n=39$) avec des écarts résiduels en partie expliqués par la différence de résolution entre les pixels d'une image et la taille des prélèvements d'échantillon
5. L'approche multi-proxy sous forme d'image 2D des sondages permet d'interpréter la présence de flottants au regard des paramètres géologiques et les structures lithologiques renseignent sur la distribution du flottant à l'échelle du site.

Ce cas d'étude prouve que l'imagerie hyperspectrale est adaptée à la gestion durable des sols impactés et peut contribuer au réaménagement des zones impactées en améliorant leur caractérisation dans le cas de pollution par les hydrocarbures, ici dans les sols alluvionnaires. Tellux poursuit le déploiement de cette approche pour des acteurs du secteur de la dépollution avec plusieurs mises en œuvre possibles depuis la phase de diagnostic jusqu'à la phase travaux. Les perspectives de recherche portent sur le calcul des incertitudes sur les concentrations selon les lithologies et l'hétérogénéité.

Remerciements

Tellux tient à remercier TotalEnergies et RETIA pour la mise à disposition du matériel de cette étude et pour l'opportunité d'en partager les résultats. Nos remerciements vont également à l'ADEME qui finance ces premières années de développement des solutions de diagnostic environnemental combinant l'imagerie hyperspectrale à l'intelligence artificielle.

Analyse combinée chimique et minéralogique XRF-XRD sur site : application sur la mine d'Abbaretz (As)

Sylvain DELCHINI^{1*}, Emma JOSSE¹, Henry PILLIERE², Valérie GUERIN¹, Nicolas MAUBEC¹, Cédric DUEE¹, Aurélien BORDENAVE¹, Luca LUTTEROTTI³, Thomas RIEGLER⁴

¹ : Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin, 45060 Orléans,

² : TerrAnalytiX, 3 rue des Meuniers, 45150 Jargeau,

³ : Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Trento via Sommarive, 9, 38123 Trento (Italia),

⁴ : Eramet Ideas, 1 avenue Albert Einstein, 78190 Trappes, France

* contact : s.delchini@brgm.fr

Résumé

L'arsenic est un élément toxique courant dans les matières premières minérales. Il peut être mobilisé lors de la phase d'exploitation minière, les opérations métallurgiques, ou au cours de l'histoire après-mine au travers de l'évolution des résidus miniers laissés sur site exposés aux agents atmosphériques. La compréhension des phénomènes de mobilisation de l'arsenic est donc d'importance au vu des problèmes environnementaux et sanitaires. La stabilité/solubilité des déchets solides contenant de l'arsenic dépend ainsi de la cristallinité et de la nature des phases contenant de l'arsenic d'où l'importance de caractériser à la fois la chimie et la minéralogie des résidus miniers.

Pour répondre à ce besoin, le Benchtop Analyser, un instrument transportable permettant de réaliser des analyses combinées XRF-XRD a été déployé sur l'ancien site minier d'Abbaretz

L'acquisition rapide des données et leur traitement grâce au développement d'un logiciel (LUXREM) associé à une base de données cristallographique adaptée a permis de caractériser simultanément la chimie et la minéralogie des résidus en temps réel (< 30 min). Il est possible de les classer en 3 groupes en fonction notamment des teneurs en As et des phases minérales porteuses (kaolinite, Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) ou Hydroxide Ferric Arsenates (HFA)). Les résultats obtenus démontrent l'efficacité de cet équipement combiné par comparaison aux approches conventionnelles de caractérisations utilisées en laboratoire. Ils ouvrent de nouvelles perspectives pour des analyses rapides et précises, offrant des informations chimiques et cristallographiques dans divers domaines d'application pour évaluer les possibles mobilisation d'un élément tel que l'arsenic en fonction des conditions géochimiques propre au site investigué.

Introduction

Les sites miniers abandonnés contiennent de grandes quantités de déchets caractérisés par de fortes concentrations en métaux et métalloïdes tels que As, Cd, Pb, Cu, Sb, Ni, Cr et Zn contenus dans les résidus miniers et/ou les résidus de fonderies. La dispersion de ces polluants dans l'environnement sous forme de particules solides par l'érosion éolienne et hydrique entraîne une contamination des milieux. En raison des risques potentiels posés par la contamination des sols et des ressources en eau, et d'un besoin d'optimiser la gestion des sites miniers abandonnés, la caractérisation de la pollution inorganique directement sur site en temps réel est un enjeu important pour aider au diagnostic et ainsi améliorer les décisions en matière de surveillance environnementale et de travaux. L'évaluation des risques liés au métaux et métalloïdes dépend, au-delà de leurs concentrations dans les milieux, de leur mobilité qui est liée, entre autre à leur minéralogie.

Récemment, le développement d'instruments transportables sur site permettant d'effectuer simultanément une acquisition et une analyse combinées de données de diffraction des rayons-X (XRD) et de fluorescence des rayons-X (XRF), offrent de nouvelles perspectives analytiques rapides et précises pour obtenir des informations chimiques et minéralogiques (Bortolotti et al., 2017). Ces deux techniques analytiques sont complémentaires car l'une, la XRD, permet l'identification et la quantification des minéraux, tandis que l'autre, la XRF, permet d'identifier les éléments chimiques présents. L'association de ces données apporte des éléments d'informations sur la présence éventuelle de substitutions chimiques au sein des minéraux. Le couplage de ces deux méthodes en une seule étape d'acquisition constitue donc le chaînon manquant entre l'analyse élémentaire et les minéraux constitutifs. Un instrument d'analyse à rayons X innovant (appelé ci-après Benchtop Analyser) a été développé dans le cadre des projets SOLSA (H2020 SOLSA : G.A. No. 689868 & EIT SOLSA DEM'UP) permettant d'effectuer rapidement (< 30 min) une acquisition combinée XRF-XRD et de traiter les données à l'aide d'un logiciel unique (LUXREM, Herbelin et al., 2023). Le déploiement de cet instrument sur site a pour objectif d'identifier et quantifier les signatures chimique et minéralogique caractéristiques des sites d'étude ciblés en déterminant les éléments polluants et leurs phases porteuses sur une grande quantité d'échantillons (30 à 40 échantillons / jour).

Afin de tester et valider cette nouvelle approche d'analyses combinées XRF-XRD sur site en temps réel, le Benchtop Analyser a été déployé sur l'ancien site minier à étain (Sn) d'Abbaretz (44), caractérisé par des teneurs importantes en As dans les résidus miniers, et un drainage acide minier (DMA).

Matériels et méthodes

Contexte de l'ancien site minier d'Abbaretz

L'ancienne mine d'étain d'Abbaretz (Figure 1) appartient au permis d'exploration (PER) de Beaulieu qui couvre une superficie de 278 kilomètres carrés sur une région riche en étain, à 40 kilomètres au nord de Nantes.

La minéralisation d'étain à Abbaretz est très étroitement associée à la mise en place du leucogranite de Nozay de type-S daté de 315 Ma, qui intrude les métasédiments Ordovicien inférieur (480 Ma) à Silurien moyen (425 Ma) du synclinal de Nozay. Le leucogranite de Nozay présente une forme allongée de direction E-W, similaire à la direction principale de déformation des roches métasédimentaires en lien avec une mise en place synkinématique lors de l'orogène Varisque.

La minéralisation composée de cassitérite (oxyde d'étain) est disséminée dans des veines de quartz dans le granite de Nozay, ainsi qu'à leur périphérie où les veines de quartz forment un réseau anastomosé orientées est-ouest et plongeant de 30 à 45° vers le sud. Les veines de quartz à cassitérite présentent des halos d'altération et sont principalement associées à de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. En moindre proportion, de l'arsénopyrite, de la pyrite et plus rarement de la chalcopryrite ont été identifiés (Chauris, 1980).

Les premières traces d'exploitation de l'étain dans ce secteur remontent à l'âge de bronze et à l'époque romaine comme en témoignent les anciennes tranchées retrouvées. Plus récemment, la Société Nantaise des Minerais de l'Ouest (SNMO) a exploité le principal gisement d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert en deux périodes : 1920-1926 (exploitation souterraine) et 1951-1957 (exploitation à ciel ouvert). Au cours de cette dernière période, environ 2 700 tonnes d'étain ont été extraits d'une mine à ciel ouvert de 900 mètres de long et jusqu'à 70 mètres de profondeur.

Suite à cette exploitation minière, le site du Bois-Vert présente deux terrils de stériles et de résidus de traitement de minerais issus de l'exploitation à ciel ouvert de la mine (Figure 1). Ces résidus, soumis aux eaux météoriques, génèrent un drainage minier acide chargés notamment en As, Co et Ni sur le site. Un plan de gestion a été élaboré par le DPSM (Département Prévention et Sécurité Minière du BRGM) dans l'optique de maîtriser ce DMA qui passe par l'amélioration de la connaissance des résidus miniers : origine des métaux et métalloïdes observés dans le DMA, teneurs en sulfures résiduels.

Dans ce cadre, en septembre 2023, une campagne de terrain a été réalisée dans le but de tester la solution LuxREM directement sur l'ancien site minier d'Abbaretz. Ce dernier a été déployé sur les résidus miniers, différents échantillons y ont été analysés sur site en temps réel en mode opérationnel pour caractériser leur chimie et leur minéralogie.

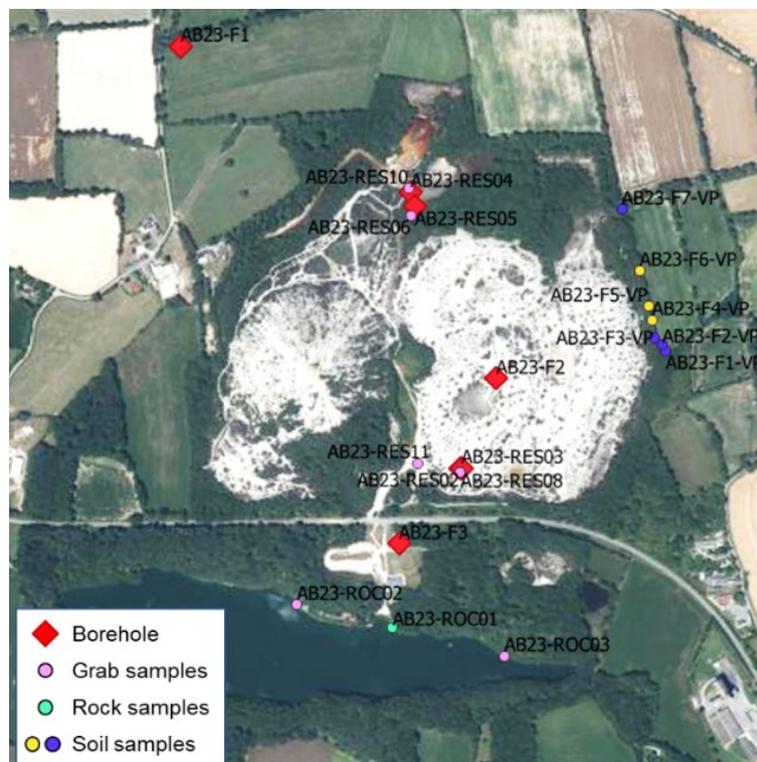


Figure 1 : Carte satellite de l'ancienne mine d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert avec la position et la nature des échantillons analysés avec l'instrument combiné XRF-XRD

L'instrument combinée XRF-XRD

L'instrument combiné XRF-XRD de terrain est muni d'une source au cobalt ($K\alpha_1= 1,78897 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2= 1,79285 \text{ \AA}$) pour la XRD et d'une source au molybdène pour l'XRF (Figures 2A et B). Il est équipé de deux détecteurs spécifiques et indépendants pour chacune des deux techniques, à savoir un détecteur CPS180 (Curved Position Sensitive) dans la gamme $5 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ pour la XRD et d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) pour l'XRF permettant l'analyse des éléments légers jusqu'au Mg. La configuration géométrique de cet appareil permet la mesure simultanée des signaux XRF et XRD selon l'approche développée par Maestracci et al. (2023 ; Figure 2C). Les paramètres de tension et de courant utilisés sont respectivement de 45 kV et 0.3 mA pour l'XRD et de 30 kV et 15 μA pour l'XRF pour un temps d'analyse de 15 minutes sur des échantillons préparés sur site sous la forme de poudre ($< 100 \mu\text{m}$).

Le traitement combiné XRF-XRD a été réalisé avec le logiciel LUXREM (Figure 2C). Pour les données XRD acquises, la méthode de traitement est basée sur l'approches algorithmiques. « Full Pattern Search Match » (FPSM, Lutterotti et al., 2019) qui permet de rechercher automatiquement les phases à l'aide d'une base de données cristallographique et de quantifier leurs proportions. Le traitement des données XRF repose sur la décomposition automatisée des spectres acquis avant d'identifier les éléments chimiques présents et de quantifier leurs proportions en s'appuyant sur une calibration interne réalisée à partir de matériaux de référence certifiés (standards).

Afin d'optimiser le processus de recherche de phases et la quantification chimique et minéralogique, une base de données cristallochimiques adaptée au site d'Abbaretz a été construite et utilisée dans le logiciel LUXREM. Cela permet de restreindre le nombre de phases et d'ajuster leur composition chimique à partir de la connaissance des substitutions chimiques potentielles, et leurs variations aux seins des phases obtenues par des micro-analyses en laboratoire (MEB-EDS, microsonde).

Au final, le traitement automatisé des données est réalisé en moins de 15 min, soit un temps total d'acquisition et de traitement de 30 min par échantillon directement sur site.

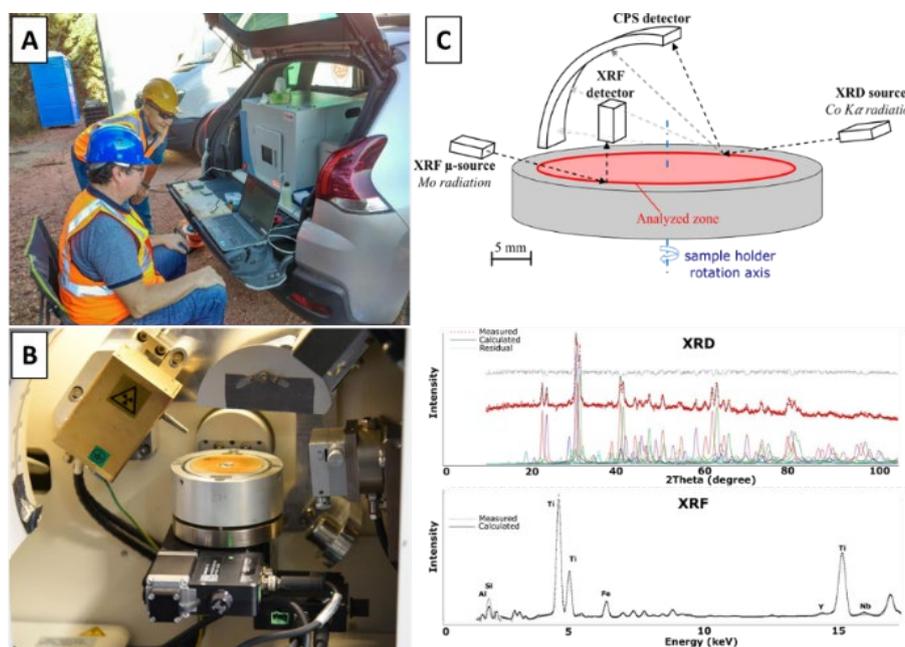


Figure 2 : (A) Instrument d'analyse combinée XRF-XRD sur le site d'étude. (B) Photographie présentant la partie analytique. (C) Schéma de la configuration instrumentale permettant l'acquisition des signaux XRF & XRD en simultanée (Herbelin et al., 2023, modifié de Maestracci et al., 2023)

Résultats et discussion

Les analyses combinées XRF-XRD réalisées avec le Benchtop Analyser sur les résidus miniers d'Abbaretz ont permis de caractériser la chimie et la minéralogie de 35 échantillons. Les résultats obtenus permettent de classer les résidus miniers en 3 groupes.

Les groupes 1 et 2 sont principalement composés de K (1,5 – 4 %), Si (24 – 40 %) et Al (6 – 15 %) dont les teneurs varient selon les échantillons. La différence entre ces deux groupes se trouve dans les teneurs en As, Fe et S. Le groupe 1 présente des teneurs en As inférieures à 0,05 %, associées à des teneurs en Fe (< 3,5 %) et en S (< 0,1 %) faibles, tandis que le groupe 2 possède des teneurs en As plus élevées qui varient entre 0,05 % et 1 %, avec des teneurs en Fe (2 – 7 %) et en S (< 0,8 %) légèrement plus fortes.

Le quartz, la muscovite, la tourmaline (schorl-dravite) et la kaolinite sont les principaux minéraux identifiés dans les échantillons qui composent les groupes 1 et 2, ce qui est cohérent avec les résultats des compositions chimiques. Les variations de proportion de ces minéraux sont également en accord avec les variations chimiques mesurées. Les fortes teneurs en Si sont associées à des fortes proportions en quartz (> 70 %), tandis que les teneurs les plus élevées en K (~ 4 %) et/ou Al (~ 25 %) sont corrélées à des proportions importantes en muscovite (> 50 %) et/ou kaolinite (> 40 %). Les variations de teneurs en Fe sont principalement liées à la variation de la proportion de tourmaline dans les échantillons et en moindre mesure avec la muscovite qui contient du Fe en substitution avec l'Al. Aucune phase majoritaire porteuse de l'As n'a été identifiée, ce qui n'est pas étonnant étant donné les proportions en As mesurées (< 1 % pour les 2 groupes). Cependant, dans les groupes 1 et 2 les analyses microsondes utilisées pour ajuster la composition chimique (en substitutions dans la structure cristalline ou en adsorption au niveau des charges de surfaces) de la base de données cristallographiques ont permis de montrer que les principales phases porteuses de l'As sont la kaolinite, accompagnée en très faibles proportions par les hydroxydes de fer (Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) type goethite) et les arsénates de fer (Hydroxide Ferric Arsenates (HFA) type scorodite) disséminés dans les échantillons. À partir de cette base de données cristallographique, le traitement combiné automatisé des données XRF et XRD via LUXREM permet de quantifier l'As dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus montrent que la différence de proportion en As entre les groupes 1 (< 0,05 %) et 2 (0,05 % et 1 %) est liée (1) à une proportion plus importante de kaolinite, et/ou (2) à une proportion plus importante de HFO et HFA.

Le troisième groupe se caractérise par des teneurs en As élevées à très élevées comprises entre 1 % et 24 %, associées à une augmentation des teneurs en Fe (4,5 – 14 %) et en S (0,1 – 9 %), tandis que les teneurs en K (0,15 – 2,2 %), Si (3 – 25 %) et Al (1 – 12 %) diminuent. La diminution des teneurs en K, Al et Si s'explique par la présence en plus faibles proportions du quartz, de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. L'augmentation des teneurs en As, Fe et S, est quant à elle liée à la présence importante de minéraux de type HFA et HFO tels que la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la goethite issue de l'oxydation des sulfures primaires, notamment de l'arsénopyrite localement identifié dans certains échantillons. En effet, sous l'effet des eaux météoriques les minéraux primaires de type sulfures s'altèrent en oxydes avec émission de protons ce qui génère un drainage minier acide chargé notamment en As. Ce processus s'accompagne de la néoformation de minéraux secondaires tels que les HFA et les HFO également porteurs d'As.

Afin de montrer la fiabilité de cette approche innovante, 20 échantillons sélectionnés ont été analysés en laboratoire avec des équipements conventionnels pour caractériser la chimie (XRF pour les éléments majeurs et ICP-AES pour les éléments traces) et la minéralogie (XRD avec la méthode d'affinement Rietveld).

Pour les analyses chimiques, la comparaison entre les résultats laboratoires et les analyses sur site avec le combiné XRF-XRD avec LuxREM pour le Fe, le S et l'As, qui constituent les principaux éléments entrant dans la composition des HFA et HFO, montre une bonne corrélation avec un coefficient R^2 de 0.97 (Figure 3A).

Pour la minéralogie, le coefficient R^2 est de 0.95 ce qui montre également la bonne corrélation entre les données de laboratoire et la solution LuxREM.

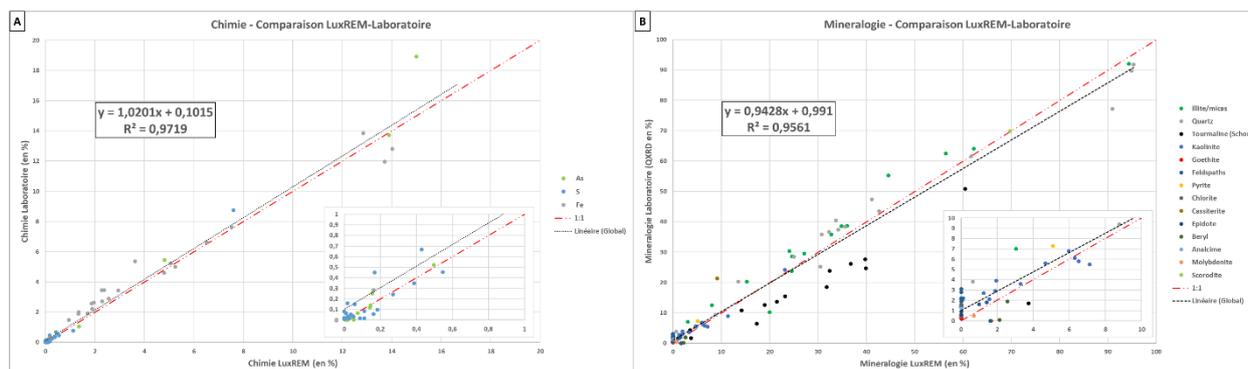


Figure 3 : (A) Proportions chimiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRF sur perle pour les éléments majeurs et ICP-MS pour les éléments traces. (B) Proportions minéralogiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRD.

Conclusions et perspectives

La gestion des résidus miniers issus de l'exploitation d'anciennes mines peut s'avérer compliqué de par la forte variabilité chimique notamment des éléments polluants et la faible quantité d'analyses chimiques réalisables sur de grandes surfaces. De plus ces analyses chimiques sont rarement corrélées aux variations minéralogiques qui apporteraient une information complémentaire permettant de mieux comprendre les transformations physico-chimiques des matériaux et ainsi contribuer à l'élaboration de modèles prévisionnels robustes (évolutions des polluants, transformations minéralogiques au cours du temps, etc.). La possibilité de réaliser des analyses couplée chimie-minéralogie en temps réel directement sur site permet d'optimiser la campagne d'échantillonnage et de réduire les coûts d'analyses et délais de traitement des données. Les résultats présentés dans cette étude avec le Benchtop Analyser capable de réaliser des analyses combinées XRF-XRD rapidement (< 30 min par échantillon) montrent l'intérêt de ce type d'analyse, à la fois chimique et minéralogique pour quantifier les teneurs en éléments chimiques ici l'As, ainsi que l'identification de leurs phases porteuses correspondant principalement ici aux HFA (type scorodite) et HFO (type goéthite avec de l'As en adsorption).

D'autres cas d'application pourraient être envisagés pour le Benchtop Analyser comme son déploiement sur des grands chantiers pour la caractérisation de matériaux excavés (TEX) sur site afin d'apporter une capacité de décision en temps réel (optimisation d'échantillonnage, réduction des coûts d'analyses, suivi de process, contrôle qualité etc.). La caractérisation de ces TEX est un enjeu car elle permet de les orienter vers les bonnes filières réduisant ainsi les surfaces de stockage temporaire sur les sites de travaux ou le recours à des sites de dépôt intermédiaire. Elle permettrait également d'identifier sur des critères chimique et minéralogique les matériaux réutilisables ou ceux qui sont à risques sur le moyen-long terme tel que des TEX porteuses de pyrites pouvant avoir des conséquences environnementales importantes, en plus de générer un coût économique non négligeable pour le maître d'ouvrage.

Références

Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; & Peponi, G. Powder Diffraction, 2017. Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. 32(S1), S225-S230. doi:10.1017/S0885715617000276

Chauris, L. Éditions du B.R.G.M., 1980. Les Gisements d'Abbaretz et de Saint-Renan (Massif armoricain) : Sn, W. 26e CGI (Congrès géologique international), Paris.

Gražulis, S.; Daškevič, A.; Merkys, A.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Quiros, M.; Serebryanaya, N.R.; Moeck, P.; Downs, R.T. and Le Bail, A.; Nucleic acids research, 2012. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. 40(D1), pp. D420-D427.

Herbelin, M., Delchini, S., Pillière, H., Lutterotti, L., Nicco, M., Dia, M., Le Guen, M & Riegler, T. Materials Proceedings, 2023. Fast and Cost-Effective Quantitative Assessment of the Chemical and Mineral Composition of Heavy Mineral Sands Ores: Application of the New SOLSA Combined XRF-XRD Analytical Solution to the Grande Cote Operation Ti-Zr Mine. 15(1), 41. <https://doi.org/10.3390/materproc2023015041>

Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.R., 1999. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. IUCr: Newsletter of the CPD 21 (14–15).

Lutterotti, L.; Pillière, H.; Fontugne, C.; Boullay, P.; and Chateigner, D. J. Appl. Cryst., 2019. Full-profile search–match by the Rietveld method, 52(3), 587-598. <https://doi.org/10.1107/S160057671900342X>

Maestracci, B.; Delchini, S.; Chateigner, D.; Pilliere, H.; Lutterotti, L. and Borovin, E.. J. Geochem. Explor, 2023. Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample: New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. p.107250.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen SOLSA DEM'UP (<https://solsa-dem-up.eu/en>) cofinancé par l'institut européen d'innovation et de technologie (EIT). Cet organisme de l'Union européenne reçoit le soutien du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe de l'Union européenne.

Les auteurs remercient le Département Prévention et Sécurité Minière (DPSM) pour l'accès au site d'Abbaretz, son soutien dans ce travail, ainsi que le personnel des laboratoires BRGM pour les analyses réalisées.

La mairie d'Abbaretz et la DREAL Pays-de-Loire qui ont permis ces travaux de recherche sont également remerciées.

Phytoscreening et appareils de mesure terrain

Phytoscreening appliqué aux hydrocarbures, COV et métaux, et couplage aux instruments de terrain

Sébastien KASKASSIAN^{1*}, Maria AGUDELO¹, Michel CHALOT², Catherine LORGEUX³, Pierre FAURE-CATTELOIN⁴, Christophe GEANTET⁵, Chantal LORENTZ⁵, Stéphane FIEVET⁶

¹: TAUW France, 91-93 Boulevard du Parc d'Artillerie, 69007 Lyon, s.kaskassian@tauw.com, m.agudelo@tauw.com

²: Laboratoire Chrono-Environnement (LCE), 4 place Tharradin, 25211 Montbéliard, michel.chalot@univ-fcomte.fr

³: GeoRessources, Faculté des Sciences, Campus Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, catherine.lorgeoux@univ.lorraine.fr

⁴: LIEC, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, pierre.faure@univ.lorraine.fr

³: IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, christophe.geantet@ircelyon.univ-lyon1.fr, chantal.lorentz@irelyon.univ-lyon1.fr

⁶: WESSLING France, 40 rue du Ruisseau, 38070 Saint-Quentin-Fallavier, stephane.fievet@wessling.fr

Résumé

Le phytoscreening permet la détection de certains composés à l'aide des arbres utilisés comme bio-indicateurs. Le projet PHYTOCARB vise à consolider les connaissances de phytoscreening pour les COV et métaux et à élargir le champ d'application aux HAP et hydrocarbures ainsi que tester l'applicabilité d'analyseurs de terrain. Une première phase d'échantillonnage d'arbres est réalisée, sur des sites expérimentaux dont la pollution est connue, pour consolider les protocoles les plus adaptés à la caractérisation de la pollution. Ensuite, les protocoles analytiques les plus pertinents sont mis en œuvre sur des sites réels pour évaluer l'applicabilité du phytoscreening. Les résultats obtenus mettent en évidence que le phytoscreening est applicable à la recherche des COHV, certains métaux et les HAP légers. Cependant, les résultats concernant les BTEX et les hydrocarbures pétroliers ne permettent pas de démontrer l'application du phytoscreening à la recherche de ces types de molécules. Les analyseurs de terrain (XRF pour les métaux et GC Torion® pour les COV et HAP légers) permettent l'obtention de résultats similaires à ceux obtenus au laboratoire. De futures campagnes de prélèvement et analyses devraient permettre d'affiner les protocoles applicables à l'utilisation *in situ* des analyseurs de terrain et d'approfondir les raisons concourant à l'absence de détection des BTEX et hydrocarbures pétroliers.

Introduction

Certaines espèces d'arbres prélèvent des polluants organiques et des éléments traces métalliques présents dans les sols. Ils peuvent donc être utilisés comme bio-indicateurs. La technique de phytoscreening a de nombreux avantages : application rapide et peu coûteuse, notamment dans des zones d'accès difficile, équipement réduit et manuel. Elle consiste à prélever des carottes des cernes extérieures des arbres avec un marteau sondeur équipé d'une pointe creuse et d'un maillet, après avoir retiré l'écorce avec un écorceur (Figure 1).

Le projet PIT [1] a permis de synthétiser des retours d'expérience, notamment l'intérêt du phytoscreening pour identifier les COHV et certains métaux. Il indique également que l'analyse par GCxGC-MS est la méthode de référence pour l'analyse des HAP et des hydrocarbures pétroliers dans les cernes de bois. Cependant, la disponibilité limitée au sein des laboratoires académiques et commerciaux de cet outil analytique, reste un verrou pour permettre une application large du phytoscreening. Des essais s'appuyant sur des techniques de GC-MS 1D, plus classique, avec ou sans fractionnement préalable, sont nécessaires.

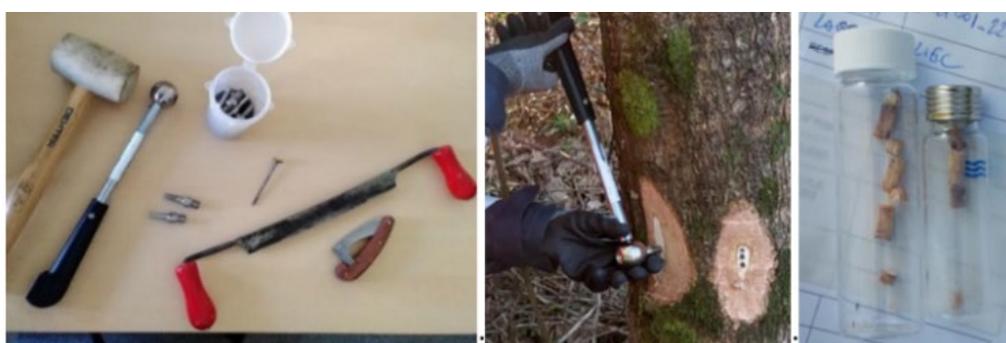


Figure 1 : Matériel et technique d'échantillonnage pour le diagnostic par phytoscreening

L'ADEME, via le programme GESIPOL, soutient le projet PHYTOCARB, proposé par le consortium constitué de TAUW, le LCE, GeoRessources, le LIEC, l'IRCELYON et WESSLING, visant à consolider les connaissances du phytoscreening pour certains polluants (COV et métaux) et à élargir le champ d'application de cette méthode aux hydrocarbures lourds (HAP et alcanes C > 10). La pertinence d'analyseurs de terrain et un transfert de technologie pour faire émerger une offre analytique par un laboratoire acteur des sites et sols pollués sont également étudiés.

Matériel et méthodes

Une première phase d'échantillonnage d'arbres a été réalisée, sur des sites expérimentaux dont la pollution est connue, pour consolider les protocoles les plus adaptés à la caractérisation de la pollution (métaux, COHV, BTEX ou HAP). Les méthodes d'analyse testées pour chaque famille de polluant sont explicitées dans le Tableau 1. De plus, des essais de dopage d'échantillons de bois par des HAP et hydrocarbures pétroliers ont pour objectif de comparer plusieurs méthodes analytiques. Ensuite, les protocoles analytiques les plus pertinents ont été mis en œuvre sur des sites réels pour évaluer les limites d'application du phytoscreening.

Famille de polluant	Métaux	COHV, BTEX et HC C5-C10	HAP et hydrocarbures
Préparation de l'échantillon	Calcination des carottes et reprise des cendres dans une solution de minéralisation.	Extraction des composés volatils des carottes par augmentation de la température	3 protocoles d'extraction : <ul style="list-style-type: none"> • Méthode ASE (hexane / toluène) [1] • Méthode ASE (dichlorométhane) [2] • Extraction à l'éther de pétrole
Méthode d'analyse au laboratoire	ICP-MS et ICP-AES	GC-MS/FID	Après extraction : GCxGC-ToF Après extraction et fractionnement : GC-MS [3] [4]
Méthode d'analyse in situ	LIBS [5] et XRF [6]	GC Torion® [7]	GC Torion® (HAP et hydrocarbures légers)

Tableau 1 : Méthodes de préparation et d'analyse des échantillons de bois

Résultats et discussion

Test de méthodes analytiques pour les hydrocarbures

Différentes méthodes et solvants pour l'extraction des hydrocarbures C10-C40 et HAP ont été testés lors d'essais préliminaires sur des échantillons de bois provenant d'un site pollué afin de déterminer la méthode d'extraction et le solvant les plus adaptés :

- Méthode ASE (hexane / toluène),
- Méthode ASE (dichlorométhane),
- Extraction à l'éther de pétrole.

Les résultats obtenus par GC-MS et GCxGC-ToF suite aux différentes extractions ont permis de choisir la méthode ASE (dichlorométhane) comme la plus adaptée à l'extraction de ces composés. Cette méthode permet l'extraction d'un nombre de molécules élevé et le dichlorométhane permet d'obtenir des blancs plus propres et une meilleure qualité chromatographique.

Afin de tester la capacité des méthodes analytiques GC-MS et GCxGC-ToF à détecter les hydrocarbures C10-C40 et les HAP, des dopages d'échantillons de bois non exposés ont été réalisés par contact avec des solutions connues (pétrole et goudron de houille) :

- Dopage de l'extrait de bois : tester l'effet de la matrice sur le fractionnement et le signal (dopage après extraction) ;
- Dopage du bois : vérifier que tous les composés sont bien récupérés après extraction et fractionnement (dopage avant extraction).

Les analyses ont montré l'absence d'interférence de la matrice bois et des étapes préparatives (extraction/fractionnement) pour la détection des composés dopés. Ces méthodes analytiques sont donc capables de détecter les hydrocarbures et les HAP présents dans le bois :

- GC-MS : nécessite une étape de fractionnement supplémentaire mais est similaire aux techniques déjà disponibles chez certains laboratoires commerciaux,
- GCxGC-ToF : permet de s'affranchir de l'étape de fractionnement mais est une technique peu disponible chez les laboratoires commerciaux.

Ces méthodes ont été utilisées pour analyser des échantillons de bois prélevés au droit d'un site pollué aux hydrocarbures pétroliers (« mare » de pétrole située au pied de certains arbres appelés « ZP »). Les analyses ne permettent pas de mettre en évidence des différences significatives (intensité et signature des fractions aliphatiques ou aromatiques) entre les arbres situés en zone polluée (ZP) et ceux situés en zone non polluée (ZNP) (cf. Figure 2, tronquée à C14 tenant compte des pertes potentielles des hydrocarbures semi-volatils lors des étapes de préparation). La poursuite des travaux devrait permettre d'orienter la méthode analytique la plus adaptée.

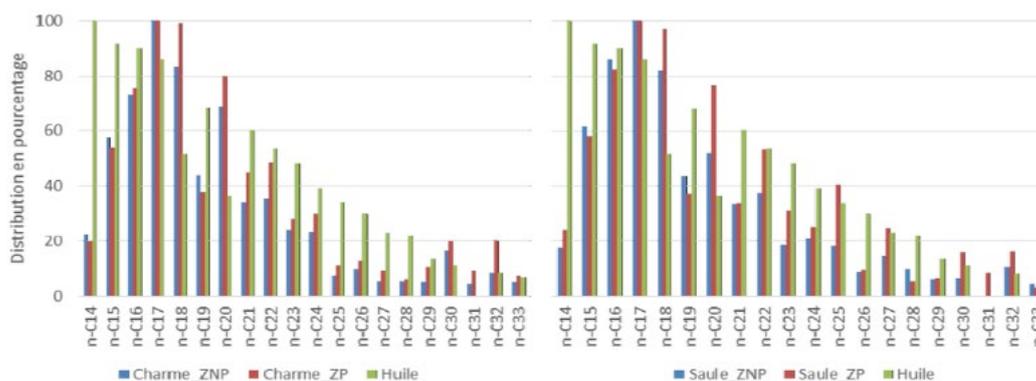


Figure 2 : Distribution des n-alcane (aire sous la courbe de chaque classe rapportée au pic le plus intense) dans l'huile du site (site PEC), le charme (gauche) et le saule (droite) situés en ZP et ZNP obtenus par GC-MS après fractionnement (fraction aliphatique)

Analyseurs de terrain

L'application des analyseurs de terrain pour les échantillons du phytoscreening ont mis en évidence les résultats suivants :

- **Métaux :**

- Préparation des échantillons : les échantillons de bois sont séchés à l'air libre (XRF et LIBS) et broyés pour l'analyse XRF (hachoir à lame) ;
- LIBS : le LIBS ne détecte pas les métaux présents dans les échantillons de bois exposés (LQ trop élevé) ;
- XRF : le XRF de terrain permet de quantifier correctement certains métaux présents dans le bois (Cu, Mn, Zn, les plus mobiles sont ceux transférés dans les arbres – Figure 3), d'autres sont en concentrations trop faibles (Cd, Pb, Sn, Al) ou non corrélés aux données en laboratoire (Cr et Fe). Au vu de la rapidité de la mesure au XRF (90 secondes), différents protocoles de préparation et de mesure sur site sont en cours d'évaluation (mesure directe sur le tronc, mesure après broyage sur site d'échantillon frais, etc.) ;

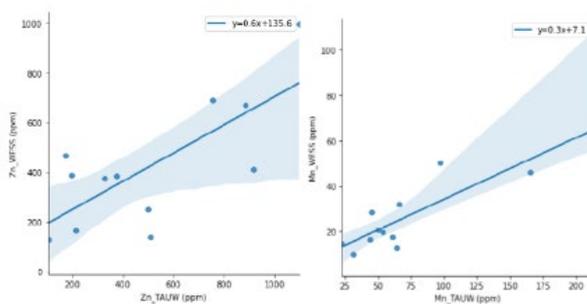


Figure 3 : Comparaison des analyses de laboratoire (WESS : ICP-MS après calcination et minéralisation) et de terrain (TAUW : XRF sur échantillon séché et broyé) pour la recherche des métaux (Zn à gauche, Mn à droite) dans les échantillons de bois exposés (Site VCH)

- **COHV et HAP légers :**

- Préparation des échantillons : conditionnement dans des flacons head-space, chauffage du flacon à 60°C pendant au moins 6 min, exposition de la fibre SPME 5,5 minutes à 60°C et 5,5 minutes à température ambiante ;
- GC Torion® : la plupart des COHV sont bien détectés par le GC Torion® et en proportions comparables à celles des analyses réalisées en laboratoire. Les HAP légers ainsi que quelques hydrocarbures légers sont également détectés par le GC Torion®. De nouvelles campagnes d'investigation sont prévues afin d'étudier l'applicabilité du GC Torion® comme analyseur sur site (COHV et HAP) permettant d'orienter le plan d'échantillonnage d'un diagnostic phytoscreening.

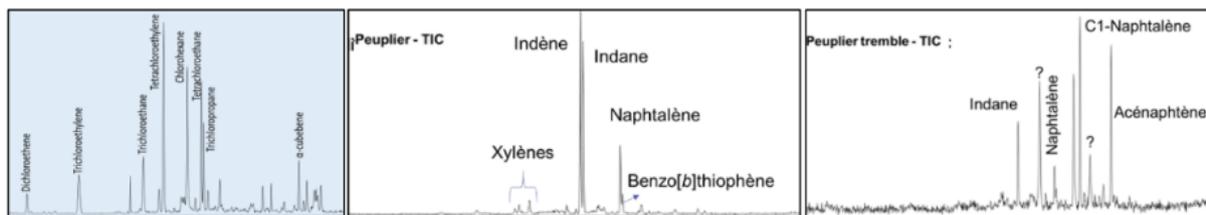


Figure 4 : Spectres obtenus par GC Torion® sur des échantillons de bois exposés (site COHV à gauche, site HAP au centre et à droite)

Application du phytoscreening comme outil de diagnostic

Les résultats obtenus à ce jour confirment les connaissances quant à l'applicabilité du phytoscreening pour cartographier la pollution en COHV et en certains métaux. La Figure 5 corrobore fidèlement la répartition spatiale de la pollution d'un site dont les sols et les gaz du sol (horizon 0-1m) sont impactés par les COHV grâce à l'échantillonnage d'une variété d'essences d'arbres présents sur site (charmes, chênes, frênes, saules, peupliers et érables) sans déceler une tendance associée aux essences échantillonnées.

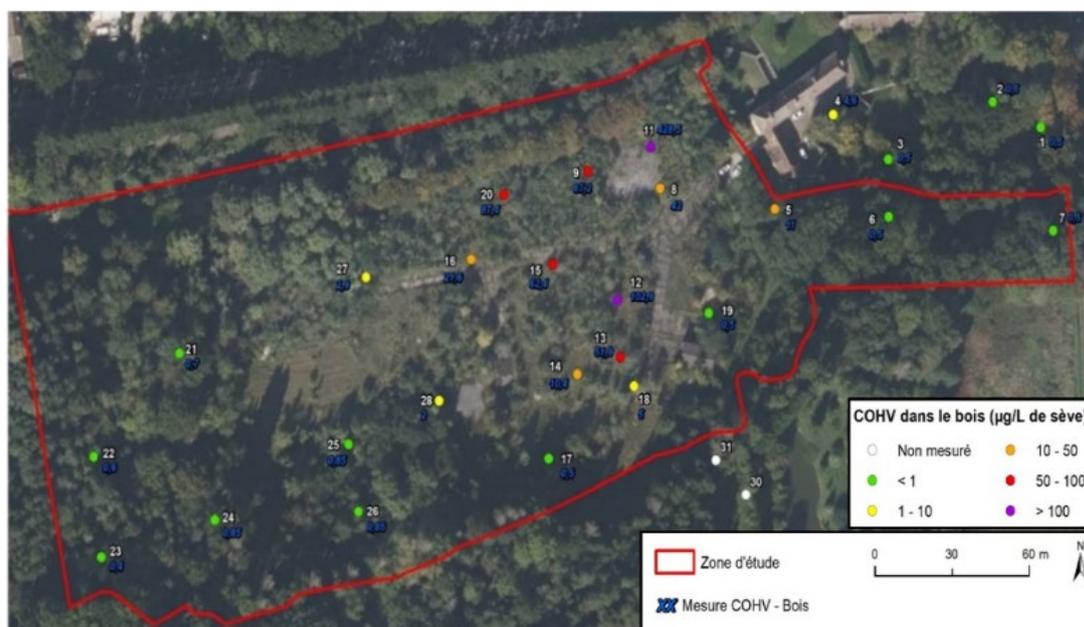


Figure 5 : Cartographie des résultats du diagnostic par phytoscreening sur un site pollué aux solvants chlorés (site SER)

Les investigations réalisées au droit de différents sites pollués aux HAP montrent des résultats encourageants : détection de certains HAP dans le bois (HAP légers : naphtalène, acénaphtylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène). La poursuite des travaux sur les HAP se focalisera sur la détermination des causes de l'absence de détection des HAP lourds et établir une corrélation quantitative entre les concentrations dans le bois et dans les sols.

D'autre part, l'application du phytoscreening à la détection des BTEX n'a pas pu être démontrée. Plusieurs sites ont été investigués mais aucune détection significative des BTEX n'a été mise en évidence dans les arbres malgré des teneurs importantes de ces polluants dans les autres matrices (sol, eaux souterraines et/ou gaz de sol, cf. Tableau 2) et bien que d'autres composés volatils (COHV par exemple) aient été détectés en concentrations significatives dans les toutes les matrices de ces sites, y compris les arbres.

Echantillon	BTEX dans les arbres (µg/L de sève)	BTEX dans les sols (0-1 m ; mg/kg MS)	BTEX dans les eaux souterraines (µg/L)	BTEX dans les gaz de sol (µg/m ³)
SER002	0,2	<0,5	-	-
SER006	<2,4	<0,5	21 000	<52,9
SER007	<2,4	<0,5	550	-
SER008	1,1	0,357	-	253
SER011	<2,4	<0,5	0,8	-
SER014	<2,4	0,74	-	3 111
SER015	<2,4	5 790,6	-	76 342
SER016	<2,4	1 068,4	-	233
SER025	<2,4	<0,5	1,1	<85,5

Tableau 2 : Résultats en BTEX (somme) dans les arbres, les sols et les eaux souterraines (site SER)

Conclusions et perspectives

Les résultats d'analyse des polluants sur les échantillons d'arbres indiquent que le phytoscreening est adapté à la mesure (détection et quantification relative) de certains polluants présents dans le milieu souterrain (sol, nappe, gaz du sol) : COHV, certains métaux et les HAP légers. La poursuite des travaux sur les COHV et les métaux s'attachera à identifier les limites d'application (essence d'arbre, corrélations quantitatives arbres vs. autres milieux).

Cependant, les méthodes d'extraction et d'analyse testées n'ont pas permis de démontrer l'application du phytoscreening pour la recherche de BTEX et d'hydrocarbures pétroliers. Les essais en cours sur la comparaison de méthodes analytiques doivent permettre de guider les protocoles les plus adaptés. D'autre part, de nouveaux essais sont planifiés afin de déterminer les causes de l'absence de détection des BTEX (biodégradation au niveau du système racinaire [8]) et des hydrocarbures pétroliers (faible taux de transfert sol / arbre, biodégradation au niveau du système racinaire [9], difficulté de détection par rapport à un bruit de fond élevé).

Sous réserve d'étapes de préparation des échantillons de bois, les analyseurs de terrain permettent d'anticiper un gain lors de diagnostics phytoscreening : détection et semi-quantification pour certains métaux (XRF après séchage et broyage grossier) et COHV – HAP légers (GC Torion® après mise en température). De par la rapidité des protocoles de prélèvement du phytoscreening (jusqu'à 40 arbres par jour), de prochaines investigations sur site doivent permettre d'évaluer les contraintes d'application opérationnelle (durée et complexité de préparation des échantillons, mesures sur carottes de bois ou directement sur le tronc, etc.)

Références

- [1] ADEME. Chris Balouet et Michel Chalot (2015). Pollution investigation by trees (PIT), methodological guide. 72 pages.
- [2] Biache C., Lorgeoux C., Saada A., Colombano S., Faure P., 2017, Fast method to quantify PAHs in contaminated soils by direct thermodesorption using analytical pyrolysis, *Talanta*, 166, 241-248
- [3] Abuhelou F., Mansuy-Huault L., Lorgeoux C., Catteloin D., Collin V., Bauer A., Jaafar Kanbar H., Gley R., Manceau L., Thomas F., Montargès-Pelletier E., 2017, Suspended particulate matter collection methods influence the quantification of polycyclic aromatic compounds in the river system, *Environmental science and pollution research international*, 24, 28, 22717-22729.
- [4] Tchang-Tchong L., Michels R., Beccaletto L., Bossennec C., Lorgeoux C., Faure P., 2023, Geological and geochemical constraints to the reconstruction of the early paleothermal conditions of the Upper Rhine Graben, *Marine and Petroleum Geology*, 151, 106202
- [5] Kamil, Z.J., Zoory, M.J. & Mohamad, H.J. LIBS technique for plant mineral ratio analysis and environmental and agricultural importance: a comprehensive review. *Eur. Phys. J. D* 78, 27 (2024). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-024-00818-6>
- [6] FELLIN, Marco, Martino NEGRI, Federico MAZZEI, et Roberto ZANUTTINI. 2014. «Charactrisation of ED-XRF Technology applied to wooden matrix.» *WOOD RESEARCH* 59 (4): 533-546.
- [7] Tchang-Tchong L., Michels R., Beccaletto L., Bossennec C., Lorgeoux C., Faure P., 2023, Geological and geochemical constraints to the reconstruction of the early paleothermal conditions of the Upper Rhine Graben, *Marine and Petroleum Geology*, 151, 106202
- [8] Wilson J, Bartz R, Limmer M, Burken J. Plants as bio-indicators of subsurface conditions: impact of groundwater level on BTEX concentrations in trees. *Int J Phytoremediation*. 2013;15(9):900-10. doi: 10.1080/15226514.2013.765769. PMID: 23819284.
- [9] Eze, M.O., Thiel, V., Hose, G.C. et al. Bacteria-plant interactions synergistically enhance biodegradation of diesel fuel hydrocarbons. *Commun Earth Environ* 3, 192 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00526-2>

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Hélène Roussel, Bastien Collet, Caroline Hussard, Cécile Fabre, Héloïse Thouement, Laurine Pierre, Coralie Gosset, Aurélie Pierrieau pour leur participation à cette étude et leurs conseils.

Développement de la dendrochimie appliquée aux sites pollués

Approche multi techniques pour l'analyse des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne

Hugo LOUET¹, Anne-Marie DESAULTY^{2*}, Stefan COLOMBANO³, Philippe LACH⁴, Michel CHALOT⁵

¹ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, h.louet@brgm.fr

² Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, am.desaulty@brgm.fr

³ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, s.colombano@brgm.fr

⁴ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), F-45060, Orléans, France, p.lach@brgm.fr

⁵ Chrono-environnement UMR 6249, Université de Franche-Comté CNRS, F-25000 Besançon, France michel.chalot@univ-fcomte.fr

Résumé

Les sols contaminés par des polluants organiques et métalliques dus aux activités minières et industrielles nécessitent une gestion efficace pour des raisons environnementales, sanitaires et économiques. La dendrochimie, qui utilise les arbres comme bio-indicateurs pour enregistrer la pollution, est une méthode prometteuse pour diagnostiquer ces sols. Le projet GESIPOL ARGOS, coordonné par le BRGM et en partenariat avec TAUW, Chrono-Environnement et l'INRAE, vise à développer une méthode dendrochimique pour mesurer les traceurs de ces pollutions dans les arbres cerne par cerne. Cette méthode peu coûteuse et rapide est adaptée aux zones difficiles d'accès, et permet de comprendre la diffusion d'une pollution à l'échelle d'un site. Durant la première année du projet, des carottes d'arbres prélevées sur le site de Vieux-Charmont ont été analysées, révélant les avantages et limites des techniques utilisées (microdensitométrie, μ EDXRF et LA-ICP-MS). Le programme ARGOS a été développé sur Spyder utilisant le langage python pour traiter les données issues des analyses élémentaires. Les prochaines étapes du projet incluent l'amélioration et le développement des différentes techniques d'analyses bénéfiques au projet, ainsi que le programme ARGOS. Enfin la méthode développée sera testée sur des sites contaminés par des métaux et des composés organiques.

Introduction

La dendrochimie est un outil permettant d'identifier et de dater la pollution sur un site et éventuellement d'en établir l'origine pour déterminer les responsables de celle-ci. Cet outil se base sur l'absorption des nutriments et de certains polluants se trouvant dans le sol par les racines des arbres, mais également sur l'absorption de polluants volatils par les feuilles. Afin de développer cet outil d'analyse dans le cadre de sites et sols pollués, le BRGM, le laboratoire Chrono-Environnement, l'INRAE ainsi que le bureau d'études TAUW collaborent dans le cadre du projet financé par l'ADEME : GESIPOL ARGOS (Micro-Analyse élémentaire et isotopique des cernes des arbres comme outil de suivi chronologique et spatiale des pollutions dans le domaine des sites et sols pollués : Dendrochimie). L'objectif du projet est de développer une méthode validée de caractérisation dendrochimique basée sur une approche multi techniques, permettant la mesure directe et quantitative des traceurs et co-traceurs des polluants cerne par cerne. Le projet ARGOS vise à constituer le premier consortium commercial capable de réaliser à la fois les analyses et les interprétations de dendrochimie en France.

Matériel et méthodes

Dans le cadre du projet ARGOS, un premier site d'étude a été sélectionné afin de développer la méthode. Il s'agit d'un ancien site industriel situé à Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté) La zone échantillonnée dans le cadre de cette étude qui servait pour le stockage des déchets se trouve au milieu du site industriel entre deux anciennes usines (industries horlogère et automobile). La base de données Basol (Site BASOL numéro : 25.0020) et l'étude de Collot et al. (2023) sur le site de Vieux-Charmont montre que les sols de la zone étudiée contiennent des teneurs importantes en Cd, As, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn, Cr, Cu et Fe.

De plus, un ancien site minier, présentant une pollution importante en métaux (As, Pb, Cr, Cu, Ni, Ag, Zn, Cd, Hg), a été échantillonné en juillet dernier. Les échantillons ont été préparés et sont en cours de datation et d'analyse.

Les carottes d'arbre des sites d'études ont été prélevées et étudiées selon le mode opératoire développé et utilisé dans le cadre projet ARGOS et présenté dans la Figure 1.

Pour l'étude des métaux les facteurs de bioconcentration étant élevés pour les feuillus (peuplier, bouleau et saule) comparés aux autres essences d'arbre (Migeon et al., 2009), ce sont ces essences, qui sont privilégiées. La technique d'échantillonnage des arbres pour la dendrochimie et la dendrochronologie consiste à prélever une carotte diamétrale passant par le cœur, à hauteur de poitrine (environ 1 m 30 de hauteur), dans une orientation constante en utilisant une tarière de Pressler. Dans l'idéal les arbres échantillonnés doivent être de la même espèce, d'un âge similaire, de la même taille et en bonne santé. Deux carottages par arbres sont souvent nécessaires afin d'obtenir des données significatives et comparables, ces prélèvements sont sans danger pour l'arbre échantillonné lorsqu'ils sont réalisés correctement. Un échantillon témoin, servant de référence, sur un arbre de la même espèce mais dans une zone non polluée est recommandé.

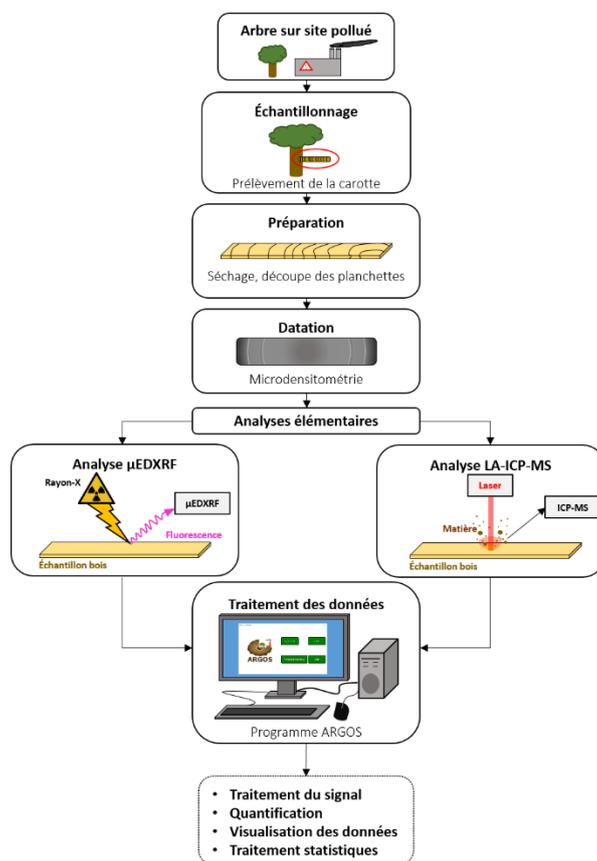


Figure 1 : protocole de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons développé et utilisé dans le projet ARGOS.

Après le prélèvement, la préparation consiste au séchage de la carotte pendant 2 à 3 jours dans une étuve à 40 °C. La carotte est ensuite découpée en planchette de 2 mm d'épaisseur en utilisant une scie à lames jumelles permettant d'avoir une épaisseur constante le long de la planchette.

Les planchettes sont ensuite analysées par microdensité indirecte aux rayons X qui permet de produire des profils microdensitométriques pour chaque arbre étudié (Polge, 1978). Les différents niveaux de gris observés sur ces profils sont directement liés à la densité de bois permettant ainsi de définir avec précision les limites de cernes annuels de croissance de l'arbre et de qualifier sa réponse aux variations de son environnement.

Des analyses par μ EDXRF et LA-ICP-MS ont été effectuées sur des planchettes de bouleau et de peuplier issues du site d'étude de Vieux-Charmont ainsi que sur les standards externes utilisés en LA-ICP-MS pour la quantification des échantillons. L'analyse par μ EDXRF (pour spectrométrie par microfluorescence X à dispersion d'énergie) est une technique d'analyse non destructive basée sur la réponse de l'échantillon à un rayonnement X. Le spectre d'énergie émis est caractéristique de la composition de l'échantillon avec des raies d'émission spécifiques aux éléments présents et l'intensité de ces raies proportionnelles à leur concentration. Dans le cadre du projet ARGOS, le spectromètre M4-TORNADO-PLUS de la marque Bruker® est utilisé pour les analyses par μ EDXRF. Contrairement à l'analyse par μ EDXRF, l'analyse par LA-ICP-MS (pour spectrométrie à source plasma couplée à un système d'ablation laser) est semi-destructive. Un faisceau laser pulsé (de fréquences et de tailles choisis selon les conditions souhaités) est focalisé à la surface de l'échantillon. Le panache de particule et d'ions généré par l'ablation est ensuite transporté via un flux constant d'hélium gazeux auquel est ensuite ajouté de l'azote (gaz) et de l'argon (gaz) vers un ICP-MS. Ce panache est ensuite ionisé dans un plasma à couplage inductif, et les espèces atomiques sont transportées sous forme d'ions, séparées et analysées en fonction de leurs rapport masse/charge au fil du temps. Dans le cadre du projet ARGOS le laser à source gazeuse Eximer (EXCIted diMER) Argon Fluor Cetac® Excite 193nm, ainsi que l'ICP-MS Agilent® 8900 Triple-Quadripole sont utilisés pour les analyses LA-ICP-MS.

Afin de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques obtenues lors du projet ARGOS, un programme informatique a été développé sur Spyder (Scientific PYthon Development EnviRonment) utilisant le langage python. L'application permet de traiter, quantifier et visualiser les données issues des cartographies (ou simple ligne) de LA-ICP-MS, mais également de visualiser les données (quantifiées ou non par le logiciel M4 Tornardo) de l'EDXRF. Enfin il est également possible d'effectuer des traitements statistiques sur les jeux de données LA-ICP-MS et EDXRF et de fusionner les deux. Ce programme informatique est toujours en développement, et le sera tout au long du projet ARGOS.

Résultats et discussion

La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée.

Concernant l'analyse des standards par μ EDXRF, les résultats obtenus sont cohérents pour la plupart des matrices et éléments (sauf concentrations proche de la limite de quantification et interférences). Concernant l'analyse par μ EDXRF des échantillons prélevés sur le site de Vieux-Charmont, les conditions d'analyses utilisées ont permis de détecter plusieurs éléments chimiques (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P, Mn, S et Zn) dont l'étude est d'un grand intérêt pour suivre l'étendu d'une contamination sur un site pollué. Les analyses préliminaires (portant seulement sur quelques échantillons) du deuxième site d'étude ont permis de détecter et de quantifier un élément d'intérêt majeur pour l'étude de ce site : l'arsenic. En effet, cet élément, présent en très faible quantité dans les arbres, est néanmoins observable dans les échantillons prélevés sur le site. Ces résultats sont toutefois préliminaires : la datation n'ayant pas encore été réalisée, il n'est pas encore possible de corrélérer ces résultats avec les données du site (historique du site, piézomètres, pH, etc.). Sur les cartographies obtenues, l'évolution de la concentration en fonction des cernes d'arbres est identifiable et permet donc de suivre l'évolution temporelle de la concentration des éléments chimiques. De plus, on constate des corrélations entre l'évolution de plusieurs éléments chimiques au sein d'un même échantillon, ainsi que des variations de concentrations dû à l'anatomie de l'arbre (transition aubier/duramen). L'analyse par LA-ICP-MS des échantillons de Vieux-Charmont permet de détecter et de quantifier un grand nombre d'éléments (B, Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg et Pb) avec des limites de détection très basses (ppm [$\mu\text{g/g}$] voir ppb [ng/g]) comparées à celles obtenues en μ EDXRF. Dans les échantillons analysés, comme pour la μ EDXRF on note la présence de corrélation entre certains éléments (par exemple entre Zn, Cd et Pb qui sont des polluants présents sur le site d'étude). De plus, on retrouve également des changements de concentration au niveau de la transition entre l'aubier et le duramen, un facteur important à prendre en compte lors des analyses dendrochimiques. Le nombre d'éléments détectés et quantifiés dans les planchettes de bois est beaucoup plus important en LA-ICP-MS qu'en μ EDXRF, en raison des très bonnes limites de détection en spectrométrie de masse. Les concentrations obtenues pour les deux méthodes d'analyse sont du même ordre de grandeur mais il y a quand même des différences qui devront être corrigées en travaillant sur la quantification en LA-ICP-MS et les standards utilisés. En comparaison, la μ EDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et permet d'analyser des planchettes de grande taille alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi-destructive, plus difficile de mise en œuvre mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments avec une très bonne limite de détection. Ces deux techniques sont donc complémentaires et c'est leur couplage qui va permettre une analyse dendrochimique exhaustive de l'échantillon.

Le programme ARGOS a permis d'obtenir des représentations graphiques des cartographies réalisées, mais également d'obtenir le profil de la concentration des éléments pour chaque ligne analysée et/ou la moyenne de plusieurs lignes. De plus, le programme a également permis de réaliser des traitements statistiques sur les résultats pour les deux techniques d'analyse, ce qui est essentiel pour l'interprétation dendrochimique des résultats. Enfin, il permet également de comparer les résultats des deux techniques d'analyse en comparant l'évolution de la concentration sur un échantillon pour chacune des techniques d'analyse.

Conclusions et perspectives

Afin de développer notre méthode, nous avons travaillé sur des carottes de peuplier et de bouleau prélevées par le laboratoire Chrono-Environnement sur le site de Vieux-Charmont (Bourgogne-Franche-Comté), friche industrielle autrefois soumise à une activité industrielle horlogère et automobile. Ces carottes ont ensuite été préparées, transformées en planchette et datées par l'INRAE puis analysées au BRGM. L'étude de ces planchettes a permis de révéler les atouts et limites de chaque technique d'analyse. La datation par microdensitométrie est difficile à établir pour les feuillus (peuplier et saule), car leur limite de cerne est peu marquée. L'analyse par μ EDXRF a l'avantage d'être rapide, non destructive et de permettre d'analyser des planchettes de grande taille, alors que l'analyse par LA-ICP-MS est semi destructive, plus difficile de mise en œuvre, mais permet d'analyser un grand nombre d'éléments, dont les métaux présents dans les sols du site de Vieux-Charmont et que l'on retrouve dans bon nombre de sites et sols pollués français (Hg, Pb, As, etc.). Le programme informatique ARGOS qui a été développé dans le cadre de ce projet permet de traiter et fusionner les données obtenues à partir des différentes techniques analytiques (analyse rétrospective microdensitométrie, LA-ICP-MS et μ EDXRF), mais aussi de leur appliquer des traitements statistiques.

Dans le cadre du projet, deux campagnes d'échantillonnage ont et vont avoir lieu dans les prochains mois afin de tester la potentialité de la méthode sur un site soumis à une forte contamination métallique et un site soumis à une contamination organique (pollution chlorée). L'échantillonnage de ces sites permettra de perfectionner les méthodes d'analyses mises en place et également d'introduire de nouvelles variables à l'interprétation des résultats (conditions météorologiques, comparaison avec des piézomètres, etc.). De plus, la micro-Tomographie à rayon X sera utilisée afin d'améliorer la datation qui est difficile pour les essences d'arbres étudiées. Des inter comparaisons sont prévues avec d'autres techniques d'analyse (e.g. l'ITRAX pour l'analyse μ EDXRF). Le développement de l'analyse par LA-MC-ICP-MS pour l'analyse isotopique d'élément tel que le plomb permettant de retracer l'origine de la pollution est également envisagé. Enfin, le programme informatique continuera d'être développé et amélioré pour pouvoir notamment implémenté tout au long du projet les différents types de données acquises et utiles pour le projet (données météorologiques, données issues des différentes techniques d'analyses, statistiques, etc.), mais aussi pour leur représentation et leur traitement statistiques.

Remerciement

Merci à Nassim Belmokhtar et Philippe Rozenberg de l'INRAE pour l'échantillonnage et la datation des échantillons ainsi que leur expertise sur le domaine des arbres, à Maria Agudelo et Sébastien Kaskassian de TAUW pour l'échantillonnage et les informations fournies tout au long du projet ARGOS. Merci également à Claire Aupart, Sébastien Perret, Stéphane Gaboreau et toutes les personnes au sein du BRGM qui ont aidé au développement d'ARGOS. Enfin, merci à l'ADEME et en particulier à Helene Roussel pour le soutien fourni au projet.

Bibliographie

Collot, J. et al. (2023). Floristic survey, trace element transfers between soil and vegetation and human health risk at an urban industrial wasteland. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132169. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132169>

Migeon, A. et al. (2009). Metal accumulation by woody species on contaminated sites in the north of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 204(1–4), 89–101. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0029-5>

Polge, H. (1978). Fifteen years of wood radiation densitometry. *Wood Science and Technology*, 12(3), 187–196. <https://doi.org/10.1007/BF00372864>