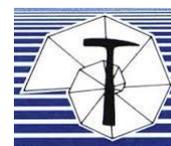


Moyens d'investigation des sites pollués situés en milieu karstique (projet Chlorokarst)

Inventaire et analyse critique

Rapport final

25 Mai 2018





Mentions légales

Mandant

Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et biotechnologie, CH-3003 Berne

L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Mandataires

eOde Sàrl, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel. eOde est un bureau de conseils spécialiste des sites pollués et de la géostatistique environnementale.

MFR Géologie-Géotechnique SA, 9 rue de Chaux, CP 745, CH-2800 Delémont 1. MFR est un bureau d'études spécialisé dans les domaines des risques naturels, géologie, hydrogéologie, géotechnique, géothermie, sites pollués et environnement.

Centre d'hydrogéologie et de géothermie (CHYN), Université de Neuchâtel, rue Emile Argand 11, CH-2000 Neuchâtel. Le CHYN est un organisme de recherche et d'enseignement dans les domaines de l'hydrogéologie et de la géothermie.

Auteurs

Hélène Demougeot-Renard (eOde), André Bapst (MFR), Philippe Renard (CHYN).

Accompagnement OFEV

Christiane Wermeille, Reto Tietz.



Table des matières

1. INTRODUCTION.....	7
1.1. Contexte et problématique	7
1.2. Le projet Chlorokarst	8
1.3. Contenu du rapport.....	9
2. DEMARCHE REGLEMENTAIRE	11
3. INVENTAIRE ET ANALYSE DES MOYENS D'INVESTIGATION.....	13
3.1. Potentiel de pollution des sites pollués	14
3.1.1. Evaluation des émissions des foyers de pollution	14
3.1.2. Caractérisation des foyers de pollution.....	15
3.2. Exutoires des bassins versants	21
3.2.1. Caractéristiques des pollutions aux exutoires	21
3.2.2. Prélèvements ponctuels	23
3.2.3. Préleveurs automatiques.....	27
3.2.4. Capteurs passifs intégratifs	28
3.2.5. Mesures de paramètres en continu	35
3.3. Connexion hydraulique entre sites pollués et exutoires	37
3.3.1. Délimitation du bassin versant et modèles géologiques 3D	37
3.3.2. Essais de traçage.....	44
3.3.3. Tests hydrauliques	47
3.3.4. Signatures chimiques	49
3.3.5. Signatures isotopiques	55
3.3.6. Modèles hydrogéologiques.....	60
4. CONCLUSION	67



1. INTRODUCTION

1.1. Contexte et problématique

L'ordonnance sur les sites contaminés du 26 août 1998 (OSites¹) définit les conditions d'évaluation et de gestion des sites pollués en Suisse, respectivement aires d'entreprise, décharges et anciens lieux d'accident issus de notre passé industriel. L'ordonnance décrit les conditions d'appréciation des besoins de surveillance et d'assainissement, à partir de données collectées dans les biens environnementaux à protéger et de la comparaison des concentrations mesurées dans les eaux, les sols et l'air à des valeurs de référence (valeurs de concentration). Les techniques d'investigation recommandées sont détaillées dans les aides à l'exécution de l'OFEV.

Les conditions d'évaluation de l'impact des sites pollués sur la qualité des eaux souterraines ont initialement été élaborées pour des milieux aquifères poreux. Les réserves en eaux souterraines du pays ne sont pourtant pas localisées uniquement dans ces terrains. On estime en effet que le karst recouvre environ 25% du territoire et contribue à l'alimentation en eau potable de près de 20% des ménages (ISSKA, 2012). On évalue en outre à près de 14% le nombre de sites pollués situés en terrain karstique, soit environ 5'350 sites concernés (**Figure 1**) dont la plupart avec des hydrocarbures chlorés (HCC).

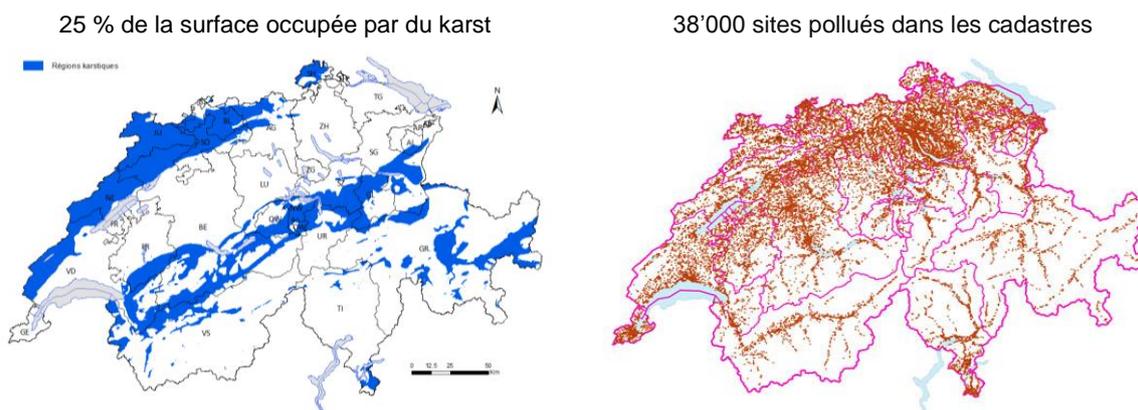


Figure 1 Localisation des surfaces occupées par du karst (en bleu à gauche) et des sites pollués recensés dans les cadastres (points marrons à droite) en Suisse. Le recoupement fait apparaître 5'350 sites pollués situés en terrain karstique. D'après (Bapst et al., 2012).

Or les sites pollués situés en milieu karstique posent des difficultés d'évaluation et d'investigation en raison de conditions particulières d'écoulement des eaux et de transport des polluants.

Dans les aquifères poreux, les eaux s'écoulent à des vitesses relativement lentes (généralement entre 1 et 3 mètres/jour). Dans les aquifères karstiques, les eaux s'écoulent principalement par le réseau de fissures et cavités dans le massif rocheux, à des vitesses pouvant être extrêmement rapides (jusqu'à quelques dizaines, voire une centaine de mètres/heure).

Les substances chimiques émises par un site pollué en milieu karstique peuvent ainsi être véhiculées sur de grandes distances en très peu de temps, à plusieurs kilomètres du foyer de pollution, sous forme dissoute ou colloïdale. Une complication supplémentaire intervient avec le transport des hydrocarbures chlorés, car ceux-ci peuvent être présents sous forme de phase organique pure, plus dense que l'eau (DNAPL²). Leur dissémination est alors davantage guidée par la géométrie du réseau karstique,

¹ Ordonnance sur les sites contaminés, RS 814.680.

² Dense non aqueous phase liquid.

induisant des zones de stockage de la pollution dans les points bas du réseau, avec des relargages ultérieurs sous l'effet des fluctuations des conditions hydrologiques (**Figure 2**).

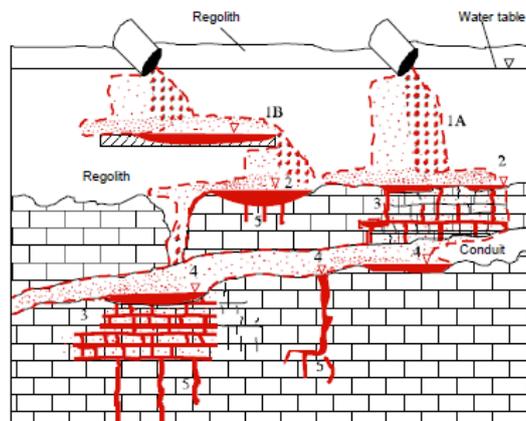


Figure 2 Représentation schématique de la répartition de solvants chlorés (avec présence de DNAPL) dans un massif karstique (section verticale) (Wolfe, 1997).

L'OSites implique que les substances émises par un site pollué peuvent être mesurées au foyer de pollution, et que les immissions en nappe sont mesurables à faible distance de celui-ci, en « aval à proximité du site », dans la zone où « les concentrations en substances provenant du site sont encore à peine diluées ». Mais le positionnement de forages piézométriques à de telles distances ne permet généralement pas de mesurer des concentrations représentatives de l'état de pollution des eaux souterraines karstiques (concentrations élevées si le forage traverse une fracture en connexion hydraulique avec le foyer de pollution, concentrations faibles sinon), ou bien ne peut être mené qu'à des coûts disproportionnés, en raison de la grande profondeur du toit de la nappe.

Les points d'observation les plus aisés de la qualité des eaux souterraines sont alors les exutoires des bassins versants karstiques (sources), lorsque ceux-ci sont en connexion hydraulique avec les sites pollués. Mais ces exutoires se trouvent généralement situés à plusieurs kilomètres des sites pollués, de sorte que les concentrations en substances qui peuvent y être mesurées sont faibles sous l'effet de la dilution. Elles sont également très fluctuantes, le débit des sources et les relargages de substances étant très sensibles aux conditions pluviométriques. Elles peuvent par ailleurs correspondre aux apports cumulés de divers sites pollués, et se pose dans ce cas la question de la contribution de chacun des sites à la pollution, à l'échelle du bassin versant.

1.2. Le projet Chlorokarst

Le projet Chlorokarst a été piloté et financé par l'OFEV pour définir les conditions d'évaluation des sites pollués aux hydrocarbures chlorés situés en milieu karstique dans le cadre de l'OSites et étudier les moyens d'investigation adaptés à leurs spécificités. Initié en 2011 par un inventaire des sites pollués sur karst sur l'ensemble du territoire, le projet s'est poursuivi jusqu'en décembre 2017, avec 2 volets principaux :

- **Volet réglementaire.** Les conditions d'évaluation des besoins de surveillance et d'assainissement ont été discutées dans un groupe de travail constitué des représentants des principaux cantons concernés par la problématique (AG, BE, BL, NE, JU, SO, VD), ainsi que des sections Sites contaminés et Bases hydrogéologiques de l'OFEV. Une démarche réglementaire a été établie sur cette base par l'OFEV et les partenaires du projet.

- **Volet technique.** Un inventaire de moyens d'investigation adaptés a été établi, et une sélection d'entre eux a été testée sur des terrains d'essai mis à disposition par les cantons pour les besoins du projet.

Le projet a été réalisé de manière conjointe par les bureaux eOde et MFR et par le CHYN, la coordination étant assurée par eOde.

Le volet réglementaire a abouti à une aide à l'exécution de l'OFEV (OFEV, 2018). Le volet technique fait l'objet du présent rapport. Il dresse un état des lieux critique des moyens d'investigation qui peuvent être mis en œuvre pour récolter les données nécessaires à l'évaluation des sites selon la démarche réglementaire décrite dans l'aide à l'exécution. Il illustre les conditions d'utilisation de certains de ces outils à partir des essais réalisés dans le contexte de Chlorokarst, ou bien sur la base de travaux rapportés dans la littérature.

D'autres documents ont été rédigés par les partenaires dans le contexte de Chlorokarst :

- Un rapport initial dressant un état de la situation des sites pollués aux hydrocarbures chlorés en milieu karstique en Suisse (Bapst et al., 2012),
- Un rapport dressant l'inventaire de moyens d'investigation et de terrains d'essai, et détaillant les programmes d'investigation prévus sur les terrains d'essai (Bapst et al., 2014),
- Un rapport présentant les résultats obtenus par l'équipement d'une quinzaine d'exutoires karstiques par des capteurs passif intégratifs de type Sorbicell (Renard et al., 2017),
- Un article sur les capteurs passifs intégratifs dans les actes de la conférence Eurokarst qui s'est tenue en 2016 à Neuchâtel (Demougeot-Renard et al., 2017).

Des travaux de Master en hydrogéologie et géothermie ont de plus été menés par des étudiants :

- La modélisation 3D d'un aquifère karstique dans le cadre de l'étude de la décharge des Frêtes (NE) (Cholet, 2011),
- La caractérisation d'un site pollué aux solvants chlorés sur calcaire par essais hydrauliques et de traçage (site de Türlér, Olten) (SO) (Tomson, 2016),
- La modélisation 3D du bassin versant du Betteraz dans le cadre du projet Chlorokarst (JU) (Trunz, 2017).

1.3. Contenu du rapport

Le présent rapport effectue un tour d'horizon des outils et méthodes d'investigation pouvant être utilisés pour évaluer les sites selon l'aide à l'exécution (OFEV, 2018). Les outils sont décrits et leur mode de fonctionnement expliqué. Leurs avantages et inconvénients sont discutés, et leur état actuel de développement indiqué. Les résultats significatifs obtenus à partir des tests réalisés sur les terrains d'essai illustrent certains d'entre eux. Les outils testés ont été sélectionnés pour caractériser des pollutions aux hydrocarbures chlorés, mais certains d'entre eux sont applicables aussi à d'autres substances.

Le rapport comporte 4 chapitres. Après le **chapitre 1** d'introduction, le **chapitre 2** rappelle les principes de la démarche d'évaluation des sites pollués sur karst décrite dans l'aide à l'exécution. Le **chapitre 3** présente les moyens d'investigation utilisables pour mettre en œuvre la démarche, en commençant par les outils de caractérisation du potentiel de pollution (§ 3.1), puis par les dispositifs de mesure aux exutoires des bassins versants (§ 3.2), pour terminer avec les méthodes de détermination des connexions hydrauliques existant entre les sites pollués et les exutoires et des contributions des sites à la pollution des exutoires (§ 3.3). Le **chapitre 4** est dédié à la conclusion.



2. DEMARCHE REGLEMENTAIRE

La démarche d'évaluation des sites pollués sur karst décrite dans l'aide à l'exécution (OFEV, 2018) est recommandée dans les situations où la démarche classique de l'OSites s'avère inapplicable. Cette situation se rencontre généralement lorsque les sites pollués se situent directement sur des terrains karstiques. La démarche classique n'est en effet applicable que dans certaines situations où les sites pollués ne sont pas localisés directement sur le massif karstifié, mais sur une couche de terrains poreux tertiaires ou quaternaires d'épaisseur significative recouvrant le karst.

La démarche spécifique se base sur 3 éléments (**Figure 3**) :

- **Le potentiel de pollution du site pollué**, évalué à partir des concentrations dans les lixiviats émis par les terrains constitutifs des foyers de pollution,
- Les concentrations dans l'eau souterraine aux **exutoires du bassin versant**,
- **Les connexions hydrauliques** existant entre le site pollué et l'exutoire (ou les exutoires).

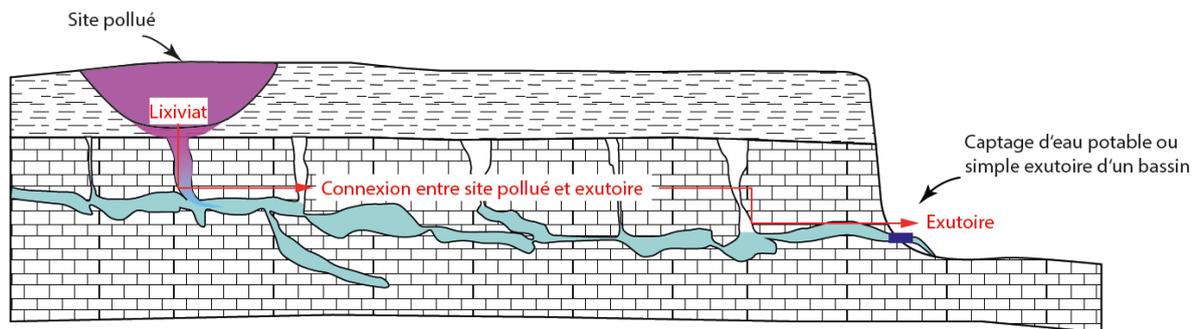


Figure 3 Représentation schématique des trois éléments de base de la démarche réglementaire d'évaluation des besoins de surveillance et assainissement des sites pollués en milieu karstique.

La démarche consiste à comparer les concentrations mesurées ou évaluées dans les lixiviats émis par le site pollué et les eaux des exutoires des bassins versants à des valeurs de référence. Elle se base sur le principe que le site pollué est très probablement en connexion hydraulique avec l'exutoire s'il se trouve dans son bassin versant hydrogéologique. La connexion hydraulique ne doit donc pas être démontrée par défaut. Son existence ne devra être prouvée que dans des situations douteuses.

Les valeurs de référence à appliquer sont :

- Les valeurs de concentration de l'Annexe 1 de l'OSites, pour ce qui concerne les analyses de lixiviats reflétant le potentiel de pollution du site pollué, par application de l'art. 9, al. 1, let. a, OSites,
- Les seuils de quantification ou les valeurs indicatives des « Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines » (OFEV, 2004) selon l'usage des exutoires karstiques, pour ce qui concerne les analyses de leurs eaux.

Dans le détail, les analyses des eaux des exutoires sont comparées :

- Aux seuils de quantification (SQ) des méthodes analytiques, lorsque la source est un captage d'intérêt public ou se trouve dans un périmètre de protection des eaux souterraines par application de l'art. 9, al. 2, let. a OSites,
- Aux seuils de quantification (SQ) des méthodes analytiques et aux valeurs indicatives (VI) des « Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines » (OFEV, 2004), lorsque la source n'est pas captée ou est un captage d'intérêt privé.

Les valeurs à appliquer sont en effet différentes selon que la source est captée pour un usage public, ou pas.

Les tableaux 1 et 2 de l'aide à l'exécution décrivent les différentes situations selon le dépassement ou non de ces valeurs, et les classifications qui en découlent pour les sites pollués : site pollué ne nécessitant ni surveillance ni assainissement, site dont la mise en danger doit être estimée, site à surveiller, site à assainir.

La surveillance porte généralement sur les exutoires, et non les foyers de pollution, pour lesquels il est difficile de répéter une analyse de lixiviats au cours du temps.

Une estimation de la mise en danger est requise dans les situations intermédiaires où :

- soit le potentiel de pollution est démontré par des dépassements des valeurs de l'Annexe 1 OSites par les lixiviats, mais avec une atteinte faible des exutoires (concentrations mesurées comprises entre SQ et VI),
- soit l'atteinte des exutoires est clairement démontrée (concentrations > VI) mais sans preuve de potentiel de pollution (concentrations dans les lixiviats < Annexe 1 OSites).

La décision de classement en site nécessitant une surveillance ou site nécessitant un assainissement est dans ce cas laissée à l'appréciation des cantons et des autorités fédérales, en tant qu'autorités d'exécution de l'OSites.

On se référera au module d'aide à l'exécution pour les détails de la démarche et ses conditions d'application (OFEV, 2018).

3. INVENTAIRE ET ANALYSE DES MOYENS D'INVESTIGATION

Ce chapitre décrit les différents outils et méthodes d'investigation inventoriés permettant de caractériser les 3 éléments de base de la démarche réglementaire dont les principes ont été rappelés au chapitre précédent.

L'inventaire n'est pas exhaustif, mais balaie les moyens d'investigation qui sont apparus pertinents à la date de réalisation de l'étude Chlorokarst. La priorité a été donnée aux moyens d'investigation largement éprouvés (p.ex. essais de traçage, prélèvements ponctuels), en les complétant par des méthodes plus novatrices présentant un intérêt pour les sites pollués sur karst. Les informations fournies sont issues de publications scientifiques et techniques, des connaissances et expériences des partenaires du projet, et des tests réalisés sur les terrains d'essai du projet.

Les outils et méthodes présentés dans le chapitre sont listés dans le **Tableau 1**, en précisant leur niveau de développement (fonctionnels ou novateurs).

Tableau 1 Liste des outils et méthodes recensés pour l'investigation de sites pollués sur karst.

Moyens d'investigation	Fonctionnels	Novateurs	Commentaire	Page
Chap. 3.1 : Potentiel de pollution des sites pollués				
<i>3.1.1 Emission de lixiviats des foyers de pollution</i>				
Analyse de percolats	X			14
Test de lixiviation en colonne	X		- Non adapté aux terrains consolidés	14
Test de lixiviation virtuel	X		- Approximation	15
<i>3.1.2 Caractérisation des foyers de pollution</i>				
3.1.2.1 Informations historiques	X		- Mesure indirecte	15
3.1.2.2 Méthodes géophysiques	X	X	- Stades de développement variés - Mesure indirecte	16
3.1.2.3 Essais de pompage intégraux		X	- Mesure indirecte	18
Chap. 3.2 : Exutoires des bassins versants				
3.2.2 Prélèvements ponctuels	X		- Plusieurs prélèvements au cours du temps sont requis	23
3.2.3 Préleveurs automatiques	X		- Coûts élevés et dispositifs à adapter au prélèvement des composés volatils	27
3.2.4 Capteurs passifs intégratifs	X			28
3.2.5 Mesures en continu	X		- Mesure indirecte	35
Chap. 3.3 : Connexions hydrauliques entre sites pollués et exutoires				
3.3.1 Modèles géologiques	X			37
3.3.2 Essais de traçage	X			44
3.3.3 Tests hydrauliques	X			47
3.3.4 Signatures chimiques	X			49
3.3.5 Signatures isotopiques		X		55
3.3.6 Modèles hydrogéologiques	X	X	- Stades de développement variés	60

3.1. Potentiel de pollution des sites pollués

3.1.1. Evaluation des émissions des foyers de pollution

Les principales méthodes recommandées par l'OFEV pour évaluer si un site pollué émet des substances dangereuses pour les eaux sont :

- L'analyse d'eaux de percolation pouvant être collectées sur le site,
- La réalisation de tests de lixiviation sur des matériaux solides prélevés dans les foyers de pollution présumés,
- L'estimation des concentrations qui peuvent être attendues dans les eaux de percolation, à partir des concentrations totales mesurées dans des échantillons solides (« test de lixiviation virtuel »).

Ces méthodes sont décrites dans le détail dans l'aide à l'exécution de l'OFEV sur les méthodes d'analyses utilisables dans le domaine des déchets et des sites pollués (OFEV, 2017)³.

La collecte d'eaux de percolation est souvent pratiquée sur les sites d'anciennes décharges. Dans la décharge des Frêtes du canton de Neuchâtel par exemple (site 6431-D-0001 du cadastre neuchâtelois des sites pollués, coordonnées CH-1903+ : 2'545'202.5, 1'211'801.1), localisée directement sur terrain karstique dans un ancien vallon naturel, des eaux de percolation ont pu être échantillonnées à la sortie d'un drain installé sous la décharge. Les analyses de ces eaux ont mis en évidence la présence de métaux, d'éléments majeurs et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, avec quelques dépassements des valeurs de l'Annexe 1 de l'OSites suivant la période de prélèvement des échantillons, les concentrations et les débits étant soumis à de fortes fluctuations (MFR, 2012).

Lorsque les eaux de percolation ne s'écoulent pas naturellement ni dans un dispositif en place, la réalisation de forages dans le foyer de pollution ou à proximité immédiate, est également pratiquée. Des forages verticaux crépinés à hauteur des terrains formant l'encaissant de la décharge, ou bien encore des forages horizontaux sous le foyer de pollution, peuvent par exemple être utilisés pour recueillir des lixiviats.

Les tests de lixiviation selon l'OSites consistent à prélever du sous-sol du foyer de pollution présumé, et à le placer dans une colonne au laboratoire pour le soumettre à l'action lixiviante d'eau désionisée et désoxygénée (**Figure 4**). Trois lixiviats sont réalisés, les substances polluantes étant mesurées dans les trois. Les valeurs mesurées les plus élevées sont déterminantes pour l'évaluation. Ces tests sont adaptés à des terrains non consolidés dont le coefficient de perméabilité est supérieur à 10^{-6} m/s. Ils ne conviennent pas à des terrains consolidés, le remplissage de la colonne étant impossible, sauf broyage des matériaux qui enlèverait tout intérêt au test. Ils ne sont donc généralement pas applicables aux matériaux karstiques.

³ Cette aide à l'exécution est actualisée tous les 2 à 4 ans par l'OFEV pour tenir compte de l'évolution des techniques analytiques.

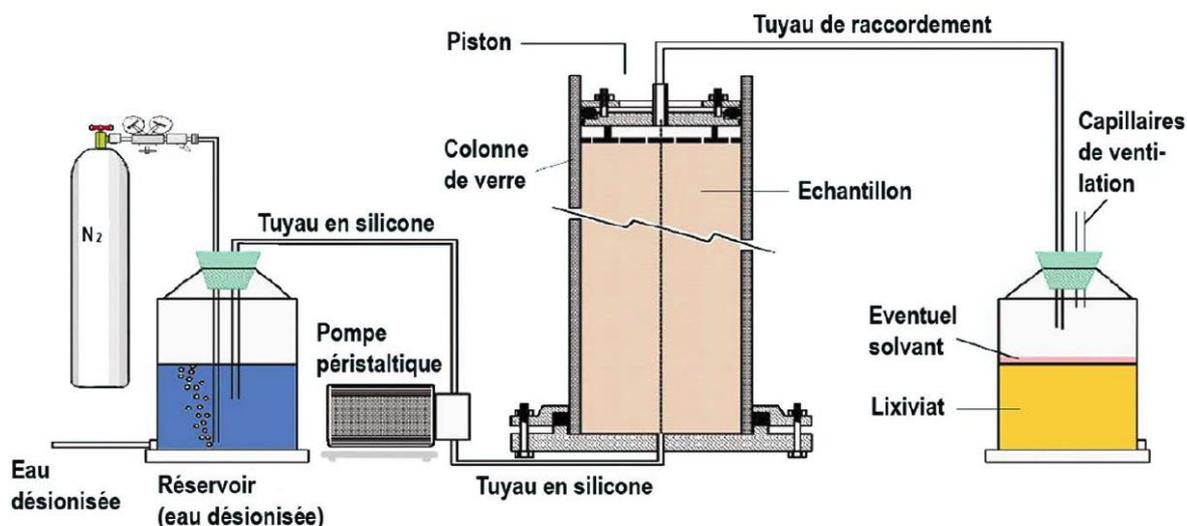


Figure 4 Schéma de l'installation requise pour un test de lixiviation en colonne selon l'OSites (OFEV, 2017).

L'estimation des concentrations recommandée dans l'aide à l'exécution (OFEV, 2017) consiste en un calcul des concentrations des substances organiques dans les différentes phases du terrain, - eau, gaz et sol -, dans une situation d'équilibre thermodynamique. Ces calculs sont effectués à partir des concentrations totales en substances mesurées dans un échantillon de terrain prélevé dans le foyer de pollution. Les équations présentées dans le document sont valables en l'absence de substance sous forme de produit pur et en présence d'une seule substance. Une adaptation doit donc être menée pour tenir compte de la présence de phase pure ou d'autres substances organiques qui modifient les équilibres thermodynamiques. Ces « tests de lixiviation virtuels » peuvent être appliqués à des terrains karstiques pour estimer les émissions possibles de substances vers les eaux, mais - comme pour les terrains poreux - en ayant conscience des limites liées aux nombreuses approximations qui doivent être menées. Dans un contexte karstique, le prélèvement d'échantillons solides pour analyse peut de plus s'avérer difficile ou bien nécessiter des moyens techniques et financiers disproportionnés, car les foyers de pollution peuvent se trouver à de grandes profondeurs.

3.1.2. Caractérisation des foyers de pollution

Lorsqu'il n'est pas possible de récolter des lixiviats ou de prélever des échantillons solides dans le foyer de pollution pour apprécier les émissions du site par l'une des méthodes décrites au § 3.1.1, il peut être utile de disposer d'informations renseignant indirectement sur le stock de substances présentes dans le terrain, ainsi que sur la localisation et l'ampleur du foyer de pollution dans le sous-sol. Ces informations ne permettent pas d'évaluer quantitativement les dépassements des valeurs de référence par les lixiviats, mais peuvent néanmoins contribuer à l'estimation de la mise en danger et des besoins de surveillance et d'assainissement, en fournissant une indication sur « l'ampleur du problème » et sur le stock (masse) probable de substances encore en place dans le sous-sol. La présence d'hydrocarbures chlorés sous forme de phase organique pure (DNAPL) est notamment une indication importante.

3.1.2.1. Informations historiques

L'investigation historique constituant la première étape de l'investigation préalable au sens de l'OSites peut fournir des informations sur les quantités de produits qui ont été utilisés, stockés ou rejetés dans le terrain. Suivant la qualité et la quantité des informations qui auront pu être recueillies dans les archives ou auprès de témoins des activités passées exercées sur le site, la localisation et l'ampleur des foyers

de pollution potentiels peuvent parfois également être estimées. On se référera à l'aide à l'exécution (OFEV, 2000) pour plus de précisions sur les conditions de réalisation d'une investigation historique. Des recommandations spécifiques aux investigations historiques des sites pollués aux hydrocarbures se trouvent dans le rapport d'experts Chloronet (Büiring et al., 2016).

3.1.2.2. Méthodes géophysiques

De manière générale, les techniques géophysiques sont utilisées pour une reconnaissance du milieu souterrain à partir de mesures indirectes de ses propriétés physiques. Ces techniques consistent soit à mesurer une grandeur physique en surface (comme le champ gravitationnel) et à en déduire les propriétés du sous sol, soit à provoquer une perturbation physique en surface et mesurer une réponse du milieu. Ces données sont ensuite interprétées par des modèles inverses permettant d'obtenir une cartographie de propriétés du sous-sol à l'échelle de profils 1D, surfaces 2D ou volumes 3D. L'interprétation de ces propriétés physiques estimées permet de localiser des couches géologiques, des nappes phréatiques, ou bien encore des objets métalliques enterrés.

De nombreuses techniques ont été développées et trouvent leur application dans les domaines de la géologie, l'hydrogéologie, la prospection minière et pétrolière, la géotechnique et l'environnement.

Parmi les méthodes les plus couramment employées :

- la gravimétrie utilise les variations du champ gravitationnel pour estimer les variations de densité du sous-sol ;
- la magnétométrie utilise les variations du champ magnétique pour estimer la susceptibilité magnétique ;
- le géoradar permet d'estimer la constante diélectrique ;
- les méthodes sismiques mesurent la propagation d'ondes sismiques dans le sous-sol et permettent d'en déduire certaines propriétés mécaniques ;
- l'électromagnétométrie permet d'estimer la résistivité et la capacité électrique du terrain ;
- les méthodes électriques consistent à injecter un courant dans le sol et mesurer une différence de potentiel entre 2 électrodes pour estimer la résistivité électrique ou bien l'effet capacitif du sol (chargeabilité) par polarisation provoquée ; des méthodes électriques passives consistent à mesurer le potentiel électrique entre 2 électrodes (potentiel spontané).

Les principales méthodes géophysiques pouvant être utilisées pour investiguer un site pollué (**Tableau 2**) peuvent être divisées en deux groupes, avec d'une part, le **premier groupe** de celles qui permettent de préciser le contexte géologique et hydrogéologique du site (p.ex. limites des couches lithologiques, profondeur de la nappe, limite de la décharge et de son encaissant, identification et localisation de failles ou cavités karstiques), et d'autre part le **second groupe** de celles qui permettent de localiser des foyers de pollution qui renfermeraient de grandes quantités de substances dangereuses.

Tableau 2 Méthodes géophysiques recommandées par (Gourry et al., 2013) pour investiguer un site pollué.

		Méthodes électriques	Méthodes électromagnétiques	Polarisation Provoquée	Potentiel Spontané	Radar géologique	Magnétisme	RMP	Sismique réflexion	SASW	Sismique réfraction
Complément d'information géologique		+++	++	+	0	--	0	--	+++	+++	+++
Complément d'information hydrogéologique		+++	++	-	++	--	--	+++	-	-	-
Détection de sources de pollution	Liquide sous forme DNAPL, LNAPL	+++	++	+++	+++	0	--	--	--	--	--
	Solide (cuve, tuyau métalliques ou non métalliques)	+	+++	+	0	++	+++	--	--	--	--
Détection de panache de pollution		+++	++	++	++	--	--	--	--	--	--
Surveillance d'un panache de pollution	Sans biodégradation	+++	0	+	+	--	--	--	--	--	--
	Avec biodégradation	+++	0	+++	+++	--	--	--	--	--	--

Dans le cas des sites pollués aux hydrocarbures chlorés sur karst, les méthodes géophysiques du **premier groupe** peuvent être utiles pour localiser les zones faiblement perméables ou les conduits et cavités dans lesquelles les substances pourraient s'être accumulées. Les techniques géophysiques utilisées dans cet objectif sont actuellement assez bien maîtrisées même si la détection de conduits karstiques est souvent difficile en raison de leur faible taille. Des informations à ce sujet peuvent être trouvées par exemple dans (Goldscheider and Drew, 2007) ou auprès de sociétés spécialisées.

Les techniques du **second groupe** nécessitent de mesurer une propriété du polluant présent sous forme de liquide interstitiel ou de phase organique pure dans le sous-sol (Gourry et al., 2013; RECORD, 2007). Les méthodes électriques semblent à ce titre les plus appropriées pour mesurer des différences de résistivité électrique, l'effet capacitif du sol (polarisation provoquée, chargeabilité) ou le potentiel spontané (polarisation spontanée).

Lorsqu'ils sont accumulés sous forme de phase pure (DNAPL) et non dégradés, les hydrocarbures chlorés sont en effet résistants : ils peuvent être considérés comme des isolants électriques (de l'ordre de 1 MOhm.m ou 0.01 μ S/cm) par-rapport à l'eau dans les pores de la roche (20 à 100 Ohm.m ou 500 μ S/cm). Mais au fur et à mesure de leur dégradation, des chlorures sont produits qui rendraient le milieu plus conducteur, et augmenteraient sa chargeabilité. Ces effets seraient observés au-dessus ou à la périphérie des sources de pollution. Ces variations de résistivité et de polarisation seraient à mettre en relation avec l'activité bactérienne et la création de biofilms.

Dans le même temps, le potentiel redox des eaux souterraines serait corrélé au potentiel spontané, de sorte que les techniques électriques permettraient de déceler aussi des modifications des conditions redox accompagnant la déchloration des hydrocarbures chlorés.

Ces méthodes présentent néanmoins 2 inconvénients :

- Elles ne sont pas utilisables à proximité de structures enterrées renfermant des parties métalliques, telles que des cuves, des grillages, des tuyaux, des rails ou bien encore du béton armé. Les profils de mesure doivent donc être réalisés à distance de ces objets, dont l'aire d'influence dépend à la fois de la taille et de la profondeur d'enfouissement. Des méthodes géophysiques adaptées à la détection d'objets métalliques enterrés peuvent être appliquées au préalable pour les localiser.
- Le seuil de détection de la pollution à partir de valeurs de résistivité et de polarisation provoquée n'est actuellement pas connu. Il dépend de la résistivité de l'encaissant et du taux de

dégradation du polluant, sachant que la pollution devient conductrice à mesure qu'elle se dégrade. Le seuil devrait donc moins dépendre des niveaux de concentration en polluants que de leur degré de dégradation.

L'utilisation des techniques géophysiques du second groupe pour localiser directement les foyers de pollution à partir d'une propriété physico-chimique des substances est donc actuellement au stade de recherche et développement. Ces méthodes présentent un intérêt potentiel pour l'investigation des sites pollués, mais leur efficacité doit encore être prouvée sur le terrain et surtout en milieu karstique.

3.1.2.3. Essais de pompage intégraux

Lors d'un essai de pompage intégral, un débit constant est extrait d'un puits de pompage et l'on mesure non seulement l'abaissement de la nappe au puits mais aussi et surtout l'évolution de la concentration en contaminant dans l'eau pompée. Les variations temporelles du signal chimique ainsi obtenu permettent de déduire indirectement des informations sur la présence possible d'un panache de contamination dans la zone située autour du puits, comme illustré dans la Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..

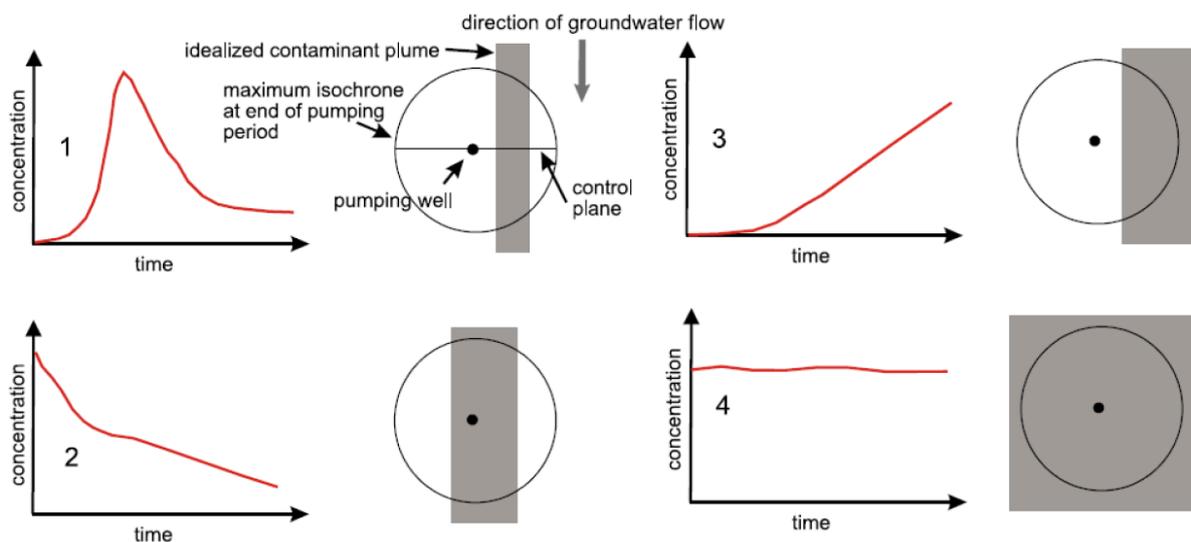


Figure 5 Illustration du principe des tests de pompage intégratif (d'après (Bauer et al., 2004)). Les 4 courbes en rouge représentent l'évolution de la concentration en fonction du temps au puits de pompage. Suivant l'évolution de cette courbe, il est possible d'obtenir des informations indirectes sur la position du panache de polluant ou de la source de pollution. Le cas 4 est le plus évident : la concentration n'évolue pas avec le temps ; cela signifie que le puits est situé dans le panache et la valeur de concentration obtenue est représentative de la concentration dans le panache. Le cas 1 est aussi intéressant : le panache a une taille limitée, le puits est situé dans une zone non contaminée, la concentration dans le puits est initialement nulle puis elle augmente et atteint un maximum puis diminue. Le panache est donc situé latéralement et a une faible extension. Les cas 2 et 3 montrent d'autres exemples, mais le nombre de comportements possibles ne se limite pas aux 4 situations illustrées sur cette figure.

La méthode des pompages intégraux permet d'obtenir des informations sur le volume situé autour du puits de pompage. L'interprétation de la courbe de concentration en fonction du temps permet d'obtenir d'une part des informations qualitatives concernant la présence d'un panache d'un polluant. Elle permet aussi moyennant des hypothèses plus ou moins simplificatrices (modèles analytique ou numérique) d'estimer la taille, la position et la concentration dans la zone contaminée, même si celle-ci est distante du puits. Il faut toutefois garder à l'esprit que le résultat de l'interprétation peut être ambigu. Par exemple si l'on prend le cas 1 de la **Figure 5**, le test donnera exactement le même résultat si le panache de pollution est situé à droite du puits comme représenté sur la figure ou si celui-ci est situé de manière symétrique à gauche du puits. Pour lever ces ambiguïtés, il est donc utile de coupler cette méthode

avec d'autres techniques comme par exemple un échantillonnage local de part et d'autre du puits si un panache de contamination est détecté. Des recommandations sur les conditions d'utilisation des essais de pompage intégraux dans le contexte de l'OSites en milieu poreux peuvent être trouvées dans le rapport d'experts Chloronet (Abrecht et al., 2016).

Jusqu'à présent la méthode des tests de pompage intégratif a été appliquée uniquement en milieu poreux. Son application au milieu karstique en rend l'interprétation beaucoup plus difficile à cause de la présence d'une forte hétérogénéité du milieu et donc de la difficulté d'évaluer précisément la zone influencée par le pompage et donc de localiser précisément la source ou la position du panache de pollution.

La méthode a été testée sur le site de Türler à Olten dans le cadre du travail de master d'Oliver Tomson (2016). Comme il s'agissait d'un site karstifié et complexe, et que l'objectif était d'évaluer la méthode elle-même, la procédure a consisté à réaliser non seulement l'essai de pompage intégratif comme décrit précédemment, mais également à le coupler à un suivi détaillé de l'abaissement de la nappe et de l'évolution des concentrations dans des puits d'observation situés autour du puits de pompage (**Figure 6**). L'essai a en outre été couplé à un essai de traçage sur le site afin d'estimer les propriétés hydrodispersives du milieu karstique pour mieux contraindre l'interprétation des résultats.



Figure 6 Photographies panoramiques montrant le site de Türler à Olten et la position des puits et forages utilisés pour le test de l'essai de pompage intégratif. Le forage B1 a été utilisé pour le pompage. Le suivi a été effectué dans les points marqués d'une flèche rouge sur la photographie (Tomson, 2016).

L'évolution des concentrations pendant cet essai est illustrée à la **Figure 7**. Contrairement aux cas décrits dans la littérature en milieu poreux, la concentration (ici en perchloréthylène) varie de manière très complexe. On constate de fortes augmentations de concentration sur de brèves périodes de temps puis des stabilisations, des baisses et de nouvelles augmentations. Certaines de ces variations étaient liées à des variations de débit de pompage (dues à des problèmes techniques lors de la réalisation de l'essai) mais pas systématiquement. L'interprétation détaillée de toutes les données collectées a montré la difficulté d'application de cette méthode sur un site karstique. Les porosités estimées à l'échelle du site étaient très faibles (inférieures à 1%) et le transport extrêmement rapide. L'écoulement rapide sur

le site est donc localisé dans un faible volume et celui-ci interagit avec la matrice de la roche, avec les puits de grand diamètre construits sur le site qui contiennent un volume d'eau considérable par rapport aux volumes participant à l'écoulement dans l'aquifère, et avec le cours d'eau situé à proximité. Toutes ces conditions, combinées à l'absence de connaissance de la géométrie détaillée des zones fracturées et karstifiées, n'ont pas permis d'utiliser cet essai pour localiser la zone source et définir son extension.

De manière plus générale, cette expérience a montré que l'interprétation d'essais de pompage intégratif en milieu fracturé et karstifié devrait être combinée à une caractérisation hydrogéologique très détaillée du site allant au-delà de ce qui est généralement possible de mener dans le cadre d'investigations de sites pollués. Il est donc difficile de recommander leur utilisation en routine. Ils constituent toutefois un outil intéressant qui mérite encore d'être testé et développé dans le contexte karstique.

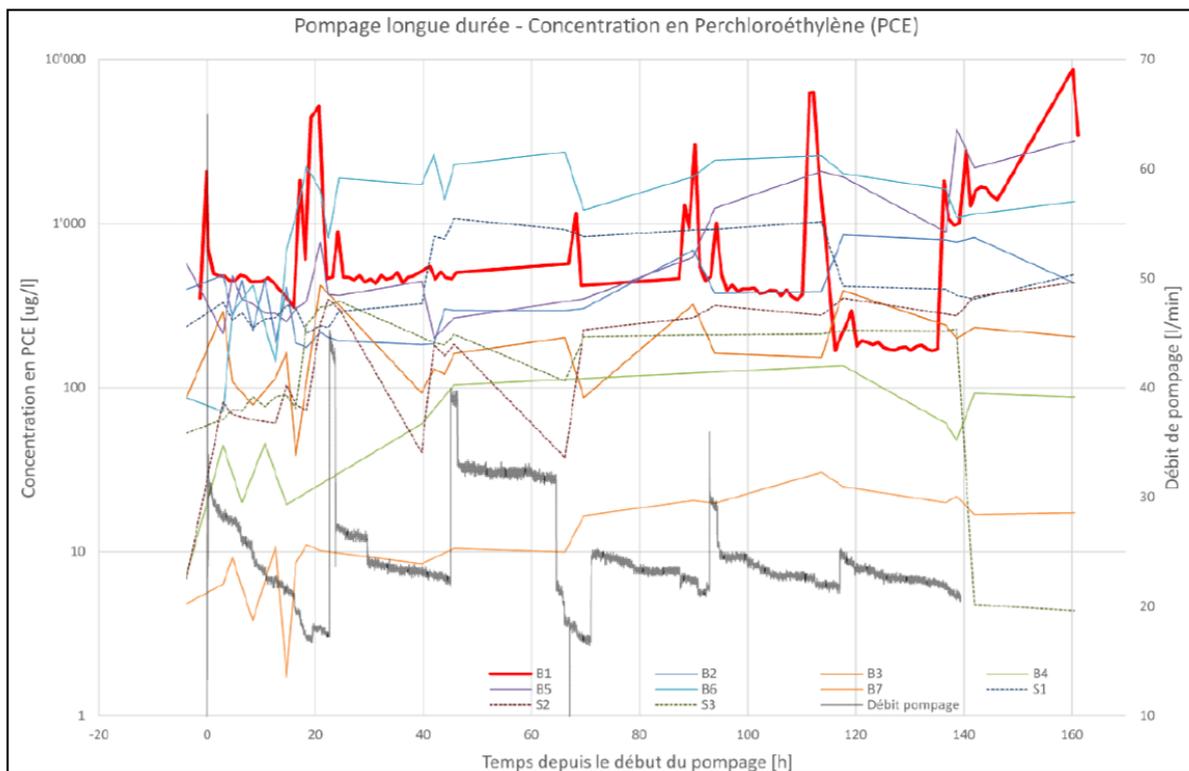


Figure 7 Evolution des concentrations en perchloréthylène durant l'essai de pompage de longue durée dans le puits S1 sur le site Türler à Olten (Tomson, 2016).

3.2. Exutoires des bassins versants

3.2.1. Caractéristiques des pollutions aux exutoires

Les sources en tant qu'exutoires naturels sont généralement des points d'accès à la qualité des eaux souterraines des bassins versants karstiques. Les apports en substances - sous forme dissoute ou colloïdale - sont néanmoins très fluctuants sous l'effet des fortes variations du régime hydraulique des systèmes karstiques.

Les variations de divers paramètres hydro-chimiques mesurés à la source du Betteraz sur une période de 9 mois, entre août 2013 et mai 2014, en fournissent une illustration (Girod, 2014) (**Figure 8**).

Située au Nord de Porrentruy (JU), la source du Betteraz est l'un des exutoires de l'aquifère karstique du Malm dont le bassin d'alimentation – d'une surface de 25 km² - inclut plusieurs sites pollués ayant pu rejeter des solvants chlorés. Une contamination des eaux de la source a été mise en évidence dans les années 1980', avec des concentrations en perchloréthylène (PER) fluctuant entre 9.5 et 120 µg/L entre 1985 et 1989, et des concentrations en trichloréthylène (TRI) variant entre 14 et 90 µg/L. Depuis, les concentrations ont considérablement diminué, pour atteindre les niveaux présentés à la **Figure 8** : 1 à 16 µg/L pour le PER, <SQ à 7 µg/L pour le TRI.

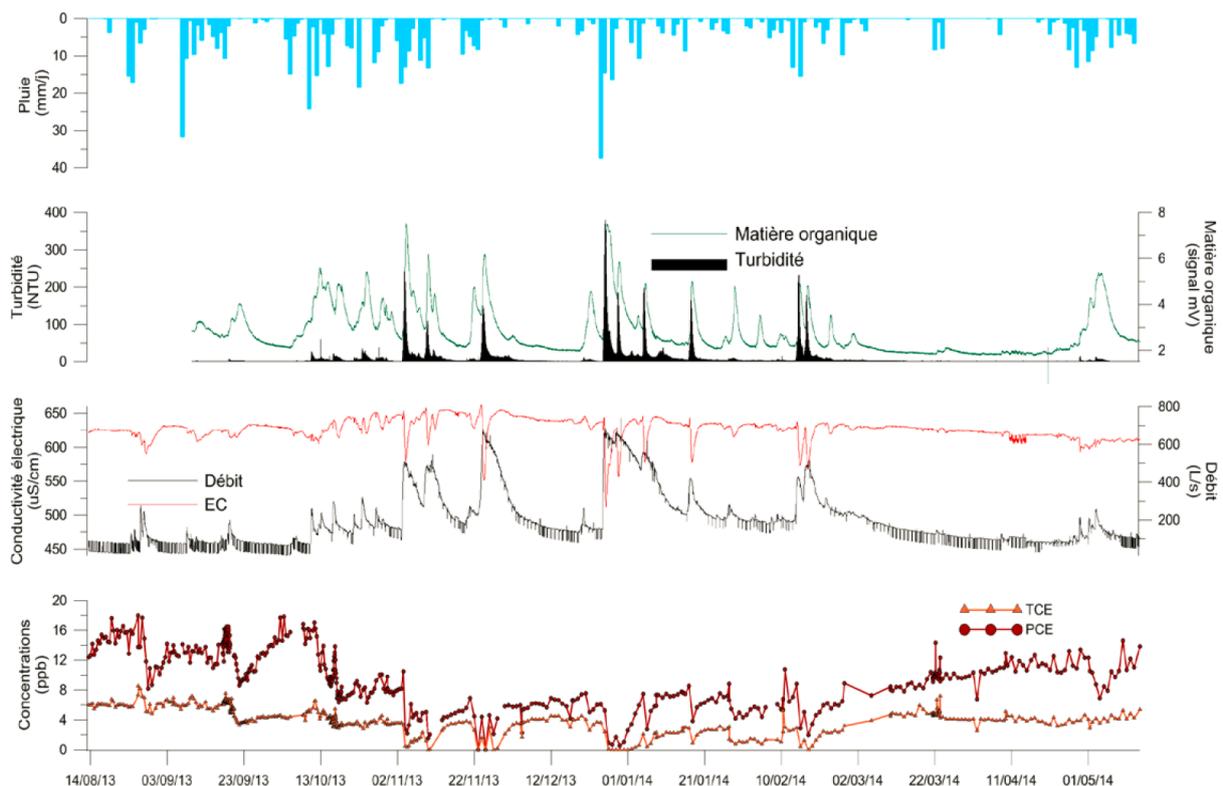


Figure 8 Variations de paramètres hydro-chimiques mesurés à la source du Betteraz (JU) entre le 14 août 2013 et le 1^{er} mai 2014. De haut en bas : pluviométrie, turbidité, matière organique, conductivité électrique, débit et concentrations en perchloréthylène et en trichloréthylène (Girod, 2014).

Des fluctuations journalières et mensuelles des concentrations en HCC ont été observées par (Girod, 2014) sur la période de surveillance. La fréquence et l'amplitude de ces variations diffèrent de celles mesurées sur les autres paramètres (turbidité, matière organique, conductivité électrique, débit de la source et pluviométrie). En effet, le débit de la source, sa turbidité et sa teneur en matière organique semblent répondre très rapidement aux événements pluvieux (par des augmentations). La conductivité électrique et les concentrations en PER et en TRI réagissent également, mais en diminuant, avec des amplitudes plus faibles, et uniquement après les épisodes pluvieux les plus intenses en ce qui concerne la conductivité. Les variations de concentrations en HCC de cette source ne sont donc pas reliées aux variations de débit et de pluie de manière simple mais dépendent également d'autres facteurs complexes, dont l'état du système avant l'épisode pluvieux.

Dans d'autres situations, une augmentation des concentrations en polluants (solvants et pesticides) est observée après des épisodes orageux, comme le montrent les sources karstiques Barton (Texas, USA). Cette augmentation des concentrations s'accompagne d'une baisse des conductivités électriques (**Figure 9**) (Mahler and Massei, 2007).

Dans le cas de la source du Betteraz présenté à la **Figure 8**, les variations de concentrations en HCC sont probablement liées à des phénomènes de dilution en période de crue (basses de concentrations assez bien corrélées aux chutes de conductivité électrique), tandis que celles observées aux sources Barton présentées à la **Figure 9** sont à relier avec une mobilisation des substances sous l'effet des fortes pluies.

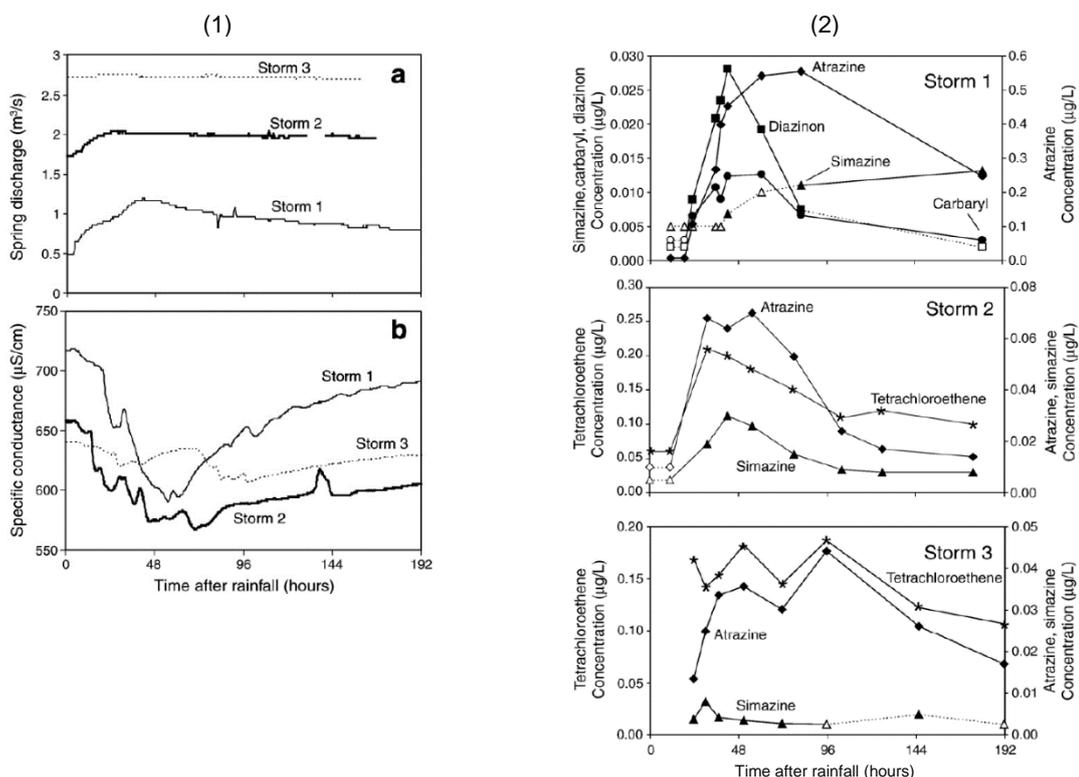


Figure 9 Variations de paramètres hydro-chimiques mesurés aux sources Barton (Texas, USA) durant la semaine suivant 3 épisodes orageux. (1) Débits et conductivité électrique des sources, (2) Concentrations en PER et pesticides (Mahler and Massei, 2007).

Les dispositifs et les conditions de prélèvement dans les exutoires doivent permettre de disposer d'échantillons reflétant la qualité générale des eaux. Ils doivent de ce fait être en mesure de tenir compte de ces fluctuations, dont la fréquence et l'amplitude sont spécifiques de chaque source.

3.2.2. Prélèvements ponctuels

3.2.2.1. Présentation

La solution la plus simple consiste à prélever des échantillons à la source, par collecte d'eau dans des flacons adaptés au type d'analyse de laboratoire à réaliser. Les procédures à respecter pour préparer, transporter et conserver les échantillons d'eau sont décrites dans les aides à l'exécution sur les méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués (OFEV, 2017), et sur les prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués (OFEV, 2003).

Compte-tenu des fluctuations généralement observées dans les exutoires, un unique prélèvement ne permet pas d'estimer correctement l'état général de pollution des eaux. La collecte de plusieurs échantillons sur une période de plusieurs mois est donc recommandée. Les valeurs mesurées pourront être utilisées pour fournir :

- Une distribution de valeurs sur la période, caractérisée par sa moyenne (ou médiane) et sa dispersion (sous forme d'écart-type p.ex.),
- Un chronogramme présentant les variations observées sur la période.

La moyenne (ou médiane) de la distribution des concentrations pourra être comparée aux valeurs de référence (SQ, VI) des exutoires, tout en tenant compte des fluctuations observées autour de cette valeur centrale. Un minimum de 3 prélèvements est conseillé, sachant que la moyenne (ou médiane) sera d'autant plus représentative de l'état des eaux que le nombre de prélèvements sera grand.

Une moyenne (ou médiane) pondérée par les débits de la source peut également être calculée, pour tenir compte des volumes d'eau auxquels chacune des concentrations mesurées peut être attribuée. Cette valeur permet davantage de tenir compte de la durée d'exposition associée à chacune des concentrations mesurées dans la source durant la période d'intérêt, qu'une simple moyenne arithmétique ou géométrique des concentrations (cf. § 6.6.2 dans (Goldscheider and Drew, 2007)).

Le nombre et la fréquence de prélèvements permettant de « capter » les fluctuations de la pollution des sources sont spécifiques à chacune d'entre elles. Les fluctuations varient également d'une année sur l'autre en fonction des conditions pluviométriques et de leur répercussion sur le régime hydraulique des sources. Les variations dépendent aussi du type de substances : les plus solubles ont tendance à être présentes en permanence dans les sources, parfois en fortes concentrations en période de basses eaux en l'absence de phénomènes de dilution. A l'opposé, les substances ayant une forte affinité avec les particules solides sont relarguées majoritairement pendant les périodes de forte pluie ; la turbidité est dans ce cas un bon indicateur des fortes concentrations (cf. § 6.7 dans (Goldscheider and Drew, 2007)).

3.2.2.2. Test et illustration

Des études menées sur diverses sources pour comparer différentes fréquences d'échantillonnage et en déduire des intervalles et nombres « optimaux » de prélèvements témoignent de ce besoin de dimensionner les campagnes de prélèvement au cas par cas.

Ainsi, (Currens, 1999) a analysé près de 600 données de concentrations en nitrates et triazines mesurées dans une source karstique (Kentucky, USA) durant 3 ans pour déterminer le nombre minimum de données nécessaires pour calculer des moyennes annuelles significatives. Sur ce cas, il apparaît que les moyennes calculées sur les nitrates varient peu en fonction de la fréquence de prélèvement : elles sont proches de la moyenne calculée avec toutes les données, prise comme valeur de référence, quelles que soient les modalités des données prises en compte, c'est-à-dire qu'elles aient été collectées trimestriellement, mensuellement ou de manière bi-hebdomadaire, avec ou sans données resserrées lors d'épisodes orageux. Les moyennes diffèrent en revanche significativement pour les triazines : elles sont plus basses que la moyenne de toutes les données, sauf dans le cas où des données bi-hebdomadaires sont prises en compte, complétées par celles prises toutes les deux heures lors d'épisodes orageux (**Tableau 3**).

Tableau 3 Statistiques calculées sur des séries temporelles de concentrations en nitrate et triazine dans une source karstique (Kentucky, USA) (Currens, 1999).

Univariate statistics and flow-weighted averages for various subsets of triazine and nitrate concentration data from Pleasant Grove Spring, Logan County, KY, for the 1992–93 through 1994–95 water years

Parameter	Quarterly data	Monthly data	Biweekly data	Biweekly plus daily high-flow data	Biweekly plus bihourly high-flow data	Biweekly plus all high-flow data	All data
No. samples	12	36	65	81	201	322	566
Nitrate (mg l ⁻¹):							
SD	0.95	1.06	1.01	1.07	1.07	0.99	0.92
Mean	4.98	5.01	5.08	5.13	4.83	4.82	4.86
Median	5.00	4.98	4.98	5.00	4.95	4.91	4.84
FWA	5.78	5.83	5.79	5.66	5.66	5.66	5.39
Triazines (ng l ⁻¹):							
Geometric SD	1.35	2.21	2.11	2.95	3.63	3.80	2.99
Geometric mean	0.79	0.77	0.87	1.21	1.88	2.00	1.71
Median	0.75	0.75	0.80	1.02	1.20	1.11	1.30
FWA	0.55	1.72	2.30	2.44	2.74	2.71	2.49
Arithmetic mean	0.84	1.02	1.20	2.88	5.13	5.79	4.08

FWA, Flow-weighted average; SD, standard deviation.

De manière similaire, (Williams et al., 2006) ont étudié différentes stratégies d'échantillonnage sur 3 sources d'un même bassin versant (Tennessee, USA). Dans la source Big Spring, du PER et du TRI ont été détectés à des concentrations de ~2 et 9 µg/L respectivement. La source Wilson présente des concentrations en chloroforme de l'ordre de ~1 mg/L. La source Cascade est utilisée pour l'alimentation en eau de la ville la plus proche et présente de faibles concentrations en TRI et en dichloréthylène (DCE). Des échantillons ont été prélevés toutes les semaines durant 6 mois, entre octobre 2000 et mai 2001. Les concentrations moyennes et les débits massiques en HCC ont été calculés pour différents sous-ensembles du jeu de données de départ, afin de simuler des échantillonnages réguliers semestriels, trimestriels et mensuels, ainsi que des échantillonnages resserrés lors d'épisodes orageux.

Les concentrations et les débits massiques en TRI de la source Big Spring ne semblent pas soumis à l'influence des épisodes orageux, de sorte que la moyenne calculée à partir d'un petit nombre de valeurs (prélèvements réguliers semestriels) s'approche de la moyenne de référence calculée avec toutes les données disponibles (**Figure 10**, colonne 1).

Les concentrations en chloroforme à la source Wilson varient de 0.08 à 39 mg/L. Les épisodes orageux affectent fortement les valeurs de chloroforme, avec des augmentations (passage de ~0.6 à 39 mg/L en 6 h), suivies de diminutions très rapides (passage de 39 à ~6 mg/L en 6 h). La fréquence et l'intervalle de prélèvement ont cependant peu d'influence sur les concentrations moyennes en chloroforme sur la période de 6 mois : elles s'approchent toutes de la valeur de référence. Les fortes valeurs ne concernent en effet qu'une très courte période par-rapport à la période totale d'observation (concentrations > 3.5 mg/L durant 1.2% de la période) (Figure 10, colonne 2). La stratégie de prélèvement a en revanche une forte influence sur le débit massique, qui apparaît sur- ou sous-estimé avec un prélèvement à intervalle régulier : un échantillonnage intensif au moment des épisodes pluvieux conjugué à la mesure en continu du débit de la source semble améliorer l'estimation de cette charge.

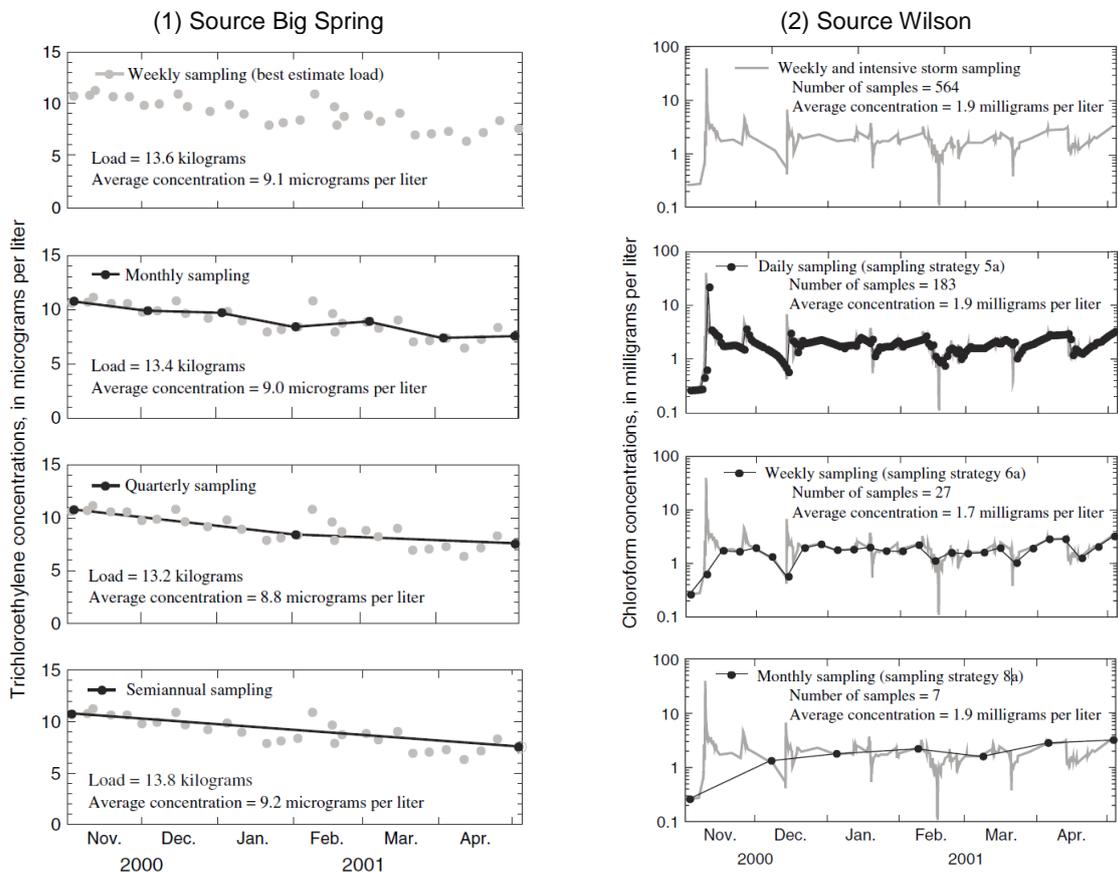


Figure 10 Variations des concentrations en hydrocarbures chlorés dans les sources (1) Big Spring et (2) Wilson (Tennessee, USA) durant 6 mois. De haut en bas : graphiques pour différentes fréquences simulées d'échantillonnage, sur lesquels sont indiqués les concentrations moyennes et les débits massiques calculés sur la période (Williams et al., 2006).

La simulation de campagnes de prélèvements n'a pas été menée à la source Cascade, dont le comportement s'approche de celui de la source Wilson : les concentrations en DCE varient de 0.30 à 1.4 µg/L et influencent les débits massiques durant les 6 mois de surveillance ; les fluctuations les plus fortes sont mesurées lors des 2 épisodes orageux de la période, et se produisent en un temps très court (~20 jours) ; elles ne peuvent être « captées » que par un échantillonnage très resserré, de l'ordre du jour (**Figure 11**).

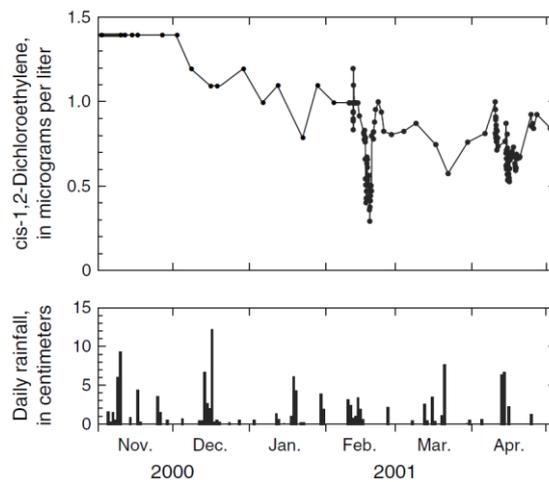


Figure 11 Variations des concentrations en DCE à la source Cascade (Tennessee, USA) (haut) et pluviométrie relevée durant la période de mesure (bas) durant 6 mois (Williams et al., 2006).

Lorsque les fluctuations des niveaux de pollution de l'exutoire ne sont pas connues, des appareils de mesure en continu de paramètres hydro-chimiques (cf. § 3.2.5) peuvent être utilisés pour préparer le plan de prélèvement, sous réserve que les fluctuations de ces paramètres soient corrélées aux variations de concentrations en polluants.

3.2.3. Préleveurs automatiques

Les préleveurs automatiques permettent de collecter un grand nombre d'échantillons d'eau dans les sources au cours du temps, et de « capter » ainsi la variabilité temporelle des concentrations en substances dans les exutoires. De nombreux dispositifs sont actuellement commercialisés. L'échantillonnage peut être programmé selon un pas de temps régulier ou irrégulier. Les préleveurs peuvent également être couplés à d'autres dispositifs de mesure, pour que le prélèvement soit déclenché par l'atteinte d'une valeur seuil par certains paramètres. Les moyens actuels permettent de plus de piloter et de contrôler les préleveurs à distance.

Les préleveurs automatiques présentent néanmoins 2 inconvénients significatifs pour l'investigation des HCC dans les exutoires karstiques :

- Les campagnes de mesure menées avec les préleveurs sont coûteuses, en raison du coût des préleveurs et des analyses de laboratoire sur les séries d'échantillons,
- La plupart des préleveurs actuellement sur le marché ne sont pas adaptés à la conservation des échantillons destinés à l'analyse de composés volatils tels que les HCC. La volatilisation des substances doit en effet être limitée au maximum pour obtenir une analyse représentative de l'état de contamination des eaux : des flacons de type headspace ainsi que l'ajout de stabilisant et la conservation à une température de l'ordre de 4°C font partie des pratiques recommandées à cet effet. Pendant plusieurs années, la société Teledyne Isco a commercialisé un préleveur répondant à ces critères : le dispositif ISCO 6100 a été utilisé dans le contexte du projet Chlorokarst pour constituer des séries temporelles de concentrations en PER et TRI à la source du Betteraz. Ses capacités ont été vérifiées par le CHYN au travers de divers projets. Mais ce dispositif n'est actuellement plus commercialisé. Un préleveur alternatif a été conçu par la société Maxx et commercialisé en Suisse par l'entreprise Ensola pour les besoins du projet Chlorokarst. Cet échantillonneur (type TP5 C 24) est beaucoup plus lourd que le précédent. Ses capacités n'ont par ailleurs pas encore été testées par l'équipe de projet Chlorokarst (**Figure 12**).

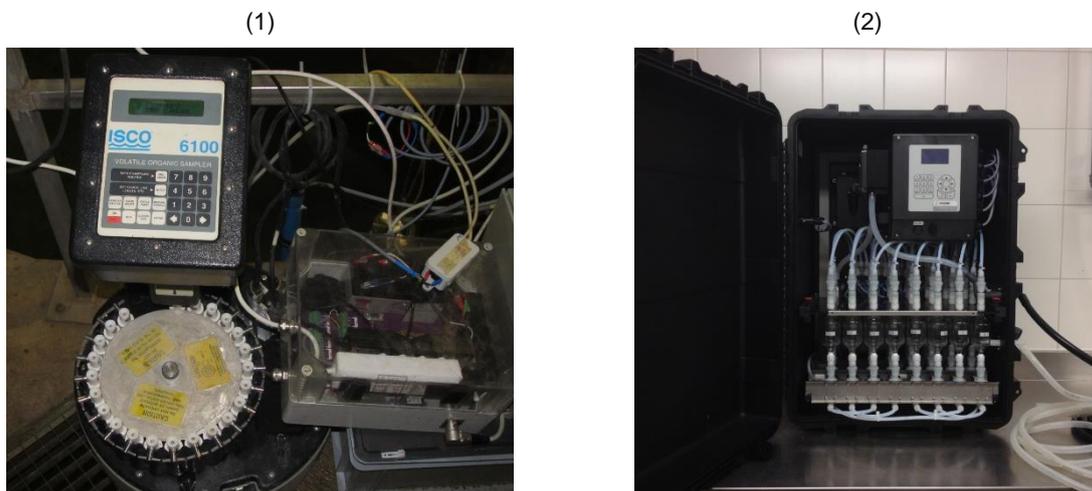


Figure 12 Photographies de 2 préleveurs automatiques d'échantillons destinés à l'analyse de composés organiques volatils : (1) ISCO 6100 VOS Sampler ; (2) MAXX TP5 C 24.

3.2.4. Capteurs passifs intégratifs

3.2.4.1. Présentation

Les exutoires peuvent également être échantillonnés à l'aide de capteurs passifs intégratifs. Ces dispositifs sont immergés dans l'eau de la source à échantillonner et laissés en place afin de mesurer la concentration moyenne en substance durant la période d'exposition.

Dans les sources karstiques soumises à des fluctuations importantes des concentrations, ces capteurs fournissent une estimation des concentrations intégrées sur la période d'exposition, représentative de l'état général de pollution sur la période (**Figure 13**).

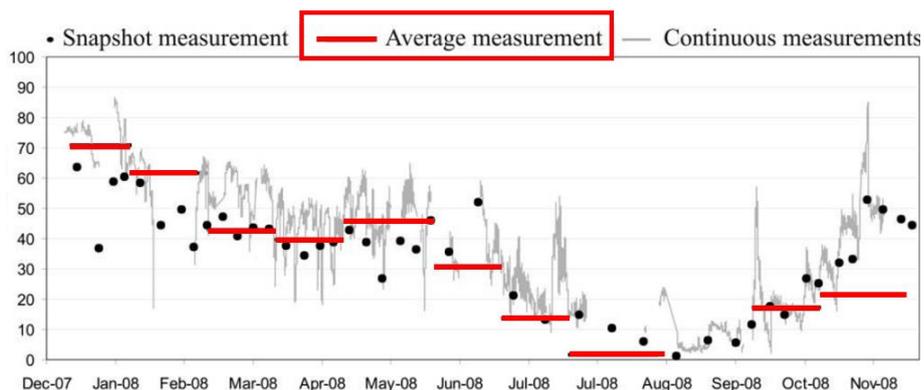


Figure 13 Variations des concentrations en nitrates (en mg/L) entre décembre 2007 et novembre 2008 à l'exutoire du bassin versant Hupsel (NL) mesurées par des prélèvements ponctuels (snapshot measurement), un appareil de mesure en continu (continuous measurement) et des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell (average measurement). D'après (Rozemeijer et al., 2010).

L'échantillonnage des eaux par les capteurs passifs ne nécessite pas d'énergie, car l'accumulation de substance dans les dispositifs est assurée par un gradient de concentration ou de pression.

Des capteurs passifs adaptés à l'échantillonnage d'eau sont développés depuis le début des années 2000' (Rollin, 2011a, 2011b, 2011c; Vrana et al., 2005).

3.2.4.2. Test et illustration

Dans le cadre du projet Chlorokarst, un inventaire des capteurs passifs intégratifs actuellement commercialisés et adaptés à la détection d'hydrocarbures chlorés dans les sources karstiques a été mené. Au total 3 dispositifs ont été sélectionnés :

- Les dosimètres en céramique, fournis par IMW Innovative Messtechnik Dr. Weiss (D),
- Les TIPS, délivrés par Amplified Geochemical Imaging (USA),
- Les Sorbicell, commercialisés par Sorbisense (DK).

Les dosimètres en céramique (Weiss et al., 2007) sont constitués d'un tube en céramique servant de barrière de diffusion, rempli d'un matériau adsorbant présentant une forte affinité avec les solutés. Une cage métallique permet de les protéger de chocs éventuels. Les substances diffusent au travers de la membrane céramique et s'accumulent progressivement dans le tube par adsorption sur le matériau de remplissage. La masse accumulée en substance augmente linéairement avec le temps, en fonction du gradient de concentrations entre le milieu aqueux à échantillonner et l'intérieur du tube, et le coefficient de diffusion effectif de la substance. La concentration moyenne en substance intégrée sur la période d'exposition est obtenue par application de la première loi de Fick.

Les échantillonneurs TIPS (Hodny et al., 2009) sont composés de la même façon d'une membrane semi-perméable et d'un adsorbant ayant une forte affinité avec les substances, avec un taux d'échantillonnage gouverné par le flux diffusif au travers de la membrane. Mais à la différence des dosimètres, la membrane des TIPS est souple.

Les dosimètres et les TIPS sont placés dans les sources à l'extrémité d'un câble ou d'une ficelle, en ajoutant des lests si nécessaire, tel que présenté à la **Figure 14**.

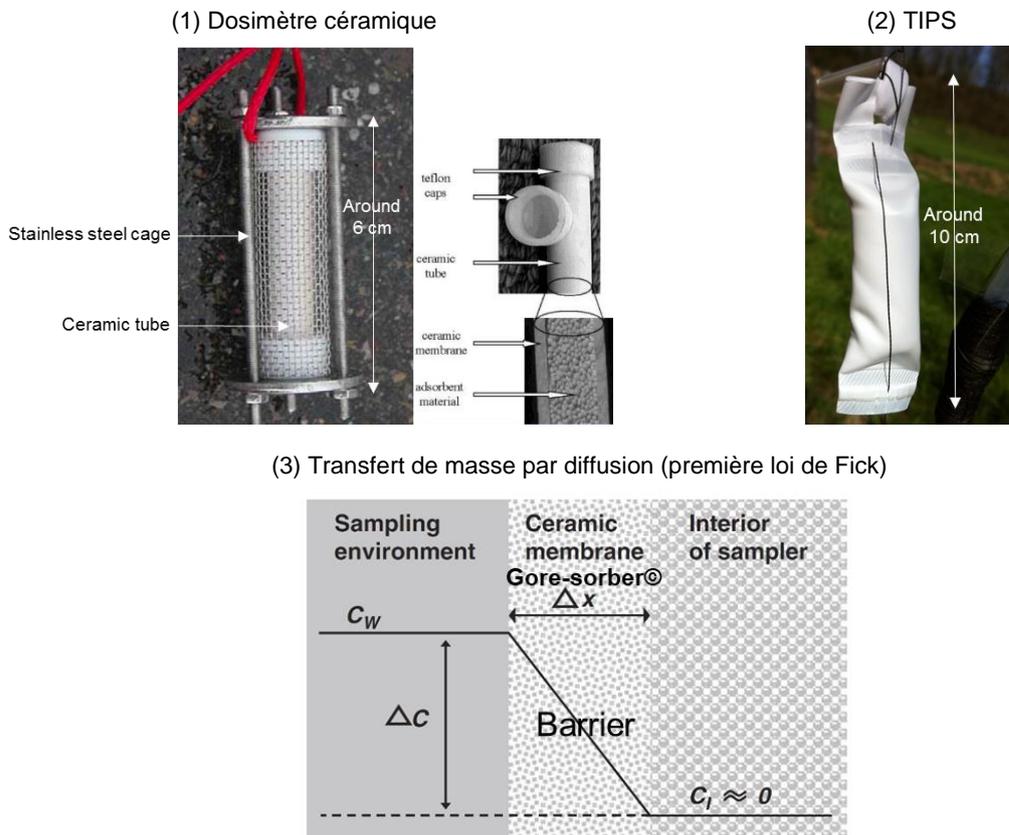


Figure 14 Capteurs passifs intégratifs dont l'échantillonnage est gouverné par la diffusion des substances au travers d'une membrane : (1) dosimètre en céramique, (2) TIPS, (3) représentation schématique du gradient de concentration gouvernant le transfert de masse de substances au travers de la membrane, par application de la première loi de Fick. D'après (Bopp et al., 2005; Weiss et al., 2007).

Les échantillonneurs Sorbicell (De Jonge and Rothenberg, 2005; Rozemeijer et al., 2010) sont des cartouches placées dans des réservoirs spécifiques, lestés et comportant une prise d'air (tube). Les cartouches sont remplies d'un matériau poreux qui adsorbe les solutés et/ou colloïdes lorsqu'elles sont traversées par un flux d'eau. Elles contiennent également une quantité donnée de sel-traceur (citrate de calcium), qui se dissout progressivement durant la période d'exposition des capteurs. Le flux d'eau au travers des cartouches est un flux advectif gouverné par la différence de pression existant entre l'intérieur et l'extérieur du préleveur lorsque celui-ci est immergé, la pression à l'intérieur du préleveur étant celle de l'air ambiant du fait de la prise d'air. Le volume d'eau ayant traversé les cartouches peut être déduit de la quantité de sel dissout durant la période d'exposition, ou bien mesuré directement sur le terrain, l'eau s'accumulant dans les réservoirs. L'analyse au laboratoire du matériau adsorbant permet de mesurer la masse de substance accumulée, et le ratio entre cette masse et le volume d'eau de percolation fournit une estimation de la concentration moyenne en substance dans la source durant la période d'exposition (**Figure 15**).

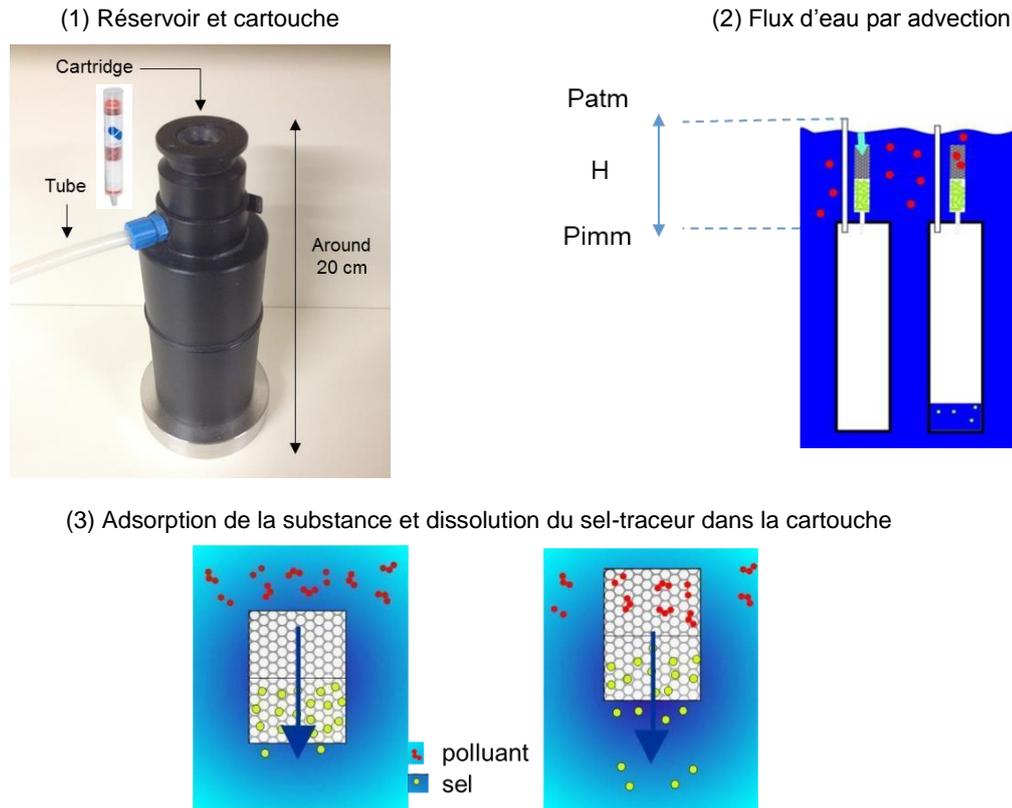


Figure 15 Capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell dont l'échantillonnage est gouverné par un flux advectif d'eau au travers de cartouches renfermant un adsorbant et un sel-traceur.

La vitesse de percolation dépend à la fois de la différence de pression hydrostatique – donc de la profondeur d'immersion des réservoirs – et de la perméabilité des cartouches, sachant que la société Sorbicell propose des cartouches de différentes perméabilités (p.ex. VOC 101, VOC 102 et VOC 103 de perméabilité décroissante, pour la mesure de composés organiques).

La vitesse de percolation doit être adaptée au cas par cas – en tenant compte de l'effet de la profondeur d'immersion et de la perméabilité des cartouches – afin de garantir une accumulation des substances durant la totalité de la période d'exposition, ainsi qu'une précision suffisante des valeurs de concentration. La percolation d'eau dans les cartouches est en effet stoppée dès que la capacité maximale des réservoirs (500 mL) est atteinte. La précision – sous forme de seuil de quantification - des valeurs de concentration est quant à elle faible lorsque la quantité d'eau ayant percolé dans les cartouches est faible (< 50 mL).

Test des capteurs à la source du Betteraz

La validité des résultats fournis par les 3 types de capteurs a été étudiée à la source du Betteraz (JU) (cf. § 3.2.1 pour une description des caractéristiques de la source) dans le cadre du projet Chlorokarst. Les 3 types de capteurs ont été exposés durant des périodes allant de 2 semaines à plus de 4 mois. Un préleveur automatique dédié à l'échantillonnage d'eau pour analyse de composés volatils (ISCO 6100 VOS Sampler) a été utilisé pendant toute la période pour constituer un référentiel : des échantillons ont été prélevés toutes les 36 h, puis analysés au laboratoire du CHYN pour mesurer les concentrations en PER et en TRI. Les concentrations en PER varient de 1 à 15 µg/L et les concentrations en TRI de 0.06 à 9 µg/L durant les 2 principales périodes d'exposition des capteurs (**Figure 16**).

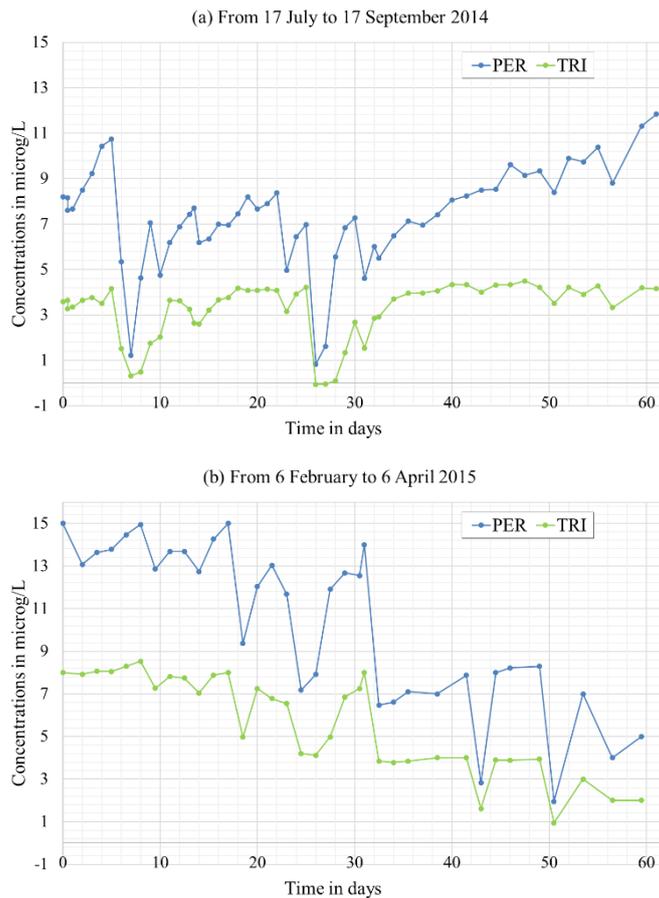


Figure 16 Variations des concentrations en PER et en TRI à la source du Betteraz (JU) mesurées à l'aide d'un préleveur automatique d'échantillons ponctuels (ISCO 6100 VOS Sampler) pendant les 2 principales périodes d'exposition des capteurs passifs intégratifs, dans le cadre du projet Chlorokarst.

La durée d'exposition des capteurs visée à la source du Betteraz était de 2 à 3 mois, dans l'objectif de capter les variations journalières et saisonnières observées depuis plusieurs années dans cette source.

Premier type de résultats

Le premier type de résultats fourni par les laboratoires analysant les capteurs est constitué par la **masse de substance accumulée** sur le matériau adsorbant durant la période d'exposition. Cette information permet d'apprécier si les capteurs accumulent les substances, y compris après une longue période. Une exposition prolongée des capteurs peut en effet conduire à une saturation du matériau adsorbant, ou bien à un volume de percolation dépassant la capacité maximale du réservoir dans le cas des Sorbicell. Les expériences menées à la source du Betteraz ont montré que le PER et le TRI s'accumulent progressivement dans les échantillonneurs de type TIPS, jusqu'à atteindre un palier au bout de 2 à 4 mois d'exposition (**Tableau 4**).

Tableau 4 Masses accumulées de PER et de TRI par les capteurs passifs intégratifs de type TIPS en fonction de la durée d'exposition à la source du Betteraz (JU). Tests réalisés entre juillet et novembre 2014. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).

	2 semaines	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois
PER	8.88 (0.30)	11.96 (0.20)	14.17 (0.10)	62.09 (0.18)	82.10 (0.57)
TRI	2.25 (0.15)	4.36 (0.06)	7.08 (0.14)	7.85 (0.06)	7.11 (0.03)

PER : masse de perchloroéthylène en μg , TRI : masse de trichloroéthylène en μg . Moyennes des valeurs mesurées en duplicats (écart-type en italique entre parenthèses).

Dans les réservoirs de type Sorbicell, un flux d'eau continu est observé - s'accompagnant d'une accumulation progressive d'HCC - durant une période de 2 mois, pour autant que la profondeur d'immersion et le type de cartouche soient adaptés aux conditions hydrodynamiques de la source du Betteraz, soit une immersion à 0.50 m de profondeur avec des cartouches de type VOC102 de moyenne perméabilité (**Tableau 5**).

Tableau 5 Masses accumulées de PER et de TRI par les capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell en fonction de la durée d'exposition à la source du Betteraz (JU). Cartouches de perméabilité moyenne (VOC 102) immergées à 0.50 m de profondeur. Tests réalisés entre février et avril 2015. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).

	2 semaines	1 mois	2 mois
PER	1	2.1	1.6
TRI	0.39	0.71	0.46
Volume	164	240	296

PER : masse de perchloroéthylène en µg, TRI : masse de trichloroéthylène en µg. Volume: volume de percolation de la cartouche Sorbicell en mL.

Les dosimètres en céramique ne montrent en revanche aucune adsorption de PER ou de TRI (concentrations <SQ) sur les périodes testées, y compris après 4 mois d'exposition.

Les dosimètres en céramique apparaissent donc inadaptés aux conditions hydrodynamiques et aux faibles concentrations observées à la source du Betteraz, et de manière plus générale aux conditions trouvées dans les exutoires karstiques où les concentrations en HCC sont faibles. Les TIPS et les Sorbicell apparaissent en revanche adaptés à des périodes d'exposition de l'ordre de 2 à 3 mois.

Second type de résultats

Le second type de résultats issu de l'analyse des capteurs au laboratoire est la **concentration moyenne en substance sur la période d'exposition**.

Les concentrations mesurées par les capteurs à la source du Betteraz ont été comparées à la moyenne des concentrations mesurées par pas de 36 h à l'aide du préleveur automatique d'échantillon, celle-ci constituant une valeur de référence pour la période d'exposition.

On constate alors que les échantillonneurs de type TIPS fournissent des concentrations en PER et en TRI du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes de référence produites par le préleveur automatique après 4 mois d'exposition. Ces valeurs sont en revanche largement sous-estimées après une période plus courte de l'ordre de 2 mois. Les concentrations fournies par les préleveurs de type Sorbicell sont quant à elles proches des valeurs de référence issues du préleveur automatique, après 2 mois d'exposition (**Tableau 6**).

Tableau 6 Comparaison des concentrations cumulées en HCC mesurées par les capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell et TIPS aux moyennes des concentrations mesurées par pas de 36 h à l'aide d'un préleveur automatique ISCO 6100 à la source du Betteraz (JU). Tests réalisés en 2014. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).

Période	Durée	Préleveur	PER	TRI
17.07-17.09	2 mois	ISCO 6100	7.58	3.28
		Sorbicell VOC101	7.54 (3.48)	2.05 (0.38)
		TIPS	0.76 (0.00)	0.52 (0.01)
17.07-26.11	4 mois	ISCO 6100	10.75	3.83
		TIPS	5.09 (0.16)	2.93 (0.01)

PER : concentration en perchloroéthylène en µg/L, TRI : concentration en trichloroéthylène en µg/L. Moyenne des concentrations mesurées en duplicats dans les capteurs passifs (écart-type en italique entre parenthèses). Moyenne des concentrations mesurées toutes les 36 h par le préleveur automatique ISCO 6100.

Extension des tests

Les capteurs de type Sorbicell ont été déployés à grande échelle sur une quinzaine d'exutoires karstiques de l'Arc Jurassien, dans le cadre de l'« Etude-pilote d'équipement de sources par des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell » (Renard et al., 2017). Les sources étaient localisées dans les cantons de Bâle Campagne, Argovie, Jura, Berne, Neuchâtel et Vaud. Les capteurs ont été exposés durant 2 périodes de 2 mois, de juin à octobre et octobre à décembre 2016. Ce déploiement a permis d'une part de mettre en évidence la présence d'HCC dans les sources Covatannaz (VD) et Verrerie (NE) (**Tableau 7**), d'autre part de tester l'implantation des capteurs dans des environnements très différents.

Tableau 7 Concentrations cumulées en HCC mesurées après 2 mois d'exposition des capteurs de type Sorbicell immergés dans les sources Covatannaz (VD) et Verrerie (NE). Tests réalisés en 2016. D'après (Renard et al., 2017).

Concentrations en mg/L	Covatannaz		Verrerie		VI	SQ OSites
	Juin-Oct.	Oct.-Déc.	Juin-Oct.	Oct.-Déc.		
PER	< 0.4	< 0.5	< 0.6	< 0.9	1	< 0.1
TRI	0.4	0.68	0.43	< 0.5	1	< 0.1
1,2-DCE	0.35	0.40	4.15	< 0.5	1	< 0.1
1,1,1-trichloréthane	< 0.2	< 0.3	0.56	< 0.5	1	< 0.1

VI : valeur indicative de l'instruction pratique pour la protection des eaux souterraines, SQ OSites : seuil de quantification recommandé dans l'aide à l'exécution pour l'analyse des déchets et des sites pollués (OFEV, 2017), vert : dépassement de SQ OSites, rouge : dépassement de VI.

Recommandations

Des recommandations concernant les conditions optimales d'exposition des Sorbicell peuvent ainsi être formulées :

- Lorsque les sources ne sont pas équipées, l'installation d'un bac de type Rako pour collecter l'eau permet d'assurer une profondeur d'immersion constante des capteurs (**Figure 17**),
- Le volume d'eau percolant dans les cartouches doit être de l'ordre de 300 à 400 mL durant la période d'exposition visée ; un volume de percolation < 50 mL est à éviter, car la précision des concentrations en substances est dans ce cas très faible (seuil de quantification élevé),
- La profondeur d'immersion des capteurs et la perméabilité des cartouches déterminent la vitesse de percolation, et donc la durée d'exposition maximale des capteurs. Les graphes de la (**Figure 18**) établis dans le cadre de l'étude-pilote à partir des résultats obtenus sur une quinzaine de sources peuvent être utilisés pour déterminer un couple (profondeur, perméabilité) adapté à la configuration de la source à équiper,
- Le plan d'échantillonnage doit tenir compte du fait que le volume de remplissage est généralement plus faible le premier que le second mois d'exposition.



Figure 17 Exemple d'équipement de sources permettant d'assurer une profondeur d'immersion constante des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell. D'après (Renard et al. 2017).

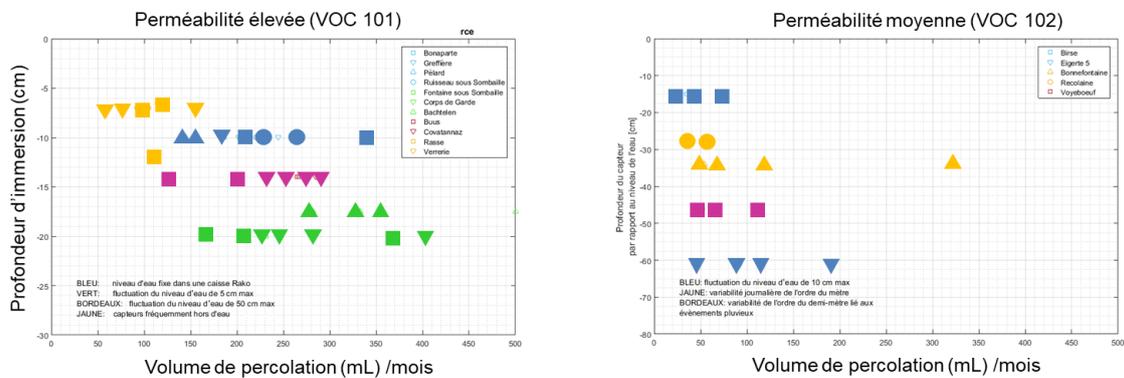


Figure 18 Volumes de remplissage des réservoirs Sorbicell en fonction des profondeurs d'immersion – par type de capteurs : VOC 101 (gauche) et VOC 102 (droite) - durant le premier mois d'exposition des deux campagnes. Tests réalisés sur une quinzaine de sources en 2016. D'après (Renard et al. 2017).

3.2.5. Mesures de paramètres en continu

A défaut de mesurer directement les concentrations en HCC dans les exutoires, il est possible de mesurer en continu des paramètres hydrochimiques renseignant indirectement sur une éventuelle pollution des eaux. Différents types de sondes sont disponibles sur le marché. Les moyens informatiques et de connectivité actuels permettent de commander et transmettre à distance les données prises sur le terrain, et de mettre en relation différents appareils de mesure.

Les paramètres hydrochimiques classiques mesurés en continu sont la conductivité électrique, la température, le pH et la turbidité de l'eau. A ces paramètres sont fréquemment associés des mesures de pression pour en déduire des hauteurs d'eau et des débits dans les exutoires.

Des exemples de séries temporelles obtenues avec ces appareils sont présentés à la **Figure 8** pour la source du Betteraz (JU) et à la **Figure 9** à la source Barton aux Etats-Unis. Lorsqu'une corrélation peut être mise en évidence avec les concentrations en polluants, ces paramètres peuvent être utilisés pour estimer les variations de concentrations en polluants, à moindre coût. De telles estimations font appel à des méthodes mathématiques avancées (p.ex. statistiques spatio-temporelles).

Par ailleurs, les données d'un enregistreur de paramètres physico-chimiques en continu peuvent être grandement valorisées lorsqu'elles sont utilisées pour réaliser des prélèvements d'échantillons dans des conditions hydrologiques optimales, en particulier en adéquation avec un événement de crue qui se manifeste subitement en milieu karstique.

Dans de tels cas, le phénomène peut se marquer par une variation spontanée de la température et/ou de la conductivité. Ces paramètres peuvent être préalablement définis et retenus pour le lancement d'un échantillonnage. Afin d'être totalement et immédiatement opérant, ce dernier doit être effectué par un préleveur pré-installé sur le site qui se déclenche automatiquement à la suite du signal induit par la variation spontanée du paramètre mesuré en continu (cf. § 3.2.3).

Une expérimentation de cette opération a été menée dans le cadre d'une investigation technique selon l'OSites réalisée sur la décharge des Frêtes, entre Le Locle et Les Brenets déjà évoquée au § 3.1.1 (MFR, 2012). L'objectif était de réaliser des prélèvements d'eau durant un épisode de crue à l'exutoire d'un drain posé sous les déchets et dont les eaux s'infiltrent dans le réseau karstique immédiatement après leur sortie.

Au niveau pratique, un préleveur automatique avec amorçage d'un premier prélèvement de 500 mL lorsque la conductivité dépassait un seuil de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a été mis en place, avec émission d'une alarme. Les prélèvements se sont ensuite poursuivis toutes les 20 minutes tant que la conductivité se maintenait au-dessus de cette valeur, jusqu'à l'obtention maximale de 12 échantillons. Il est à noter que l'arrivée de polluants dans une source karstique n'est pas systématiquement associée à une augmentation de la conductivité électrique, mais peut au contraire correspondre à une baisse, comme présenté à la **Figure 8**.

Le dispositif avait été installé le 23 mars 2012, en période totalement sèche jusqu'à la journée du 3 avril marquée par une forte pluie sur le site à partir de 16.00 h environ.

L'alarme a été donnée à 16.39 h, induisant ensuite une succession de prélèvements de 500 mL chacun, toutes les 20 minutes, jusqu'à 18.20 h, telle que présentée dans le graphique ci-dessous (**Figure 19**). Les mesures physico-chimiques enregistrées chaque minute révèlent par ailleurs des éléments très intéressants :

- La température était stabilisée à 5.2 °C, la conductivité à 572 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et le pH à 8.2 jusqu'à 16.35 h.
- Dès lors, en 4 – 5 minutes, ces paramètres passent à 10 °C et 996 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pour monter dans les minutes suivantes à 11.6 °C, tout en conservant une conductivité aux alentours de 850 à 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, avec un pH variant très légèrement.

Concernant les analyses chimiques opérées sur les échantillons prélevés durant cet épisode, elles révèlent en particulier un résultat qui n'avait jamais pu être mis en évidence dans les échantillons ponctuels antérieurs, à savoir :

- Des teneurs élevées en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le premier échantillon (Bottle 1), dépassant notablement les valeurs OSites, en particulier celles en Benzo(a)Pyrène (BAP) ($2 \mu\text{g/L}$, soit 40 fois la valeur OSites) et d'autres pyrènes. Des traces de plomb, élément également caractéristique des lixiviats, ont aussi été décelées au début du pic de conductivité.
- Des teneurs qui diminuent ensuite au cours de l'évolution de la conductivité, dans les échantillons de 17.30 h (Bottle 4, environ 1 heure plus tard : $0.16 \mu\text{g/L}$ de BAP) et de 18.20 h (Bottle 7, environ 2 heures plus tard : $0.05 \mu\text{g/L}$ de BAP). Le spectre des HAP totaux évolue de la même manière, avec respectivement 14, 0.61 et finalement $0.22 \mu\text{g/L}$.

Ce spectre de HAP, très comparable à celui relevé dans les lixiviats de la décharge, démontre ainsi le rôle encore joué par le lessivage des déchets dans les infiltrations de polluants dans le massif karstique.

Pour répondre aux besoins des sites pollués aux hydrocarbures chlorés, une expérience similaire mériterait d'être conduite avec un préleveur automatique performant adapté aux conditions exigées par les caractéristiques de ces substances (forte volatilité, dépendance à la température, etc). Un tel appareil a déjà été décrit au paragraphe 3.2.3 ci-devant.

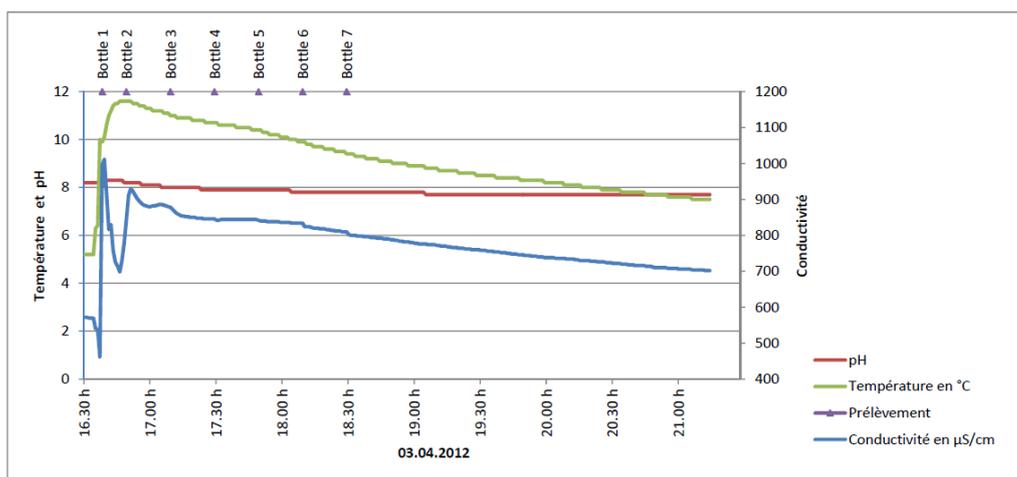


Figure 19 Evolution des paramètres physico-chimiques et heure de prélèvement d'échantillons d'eau dans le drain de la décharge des Frêtes (NE) durant une période de forte pluie. Préleveur automatique déclenché par une valeur de conductivité haute ($> 800 \mu\text{S/cm}$) mesurée par une sonde de mesure en continu. D'après (MFR, 2012).

3.3. Connexion hydraulique entre sites pollués et exutoires

Ce paragraphe présente des techniques pouvant être mises en œuvre pour identifier les relations hydrauliques existant entre les sites pollués et les exutoires des bassins versants, et pour apprécier la contribution de chacun des sites à la pollution pouvant être observée aux exutoires.

3.3.1. Délimitation du bassin versant et modèles géologiques 3D

Le bassin versant hydrogéologique d'un système karstique correspond au volume dans lequel les eaux souterraines s'écoulent vers un même exutoire ou groupe d'exutoires. Il est délimité en surface par une ligne de partage des eaux souterraines et en profondeur par des limites de nature géologique ou hydraulique.

Cette notion est cruciale pour la détermination de la connexion possible entre un site pollué et une source. En effet, de par la définition même du bassin versant hydrogéologique, tous les points qui en font partie sont connectés à la source ou au groupe de sources formant l'exutoire de ce bassin versant. Tout point faisant partie d'un bassin versant doit être considéré comme connecté à l'exutoire car l'eau qui y transite rejoindra tôt ou tard la (ou les) source(s).

Pour délimiter les bassins versants hydrogéologiques, il est nécessaire de connaître la géométrie en trois dimensions des formations carbonatées karstifiées, des couches peu perméables sous ou sus-jacentes, ainsi que la géométrie des grands accidents tectoniques (failles) qui peuvent connecter des couches karstifiées séparées par des formations peu perméables.

La délimitation du bassin versant s'appuie en général sur des techniques de géologie structurale (coupe géologique, carte de profondeur d'horizons, interprétation de données géophysiques, etc.), de cartographie des niveaux piézométriques lorsque cela est possible (difficile en milieu karstique), et sur l'utilisation d'essais de traçage. Le contrôle de la cohérence de toutes les données disponibles lors de la réalisation de ces études peut être délicat.

3.3.1.1. Apports de la modélisation 3D

L'apport principal des méthodes de modélisation géologique en trois dimensions est de permettre l'intégration de sources d'informations variées comme des données de cartographie géologique, d'affleurements (contacts, azimuth et pendage des couches), de forages, de géologie structurale, mais aussi des données provenant de campagnes de géophysique (sismique, gravimétrie, etc.). La confrontation de ces différents types de données, la construction d'un maillage tridimensionnel, et l'utilisation de méthodes d'interpolation permettent de mettre en évidence d'éventuelles incohérences dans les données, puis d'estimer la géométrie de la structure géologique.

Ces méthodes sont disponibles dans différents logiciels (Gocad, Petrel, Surpac, EarthVision, Geomodeler, Jewel Suite, Move, Leapfrog, Isatis, etc.) dont certains existent depuis une trentaine d'années (cf. p.ex. (Caumon and Collon-Drouaillet, 2014; Houlding, 1994; Mallet, 1989)). Ces outils sont couramment employés dans le domaine de l'ingénierie pétrolière et minière. On notera que ces logiciels utilisent différentes techniques pour modéliser la géométrie du sous-sol et intégrer différents types de données (voir par exemple l'ouvrage de (Mallet, 2008) ou le numéro spécial de la revue *Mathematical Geosciences* sur le sujet (Caumon and Collon-Drouaillet, 2014) pour un état de l'art plus récent). Les méthodes les plus simples sont déterministes et ne permettent de construire qu'une estimation unique de la structure géologique. Des méthodes plus avancées, basées sur des techniques géostatistiques permettent, de plus, de fournir une estimation des incertitudes géométriques liées à l'interpolation ou aux différentes interprétations structurales possibles. L'avantage de ces dernières approches est de permettre une estimation de l'incertitude résultant de la densité de données à disposition (souvent assez faible).

Le modèle géologique permet d'établir le cadre géologique structural pour définir une partie des limites du bassin versant hydrogéologique. Pour compléter la définition du bassin versant, il faut de plus prendre en compte l'aspect hydraulique pour déterminer les limites de partage des eaux (Kiraly, 1978).

Là encore le modèle géologique 3D permet de répondre en partie à ces questions. Il en effet possible de représenter dans le modèle géologique, la position des sources, le niveau piézométrique à condition de disposer de données suffisantes pour pouvoir l'interpoler, et les zones connues de recharge (pertes par exemple, zone d'affleurement du karst, présence de dolines).

Comme en milieu karstique la perméabilité du milieu est souvent très élevée et le gradient hydraulique dans la partie karstifiée est très faible, il est raisonnable d'employer le niveau de base (altitude des sources) en première estimation pour définir un plan qui permet de donner une extension minimale du bassin versant comme proposé dans la méthode SKS (Borghini et al., 2011) ou dans la méthode *Karsys* par (Jeannin et al., 2013) (voir aussi le site <http://swisskarst.ch>).

L'intersection de la surface piézométrique avec la base de l'aquifère permet d'estimer la position des limites d'extension du bassin versant.

Lorsque le niveau piézométrique est mal connu ou s'il varie fortement avec les conditions hydrologiques, la position de cette surface peut varier considérablement. Le modèle géologique 3D permet alors d'estimer les variations d'extension du bassin versant en fonction de la situation hydrologique ainsi que l'incertitude sur cette position dans le cas où la géométrie est elle-même incertaine.

Pour lever une partie des ambiguïtés, il est nécessaire d'intégrer dans l'analyse les résultats de techniques complémentaires comme notamment les essais de traçage (cf. § 3.3.2). Il est également possible d'acquérir des données complémentaires (par exemple nouveaux forages, suivi piézométrique, campagne géophysique) dans les zones critiques pour mieux contraindre les niveaux piézométriques ou la structure du réservoir et ainsi préciser l'extension du bassin versant.

Nous verrons plus loin que le modèle géologique 3D constitue aussi la base à partir de laquelle il est envisageable de déterminer les directions d'écoulement possibles dans le système karstique. Cela requiert de construire un modèle conceptuel ou numérique de la géométrie des conduits karstiques principaux. C'est également cette géométrie qui peut servir de base à un modèle hydrogéologique. Ces aspects sont discutés dans le paragraphe 3.3.6.

3.3.1.2. Illustrations de la modélisation géologique 3D

Dans le cadre du projet Chlorokarst, la modélisation géologique 3D est illustrée par une application concernant la délimitation du bassin versant de la source du Betteraz à l'est de Porrentruy. Ce travail a été réalisé dans le cadre du Master de C. Trunz à l'Université de Neuchâtel (Trunz, 2017). Un second exemple sera donné en fin de ce paragraphe : le modèle 3D de la région du col des roches dans le Jura Neuchâtelois (Cholet, 2011), dans laquelle se trouve la décharge des Frêtes déjà évoquée plus haut (cf. § 3.1.1 et 3.2.5).

Le bassin versant du Betteraz

Comme pour tous travaux de modélisation géologique, la première tâche consiste à collecter et faire la synthèse des informations disponibles. Pour le cas du bassin versant du Betteraz, les données à disposition étaient les suivantes :

- Le modèle numérique de terrain à 25 m de Swisstopo,
- La carte géologique au 25'000 (feuilles 1065 Bonfol et 1085 St Ursanne),
- Les matériaux pour la carte géologique de Porrentruy (Schneider, 1960) et Miécourt (Tschopp, 1960),
- Une série de coupes géologiques (Gretillat 1992, Tschopp 1960, Schneider 1960),
- Les profils sismiques réalisés au centre de la zone d'étude (Hessenauer, M. and F. Flury 2007),
- Les logs de forage issus de la base de données Geocadast (2016).

Sur cette base, une synthèse de la stratigraphie locale a été établie et a permis d'établir une correspondance entre les différentes terminologies stratigraphiques utilisées par les différents auteurs

dans la région. Ceci est une étape primordiale et préliminaire avant la saisie et la digitalisation des données.

Les niveaux stratigraphiques et lithologiques ont été regroupés au sein d'un log hydrostratigraphique pour déterminer quelles formations devaient être modélisées et choisir le niveau de détail approprié pour l'étude.

On notera que suivant les enjeux d'un projet, le modèle peut-être très simple et se limiter par exemple à la formation calcaire que l'on souhaite étudier et à l'aquitard sous-jacent, ou au contraire être très détaillé et inclure des niveaux intermédiaires qui peuvent jouer un rôle dans le contrôle des écoulements du bassin versant vers les exutoires. Suivant les cas, la réalisation du modèle peut donc être simple et rapide ou au contraire demander un travail nettement plus conséquent.

Sur la base de l'ensemble des données à disposition, le modèle a été construit dans le logiciel *Geomodeller 3D* (Intrepid Geophysics). Il utilise une méthode implicite qui consiste à interpoler un champ scalaire par co-krigeage des données de position des interfaces géologiques et des données d'orientations structurales (pendage). Les surfaces d'iso-valeurs de ce champ scalaire représentent les limites stratigraphiques ou les failles dans le modèle. Les détails de la méthode sont expliqués dans les articles de (Lajaunie et al., 1997) et (Calcagno et al., 2008).

Le modèle est construit itérativement en intégrant progressivement toutes les données à disposition, en vérifiant leur compatibilité, en revenant à leur interprétation si nécessaire, et en rajoutant manuellement des contraintes sur des coupes géologiques calculées à travers le modèle pour s'assurer que le modèle 3D représente de manière adéquate le schéma structural conceptuel et les données disponibles. Le résultat de l'application de cette procédure pour le bassin versant du Betteraz est illustré à la **Figure 20**. Les couleurs correspondent aux formations qui ont été considérées dans le modèle. La surface supérieure du bloc 3D montre l'intersection entre le modèle géologique et la topographie. On voit nettement le grand remplissage tertiaire dans la partie centrale du bassin versant.

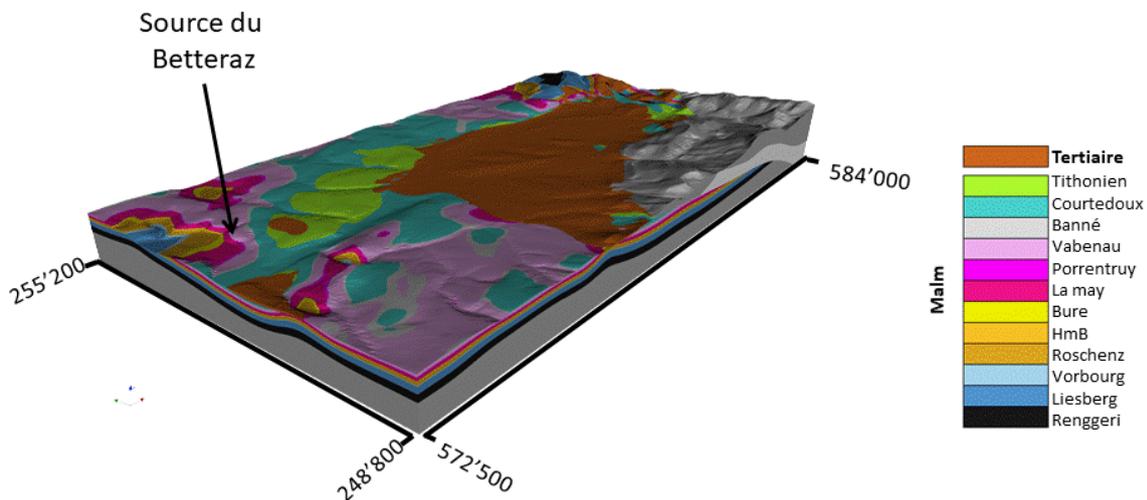


Figure 20 Exemple du modèle géologique 3D du bassin versant de la source du Betteraz (Trunz, 2017).

Une fois le modèle construit, il est possible de l'utiliser de nombreuses manières. La **Figure 21** montre uniquement les couches se situant sous l'aquifère principal alimentant la source du Betteraz. Toutes les couches plus récentes ont été cachées lors de la visualisation.

La surface représentée en bleu clair et transparente correspond à l'estimation du niveau piézométrique en basses eaux. Le volume compris entre cette surface et le toit de l'aquiclude local en beige (Bure) correspond à la zone saturée de l'aquifère karstique en basses eaux⁴. La ligne d'intersection entre la surface piézométrique et la surface représentant la base de l'aquifère principal est un élément permettant d'estimer l'extension du bassin versant de la source du Betteraz.

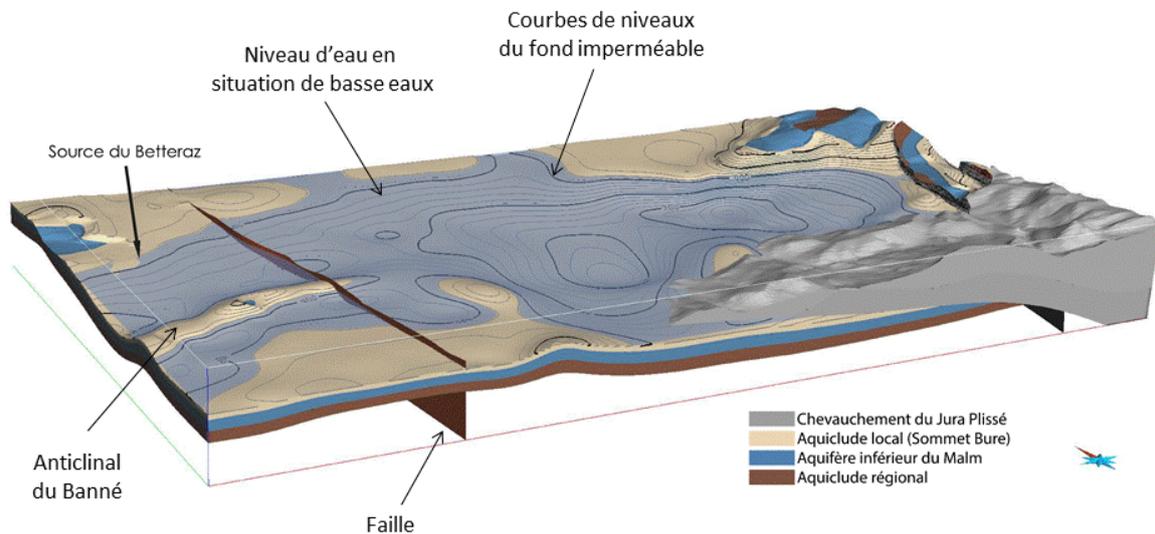


Figure 21 Utilisation du modèle géologique pour estimer l'extension du bassin versant hydrogéologique. La surface en bleu et transparente représente le niveau de base de l'aquifère (altitude de la source). Toute la ligne d'intersection avec le fond imperméable de l'aquifère (en beige) donne une indication de l'extension minimale de la zone saturée dans le bassin versant (Trunz, 2017).

Le modèle géologique montre également le rôle important de l'anticlinal du Banné au sud de la source du Betteraz. Cette remontée de l'aquiclude crée, en basses eaux, une limite géologique souterraine qui empêche un écoulement direct du sud vers le nord. Pour qu'un polluant puisse atteindre la source du Betteraz, il est possible qu'il contourne l'anticlinal par l'est en s'écoulant dans la zone saturée. Une autre possibilité que montre le modèle est la présence d'un accident important : une faille décrochante qui recoupe l'anticlinal du Banné et qui pourrait constituer une zone perméable permettant un écoulement direct nord-sud à travers l'anticlinal dans sa partie est.

Cette brève discussion illustre comment un modèle géologique peut être utilisé pour comprendre la structure dans laquelle les écoulements peuvent se produire. Le modèle géologique permet d'étayer des hypothèses concernant l'extension du bassin versant en fonction de la géométrie tri-dimensionnelle du système. Mais le modèle géologique doit être combiné à des informations de nature hydrodynamique pour définir les systèmes d'écoulement. Pour ce faire, il est possible d'exporter les données du modèle géologique et de les combiner avec les autres sources de données dans un système d'information géographique. Cela est illustré à la Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. On voit en particulier sur cette figure comment la limite nord du bassin versant correspond non pas à une limite géologique mais à une limite de partage des eaux. La décharge de la Vasselle, bien que située au droit de l'aquifère représenté en bleu, est dans une zone où l'eau souterraine s'écoule vers le nord comme le montre l'essai de traçage. Il existe dans cette région une crête hydraulique qui sépare une zone qui s'écoule vers le nord et une qui s'écoule vers l'ouest. La position de la crête est mal connue. Cela

⁴ Remarque : attention, le remplissage molassique situé au niveau de la dépression centrale et bien visible sur la **Figure 20** en marron, n'est pas représenté dans cette figure. Le volume saturé est donc plus faible en réalité que ce que l'on pourrait imaginer en s'appuyant uniquement sur cette figure.

explique les différences entre les limites de bassin tracées dans les travaux antérieurs et celles représentées à la **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden**. Il faut de plus s'attendre à ce que la position de cette crête se décale en fonction des conditions hydrodynamiques (zone de diffluence).

En revanche, le rôle de barrière de l'anticlinal du Banné est bien confirmé par les essais de traçage (**Figure 22**).

Cet exemple illustre bien la difficulté de déterminer les limites de bassin en pratique et la nécessité de combiner différentes sources d'information. On notera toutefois que dans les zones où les structures géologiques sont plus marquées avec des reliefs plus forts que ceux observés au Betteraz, les limites sont plus nettes.

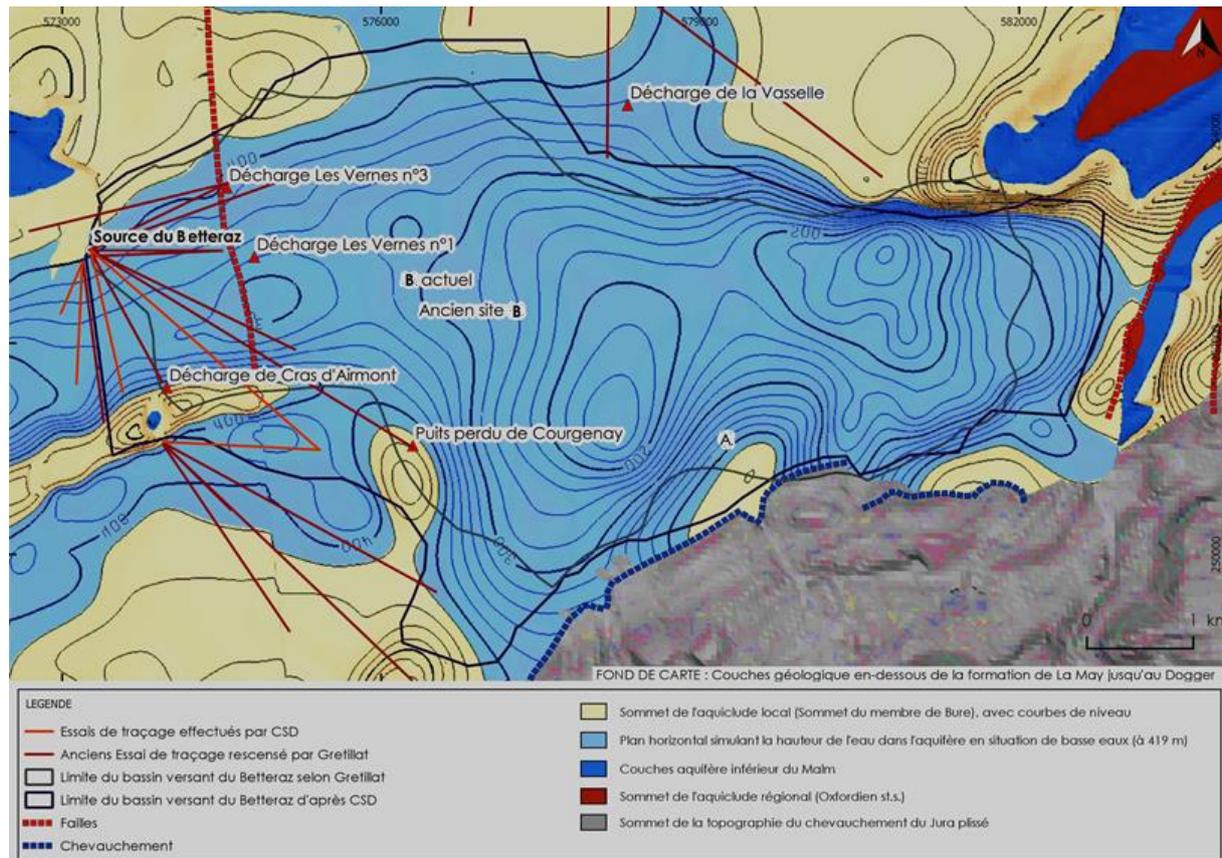


Figure 22 Carte montrant la combinaison des résultats du modèle géologique avec des données d'essai de traçage pour préciser la définition du bassin versant de la source du Betteraz (Trunz, 2017).

Le bassin versant du col des roches

Un deuxième exemple de modèle géologique 3D permet d'illustrer leur utilisation pour les investigations relatives aux sites pollués en milieu karstique. Il s'agit du modèle de la zone du col des roches. Le modèle a été réalisé dans le cadre du Master de C. Cholet en utilisant également le logiciel Geomodeller 3D et en suivant la procédure décrite ci-dessus (Cholet, 2011). Le modèle obtenu est représenté sur la **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden**. Ce modèle a été utilisé comme base pour la construction d'un modèle de réseau de conduits karstiques stochastiques et pour des calculs d'écoulement (cf. § 3.3.6). Le même modèle a également permis de comprendre que le toit de l'aquiclude situé sous la décharge des Frêtes avait un pendage vers le sud et non vers le nord et le Doubs. Même si les essais de traçage montrent une connexion hydraulique entre la décharge et le Doubs, la géométrie 3D montre que si des solvants chlorés (plus denses que l'eau) se sont écoulés jusqu'à la base de l'aquifère et qu'ils ont suivi par gravité le toit de cette couche, alors ils ont dû cheminer

vers le sud-est (**Figure 24**) et plonger dans la direction du Locle pour atteindre de grandes profondeurs. Le modèle géologique 3D permet d'illustrer et discuter cette hypothèse qui pourrait expliquer les faibles concentrations observées dans les exutoires au nord de la décharge.

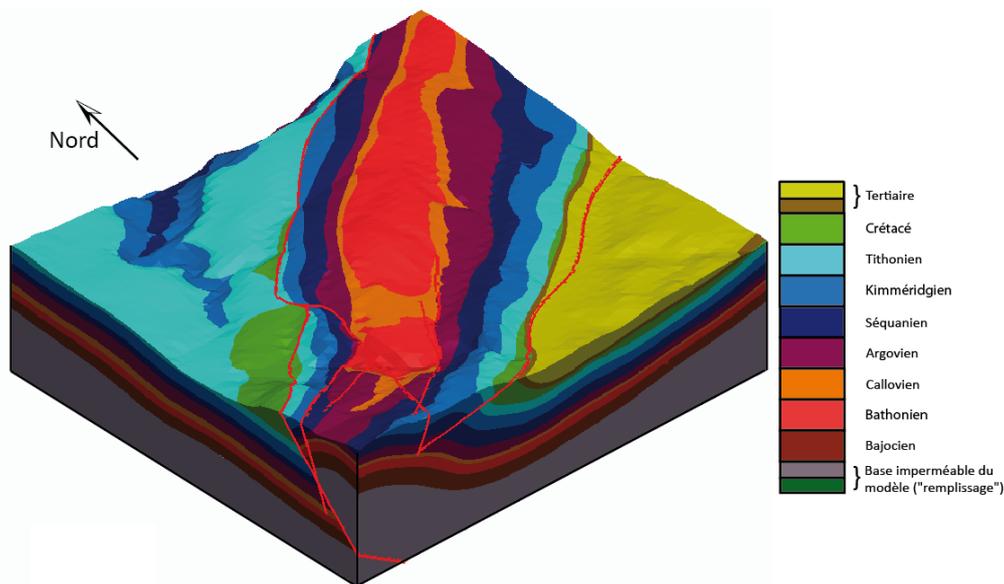


Figure 23 Modèle géologique de la zone du col des roches (Cholet, 2011).

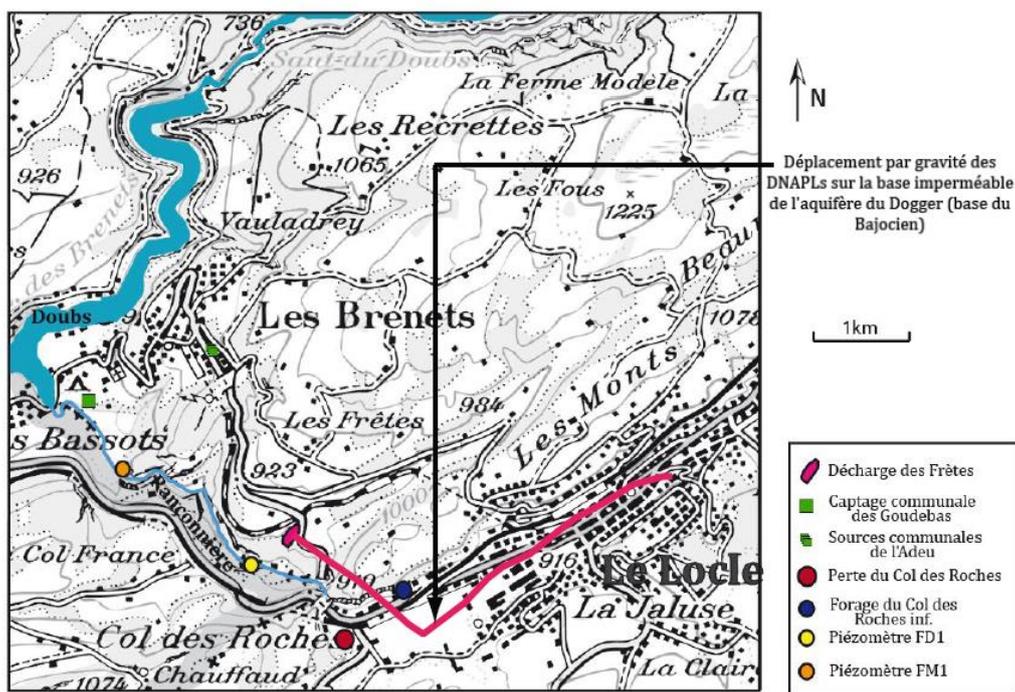


Figure 24 Carte représentant le trajet possible des solvants chlorés dans l'hypothèse où ceux-ci suivraient par gravité la ligne de plus grande pente le long du toit de l'aquiclude (Cholet, 2011).

3.3.1.3. Recommandations

Les outils permettant de construire des modèles géologiques 3D sont opérationnels et utilisés en routine dans de nombreuses applications.

De plus en plus de bureaux disposent des outils logiciels et du savoir-faire pour utiliser ces méthodes et de plus en plus de modèles ont été construits pour différentes régions de Suisse. L'ISSKA⁵ a par exemple réalisé dans le cadre du projet *SwissKarst* des modèles géologiques simplifiés de nombreux bassins versants karstiques et met à disposition une partie des informations sur internet (<http://swisskarst.ch>). A l'échelle suisse, les bassins versants estimés à partir de ce travail sont mis à disposition par l'OFEV sur le géoportail fédéral (<https://map.geo.admin.ch>). SwissTopo a aussi entrepris un effort important de modélisation 3D du sous-sol⁶.

Globalement, ces techniques sont utiles à la délimitation des bassins versant dès lors que la géométrie de la structure géologique est complexe.

L'avantage principal d'employer ces méthodes est que cela permet de combiner toutes les données à disposition et de vérifier leur cohérence. La construction du modèle permet également de rendre explicite la structure géologique et constitue un outil de discussion et de communication pour la compréhension du système hydrogéologique. D'autre part, la construction d'un modèle géologique 3D est un prérequis indispensable à la réalisation d'un modèle hydrogéologique régional distribué (cf. § 3.3.6).

Du point de vue pratique, le temps nécessaire à la construction d'un modèle géologique peut être important, de deux semaines à 6 mois ou plus, suivant l'état des données à disposition (homogénéité de la nomenclature, digitalisation), la complexité de la structure à modéliser, la dimension de la zone d'étude, le choix de tel ou tel logiciel ou méthode, et la connaissance préalable de la structure géologique par les personnes en charge de la réalisation du modèle. Il faut toutefois noter que même si le temps nécessaire à la réalisation d'un tel travail peut paraître long, le coût de ce type d'étude est modéré si on le compare aux frais d'acquisition de nouvelles données sur le terrain. Il représente de plus un intérêt pour de nombreuses applications. C'est pourquoi, il est envisageable de considérer qu'à l'avenir, ce travail pourrait faire partie des études de base (comme la cartographie géologique) qui pourraient être prises en charge par SwissTopo ou les cantons. Ceci n'étant pas encore le cas, il est raisonnable de penser que des modèles spécifiques devront encore être développés localement en fonction des besoins.

⁵ Institut Suisse de Spéléologie et de Karstologie, <http://www.isska.ch/index.php/fr/>

⁶ Voir <https://www.swisstopo.admin.ch/fr/connaissances-faits/geologie/donnees-de-base/geologie-3d.html>

3.3.2. Essais de traçage

3.3.2.1. Présentation

La technique la plus usuellement appliquée pour mettre en évidence des liaisons hydrauliques entre un point d'un bassin versant et un exutoire est l'essai de traçage hydrogéologique conventionnel (Schudel et al., 2002) ; c'est en effet le moyen le plus démonstratif et le plus probant.

Cette technique est régulièrement utilisée lors d'établissements de zones de protection des eaux souterraines. Dans le cas présent, il s'agit moins de démontrer la durée de transit ou l'intensité de restitution du colorant que l'existence même de la liaison. Cette technique est globalement la mieux adaptée, mais les résultats sont à discuter et à interpréter avec beaucoup de précautions :

- Lorsqu'un traceur est détecté dans un exutoire, il est clair que la liaison est démontrée et que le site incriminé appartient bien à son bassin versant,
- Lorsqu'en revanche aucun traceur n'est détecté, l'exonération de la zone du point d'infiltration du bassin versant de la source suivie ne doit être appliquée qu'après une analyse rigoureuse du cadre hydrogéologique et du contexte pluviométrique de la période des opérations,
- Le guide pratique sur les essais de traçage publié en 2002 par l'Office fédéral des eaux et de la géologie (OFEG) avec le concours de la Société suisse d'hydrogéologie (SSH) (Schudel et al., 2002) énumère les nombreux cas où un résultat négatif ne doit pas forcément conduire à conclure quant à l'absence de liaison hydraulique entre les deux points étudiés : période d'observation trop courte, choix inadéquat du traceur, quantité injectée trop faible, technique d'analyse inadéquate, ou encore conditions hydrologiques défavorables.

3.3.2.2. Test et illustration

Les investigations techniques OSites de la décharge des Frêtes du canton de Neuchâtel (cf. § 3.1.1 pour des précisions sur le site, ainsi que § 3.2.3 et 3.3.1.2) fournissent un exemple d'utilisation réussie d'essai de traçage pour mettre en évidence des connexions hydrauliques entre un site pollué et plusieurs exutoires d'un bassin versant karstique. Un essai a été mis en œuvre pour la recherche et/ou la confirmation d'une liaison hydraulique entre la décharge et des exutoires karstiques régionaux de la région du Locle et des Brenets (rives du Doubs). Une injection d'un colorant (7 kg de fluorescéine) a été opérée le 28 mars 2011, dans le substratum calcaire du pied de la décharge. Au point d'injection, les eaux s'infiltrèrent directement dans les calcaires fissurés du Dogger (MFR, 2011).

La restitution du traceur a été suivie en une dizaine de points à l'aide de fluorimètres mesurant les concentrations en colorant en continu, ou bien par des prélèvements ponctuels mesurés au laboratoire (**Figure 25**).

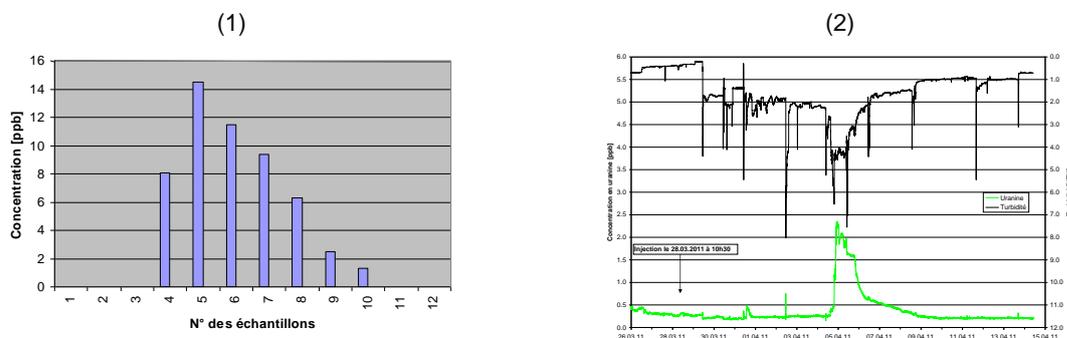


Figure 25 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : (1) concentrations en fluorescéine mesurées dans les échantillons prélevés à la source sous-lacustre des Bains (B) et (2) résultats fournis par le fluorimètre placé dans le forage FM1 caractérisant l'aquifère du Malm. D'après (MFR, 2011).

Les points localisés sur le plan de la **Figure 26** sont des sources sous-lacustres (Bains et Arvoux) se déversant dans la rivière du Doubs et des forages piézométriques permettant de caractériser la qualité des eaux des trois aquifères karstiques (Crétacé, Malm, Dogger) et de l'aquifère poreux de la plaine de Goudebass. Le traceur a été retrouvé au bout de :

- quelques heures dans le forage situé à quelques centaines de mètres au sud-ouest de la décharge (FD1 caractérisant l'aquifère du Dogger),
- 2 jours dans les sources sous-lacustres du Doubs à environ 1.5 km au nord (Bains et Arvoux) (**Figure 27**),
- 7 jours dans le forage situé à 900 m au nord-ouest de la décharge (FM1 caractérisant l'aquifère du Malm).

Au moment de l'essai de traçage, les niveaux hydrologiques du lac des Brenets et des sources étaient dans un état « normal » : le niveau du lac était à une altitude légèrement supérieure à 750 m, soit à son altitude moyenne, tandis que les petites sources karstiques supérieures étaient actives.

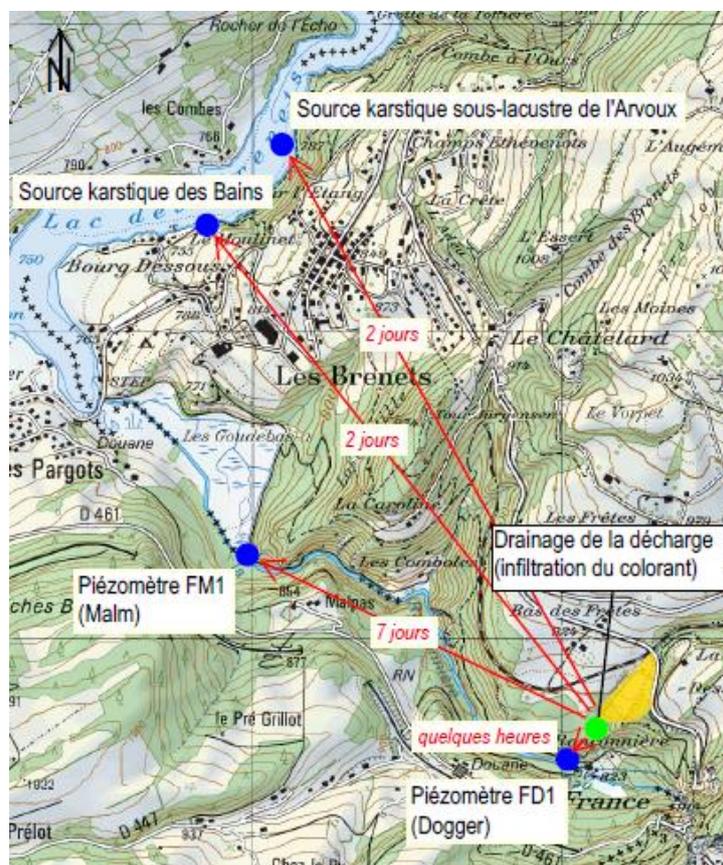


Figure 26 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : plan de localisation du point d'injection et des points de mesure de la restitution du traceur. Les flèches indiquent les durées de restitution des traceurs aux exutoires connectés hydrauliquement avec la décharge. D'après (MFR, 2011).

Injection de colorant le 28 mars 2011 dans le
soubassement calcaire de la décharge



Sortie du colorant à la source des Bains, dans le
Doubs, le 31 mars 2011



Figure 27 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : photographies du colorant injecté (gauche) et de sa restitution à la source sous-lacustre des Bains dans la rivière du Doubs, 2 jours après l'injection. D'après (MFR, 2011).

3.3.3. Tests hydrauliques

La connexion hydraulique au sein d'un aquifère karstique peut être aussi étudiée à l'aide de tests hydrauliques. Plusieurs méthodes ont été développées et sont passées en revue par exemple dans (Renard and Allard, 2013). En général, ces méthodes sont employées à petite échelle et consistent à effectuer un pompage dans un forage et à observer la réponse hydraulique en un autre point du bassin versant qui peut être une source ou un forage. L'observation de variations de débit ou de charge hydraulique suite au pompage est une indication de la connexion.

A l'échelle d'un site, ces méthodes permettent de détecter quels forages sont bien connectés et quels forages au contraire ne sont pas connectés entre eux. Cette technique a été employée sur le site Türler à Olten (cf. aussi § 3.1.2.3). La **Figure 28** illustre l'application de cette méthode. Une manière simple de réaliser ces tests est de mener un essai de choc hydraulique (slug test) dans un point et d'observer finement la variation de charge dans les points alentours. Ces données peuvent être interprétées à l'aide de solutions analytiques. Le coefficient d'emmagasinement ainsi obtenu est en général d'autant plus faible que la réponse est apparue rapidement au point d'observation, ce qui indique une forte connectivité hydraulique. La même méthodologie peut être employée avec des essais de pompage.

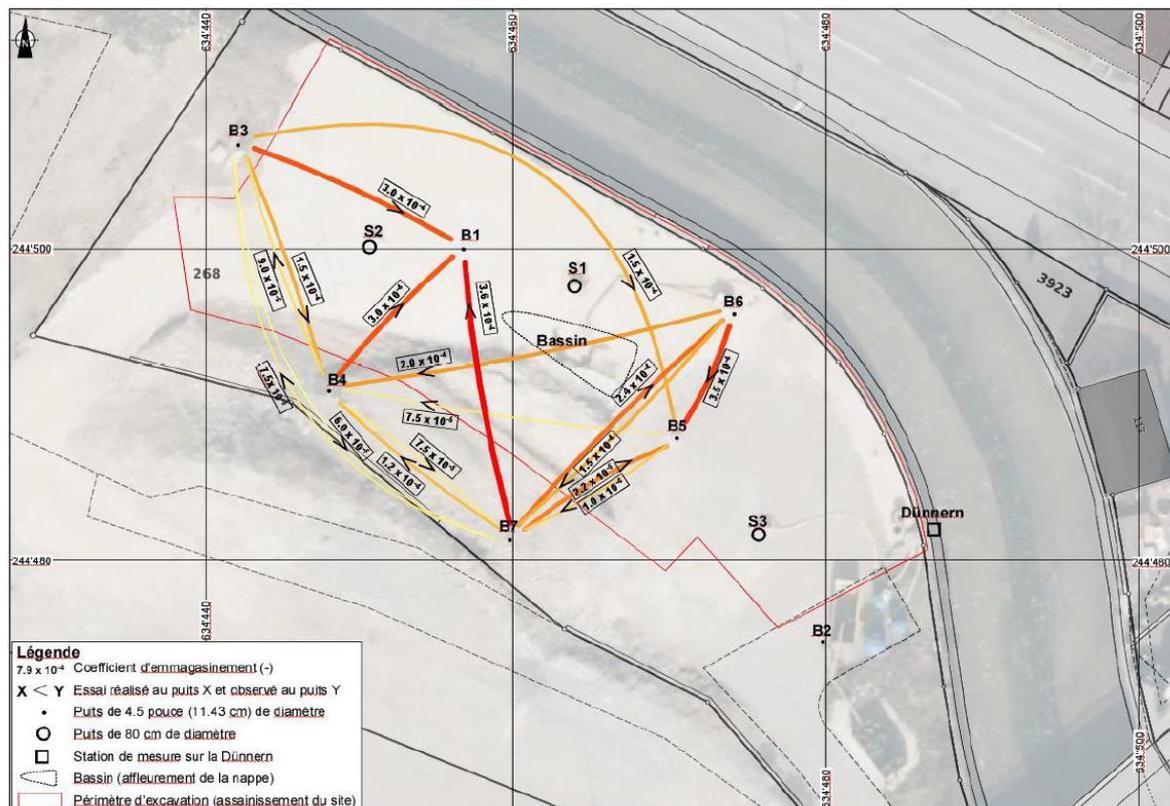


Figure 28 Résultat d'interprétation de tests hydrauliques sur le site Türler à Olten. La couleur du trait est une indication du degré de connectivité entre les puits et forages : les lignes rouges foncées correspondent aux connectivités les plus fortes. On notera par exemple que le puits B2 n'a montré aucune connectivité avec les autres points de mesure du site (Tomson, 2016).

Ces informations sont utiles dans le cadre de la recherche d'un forage sur lequel les règles de l'aval à proximité du site définies dans l'OSites pourraient être appliquées. Sur le site Türler à Olten, la piézométrie indique que l'aval hydraulique du site se situe dans le secteur sud-est, ce qui fait du forage B2 un bon candidat. Mais les tests hydrauliques font apparaître que le puits B2 n'est pas connecté hydrauliquement aux autres forages, et donc probablement pas non plus au foyer initial de pollution. Les concentrations en polluants qui y sont mesurées ne sont donc pas représentatives du flux de

polluants relargués par le foyer. Ce sondage ne constitue donc pas un bon point d'évaluation de la mise en danger des eaux occasionnée par le site pollué. Cet exemple montre l'intérêt des tests hydrauliques pour vérifier la représentativité des mesures effectuées au niveau d'un forage.

A l'échelle d'un bassin versant, l'emploi de cette méthode est plus difficile car elle nécessite d'imposer des perturbations plus fortes au système pour observer des perturbations à grande distance. Toutefois, plusieurs exemples montrent que cette technique fonctionne et peut être employée sur des distances de plusieurs kilomètres. Par exemple, dans le système karstique de la source du Lez à proximité de Montpellier, l'effet du pompage dans le réseau karstique à proximité de la source influence les niveaux piézométriques sur des forages situés à plusieurs kilomètres et démontrent la connexion hydraulique entre ces points (**Figure 29**) (Dausse, 2015). De même, si un pompage au niveau d'un site pollué influence le débit d'une source, cela constitue une indication de la connectivité entre le site et la source.

A nouveau, comme pour les essais de traçage, l'absence de réponse mesurable à l'échelle d'un bassin versant doit être interprétée avec précaution et peut rarement être utilisée pour montrer qu'un point n'appartient pas au bassin versant d'une source.

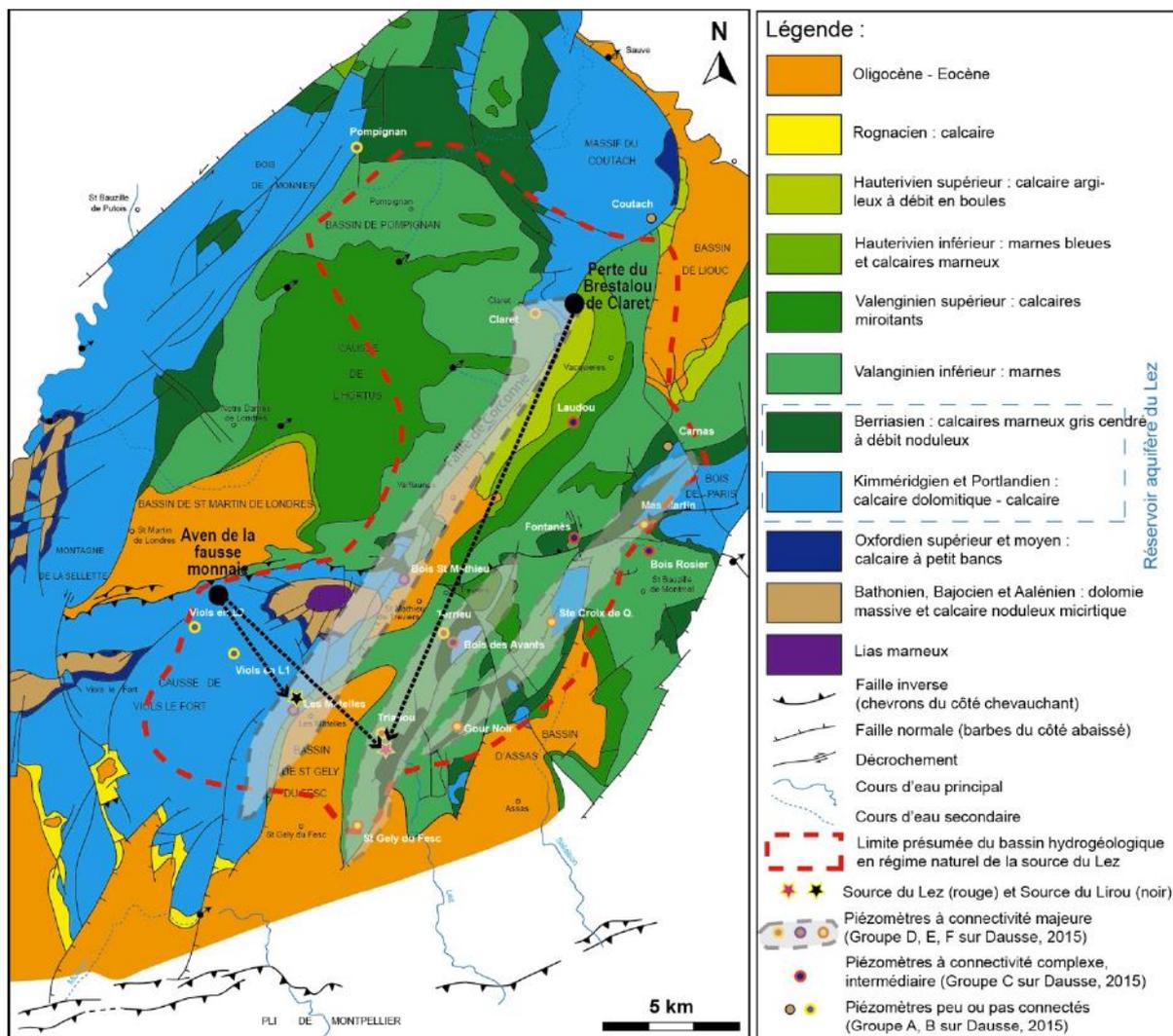


Figure 29 Résultat d'interprétation de tests hydrauliques à l'échelle du bassin versant de la source du Lez : les flèches en pointillés noirs indiquent les connexions hydrauliques identifiées (Dausse, 2015).

3.3.4. Signatures chimiques

3.3.4.1. Types de signatures

Lorsqu'il n'est pas possible de mettre en évidence la relation hydraulique existant entre un site pollué et un exutoire par un essai de traçage, des méthodes alternatives peuvent être employées. L'une d'entre elles consiste à identifier une substance – ou bien encore une association de substances - qui serait spécifique du site pollué et retrouvée dans l'exutoire. Les capacités analytiques actuelles permettent de détecter des substances en très faibles concentrations, ce qui facilite la détermination de signatures chimiques à la pollution.

La gamme de substances pouvant marquer la pollution d'une ancienne décharge ou une ancienne entreprise est très vaste. Dans les décharges, les signatures chimiques dépendent à l'évidence des produits qui y ont été déposés. Dans les aires d'entreprise, ce sont les substances qui y ont été produites, utilisées, stockées ou rejetées qui sont déterminantes.

Ainsi, des éléments traces sont fréquemment retrouvés dans les lixiviats de décharge, et semblent marquer la pollution générée par les déchets – urbains ou industriels - qui y ont été entreposés. (Looser, 1997) a ainsi montré que le bore, le baryum, le brome, et le tritium étaient détectés dans les percolats d'un grand nombre de décharges suisses et européennes. L'analyse statistique des données d'une quarantaine de sites pollués lui a permis également de constater que d'autres éléments traces marquaient plus spécifiquement des décharges renfermant des ordures ménagères et/ou des déchets spéciaux.

Dans le contexte du projet Chlorokarst, un intérêt particulier a été porté aux signatures chimiques à rechercher pour les sites contaminés aux hydrocarbures chlorés. Les solvants utilisés dans l'industrie renferment systématiquement de petites quantités de produits ajoutés pour limiter la dégradation du solvant. De même, des impuretés sont contenues dans tous les produits commerciaux. Additifs et impuretés dépendent de la période et du procédé de fabrication, ainsi que des matériaux utilisés pour fabriquer les solvants. Ils peuvent donc constituer des marqueurs de la contamination d'un site ou d'un foyer de contamination (Morrison and Murphy, 2013).

Les additifs sont de différents types, selon qu'ils limitent l'oxydation du solvant (antioxydant), sa dégradation sous l'effet de la lumière (p.ex. inhibiteur d'ultra-violet) ou de la chaleur (stabilisant thermique), neutralisent des acides introduits pendant le dégraissage (inhibiteur d'acide) ou limitent les réactions entre le solvant et les métaux alcalins.

En Europe, selon le Centre européen de toxicologie et écotoxicité des produits chimiques⁷ (ECETOC), les stabilisants ajoutés au PER sont de 4 types :

- Des époxydes, neutralisant de petites quantités d'acides formées pendant le dégraissage des métaux, qui ne sont normalement pas présents dans le PER utilisé dans les nettoyages à sec,
- Des alcools et nitroalcanes, pour protéger la surface du métal,
- Des alkylamines et phénols, comme antioxydants,
- Des alkylamines, pour éviter la corrosion.

En étant co-volatiles du PER, ces substances sont présentes à la fois dans les phases volatile et liquide du produit. Les stabilisants recensés par le centre ECETOC en 1999 sont listés au **Tableau 8**.

⁷ European centre for ecotoxicity and toxicology of chemicals <http://www.ecetoc.org/> .

Tableau 8 Stabilisants du PER utilisé en Europe, recensés par le centre européen ECETOC en 1999. D'après (Morrison and Murphy, 2013).

Amines	Phénols et alcools	Epoxydes et autres composés
Alkylamine	Alkylcrésols	Ether alkylglycidyle
Cyclohexylamine	Alkylphénols	Oxyde de cyclohexène
Diisobutylamine	Butanol	Cycloocatadiène
Diisopropylamine	Ethanol	Acétate d'isopropyle
Morpholyne	Méthanol	Nitroalcanes
n-Alkyl Morpholyne	Propanol	
n-Alkyl Pyrènes	Tétrahydrofurane	
Triéthylamine	Thymol	

En 2004, le bureau européen des produits chimiques⁸ a dressé la liste des stabilisants du TRI déclarés par les fournisseurs européens : la liste est rappelée au **Tableau 9**.

Tableau 9 Stabilisants du TRI utilisé en Europe, recensés par le bureau européen des produits chimiques en 2004 et proportion de stabilisant retrouvée dans les produits. D'après (Morrison and Murphy, 2013).

Stabilisant	% poids
Thymol	< 1
Triéthylamine	< 1
Triméthoxyrane	< 0.45
Ethylacétate	< 0.7
2,4,4-Triméthylpentène	0.25 – 0.3
Butanone	0.22 – 0,22
Epoxybutane	0.22 – 0.3
1-Méthylpyrrole	0.02 – 0.022
Diisopropylamine	< 0.005
2-Méthyl-3butanol	< 4
2,4-di-terbutylphénol	< 0.005
Oxyde de 1,2-butylène	< 0.6
Ether glycidyle	< 0.8

Les impuretés associées au PER sont très variables, mais souvent proches des composés trouvés dans les résidus et déchets de fabrication du PER. Les impuretés qui ont pu être recensées en Europe en 2004 par (Morrison and Murphy, 2013) sont du tétrachlorure de carbone, du méthyl chloroforme, du chlorure de méthylène et du TRI. Les impuretés associées au TRI seraient le bromodichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichlorométhane, le PER, le chlorure de vinylidène et le 1,1,1-trichloroéthane.

3.3.4.2. Méthodes analytiques

Les méthodes de « screening » utilisées de manière non ciblée sont très largement utilisées pour déterminer des signatures chimiques d'une pollution. Elles permettent en effet de détecter un large spectre de substances dans les mélanges complexes (Gloor et al., 2013).

Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est la technique la plus répandue, permettant de séparer et d'identifier les composants constitutifs d'un mélange. Le

⁸ Organisme remplacé en 2008 par l'agence européenne des produits chimiques <https://echa.europa.eu/fr/home>.

mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide (phase stationnaire), puis transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. L'empreinte (fingerprint) fournie par le GC-MS peut être représentative de mélanges complexes spécifiques (p.ex. coupes pétrolières), ou bien mettre en évidence des substances marqueuses du mélange. La chromatographie en phase gazeuse peut néanmoins présenter des limitations dans la séparation et l'identification de composés.

Les chromatographes à phase gazeuse font partie de l'équipement standard des laboratoires commerciaux et les empreintes GC sont déjà utilisées par les professionnels des sites pollués pour approfondir les investigations OSites.

Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

Depuis le début des années 1990' (Liu and Phillips, 1991), des techniques de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle sont développées et utilisées pour analyser des mélanges complexes en disposant d'un pouvoir de séparation plus élevé qu'un unique GC. Ces méthodes connectent deux colonnes de chromatographie entre elles. Un modulateur thermique permet de transférer les fractions de la première colonne vers la seconde. Ce processus est répété, de sorte que les composés de l'échantillon sont soumis à deux séparations distinctes, augmentant ainsi la résolution et la sensibilité de la technique GC (**Figure 30**).

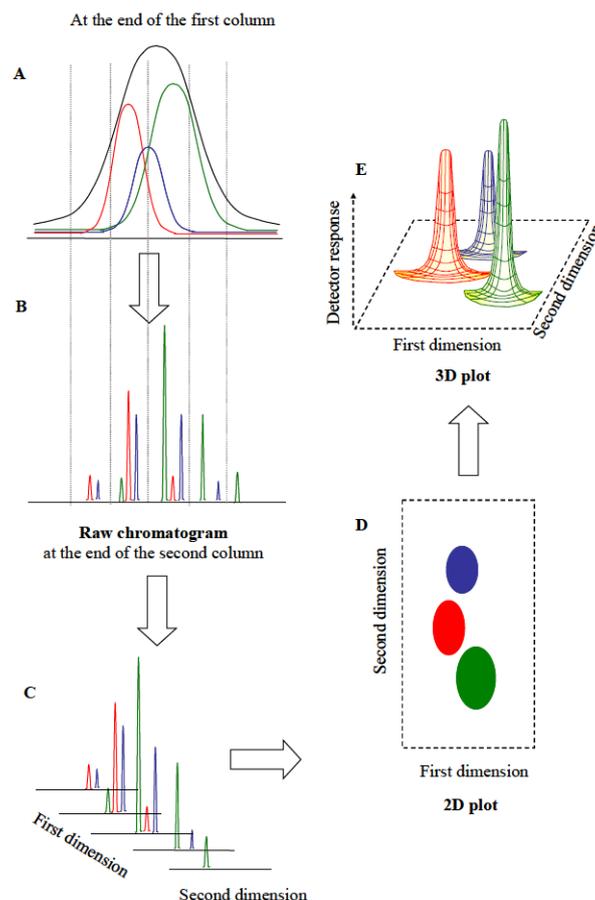


Figure 30 Représentation schématique des différentes étapes de séparation de composants par une chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (2xGC). (A) Séparation dans la première colonne, (B) séparation dans la seconde colonne, (C) Visualisation du chromatogramme en tranches selon la période de

modulation, (D) et (E) Représentation 2D et 3D du chromatogramme, où x représente le temps de rétention dans la première colonne, y le temps de rétention dans la seconde, et z la réponse du détecteur. D'après (Kallio, 2008).

L'analyse d'un même échantillon gazeux constitué d'un mélange d'une centaine de composés par un GC et un 2xGC permet de mettre en évidence le gain en résolution apporté par le 2xGC : les substances correspondant aux 14 « pics » de l'empreinte GC peuvent être séparées grâce à la seconde dimension du 2xGC (verticale sur les chromatogrammes 2xGC) (**Figure 31**) (Vial et al., 2016).

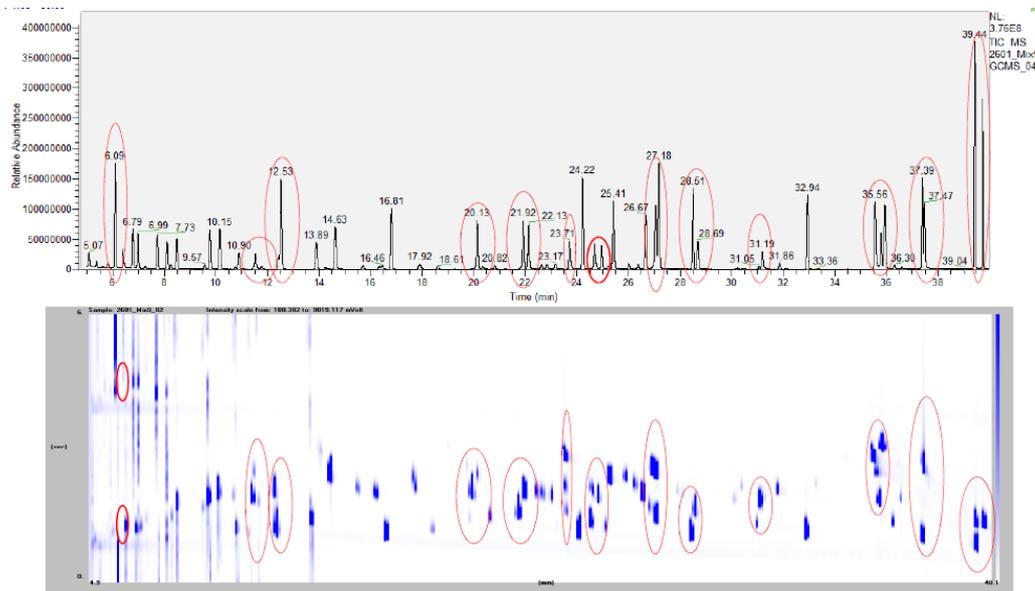


Figure 31 Chromatogrammes GC (haut) et 2xGC (bas) obtenus sur un même échantillon gazeux. Sur 18 « pics » de l'empreinte GC, 14 peuvent être fractionnés avec la seconde dimension du 2xGC (en rouge sur les figures). D'après (Vial et al., 2016).

Les chromatogrammes 2xGC se trouvent actuellement le plus souvent dans les laboratoires universitaires. Leur utilisation devrait s'intensifier avec le développement de la technologie et la diminution des coûts.

3.3.4.3. Test et illustration

Des analyses GC et 2xGC ont été réalisées sur des échantillons d'eau prélevés à la source du Betteraz et dans des sites pollués du bassin versant de la source, à l'occasion des différentes campagnes de terrain organisées pour le projet Chlorokarst. Des incidents survenus lors de l'analyse ne permettent malheureusement pas de disposer d'un ensemble de résultats synchrones et homogènes :

- A la source du Betteraz, seule une analyse GC de l'échantillon prélevé le 18 août 2014 (**Figure 32**) est disponible, réalisée par le laboratoire ABL Analytics.
- Dans les sites pollués A et B du bassin versant, des échantillons prélevés en avril 2016 ont été analysés au 2xGC par l'entreprise SepSolve Analytical (**Figure 33**).

Résultats obtenus par GC

Le chromatogramme obtenu sur l'échantillon d'eau prélevé à la source du Betteraz met en évidence du PER et du TRI à des concentrations proches de celles mesurées avec le préleveur automatique durant la période juillet – septembre 2014 (cf. graphe du haut de la **Figure 16**). L'empreinte GC révèle également la présence d'autres composés halogénés en concentrations non négligeables (fluorobenzène, 1-bromo-3-fluorobenzène, 1,4-dichlorobenzène), qui seraient susceptibles de servir de traceur de la pollution dans le bassin versant (**Figure 32**).

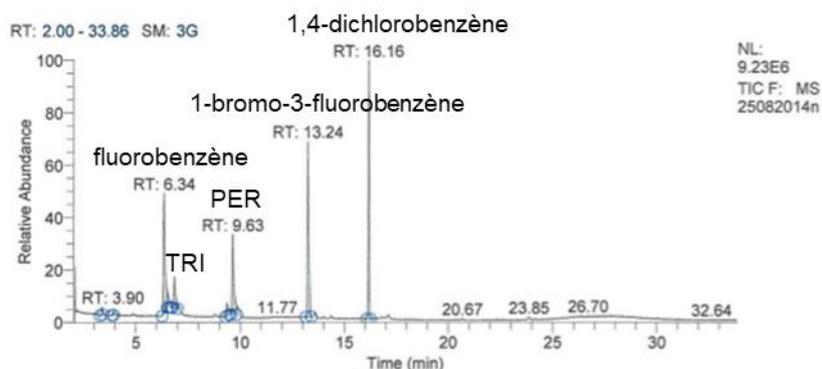


Figure 32 Chromatogramme GC obtenu sur un échantillon d'eau prélevé le 18 août 2014 à la source du Betteraz. Les substances détectées sont le TRI (4.7 µg/L), le PER (11.8 µg/L), le fluorobenzène (17.4 µg/L), le 1-bromo-3-fluorobenzène (20 µg/L) et le 1,4-dichlorobenzène. Analyse réalisée par ABL Analytics.

Résultats obtenus par double GC

Les empreintes 2xGC des échantillons prélevés dans les forages F2 et F3 du site B (**Figure 33**) montrent que d'autres composés organiques que le PER et le TRI sont présents, dont certains pourraient être des stabilisants ou des impuretés associés aux solvants d'origine, comme le chlorure de méthylène ou le 2,4-Di-tert-butylphénol. Les concentrations des substances sont nettement plus élevées dans le point d'échantillonnage F2 qu'au point F3, ce qui est cohérent avec les concentrations en HCC mesurées par les techniques analytiques conventionnelles dans le contexte des investigations OSites menées sur le site.

On note également que du dichlorobenzène est retrouvé dans les deux échantillons du site B, alors que du 1,4-dichlorobenzène a été identifié par GC à la source du Betteraz.

On constate ainsi que les empreintes 2xGC réalisées sur les eaux des sites pollués du bassin versant du Betteraz mettent en évidence davantage de substances que celles trouvées par l'empreinte GC à la source du Betteraz. Ce constat ne permet pas de conclure que les empreintes 2xGC permettent de détecter davantage de substances que les empreintes GC, en raison du caractère non synchrone des prélèvements et de l'absence d'empreintes des deux types sur même échantillon. La plus grande variété de substances détectées au 2xGC peut en effet simplement provenir du fait que les eaux sont plus riches en substances au niveau des sites pollués que dans la source du Betteraz. De même, il est difficile de conclure quant à l'existence d'une connexion entre les sites et la source, en dépit de substances identiques retrouvées dans les 2 types d'empreintes.

Une interprétation plus exhaustive nécessiterait de disposer d'analyses sur des échantillons prélevés durant la même campagne de terrain.

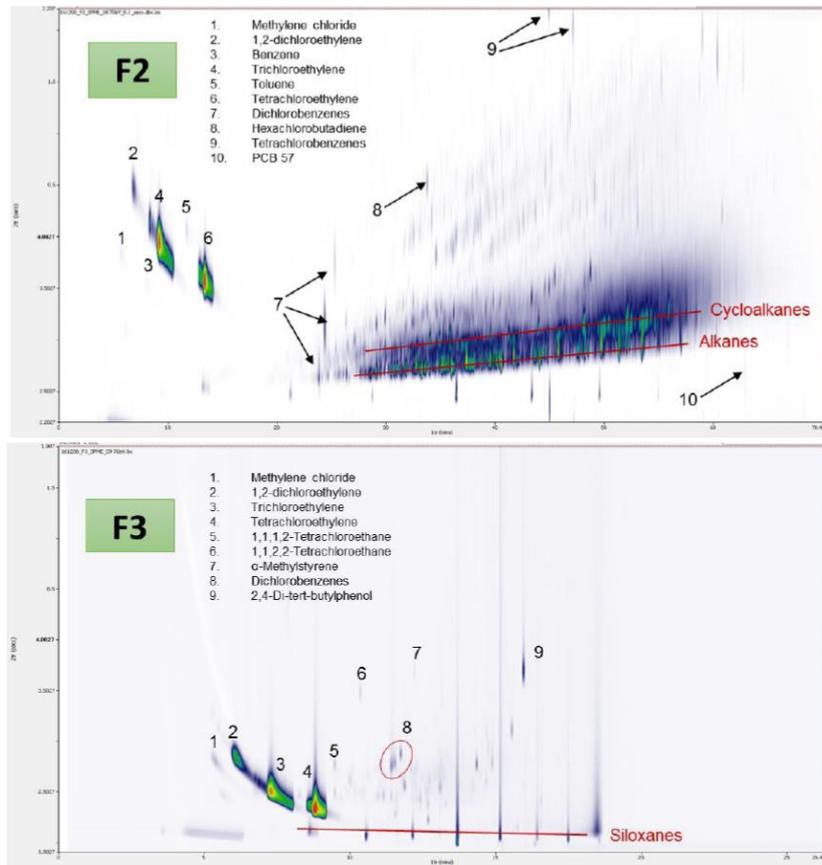


Figure 33 Chromatogrammes 2xGC obtenus sur 2 échantillons d'eau prélevés le 22 avril 2016 dans les forages F2 et F3 du site B du bassin versant du Betteraz. Analyses réalisées par SepSolve Analytical à la demande de l'Université de Glasgow pour les besoins du projet Chlorokarst.

3.3.5. Signatures isotopiques

3.3.5.1. Présentation

Les analyses isotopiques de composés spécifiques (compound-specific isotope analysis – CSIA) sont appliquées depuis plusieurs années à la caractérisation des substances organiques, et notamment les hydrocarbures chlorés, dans le cadre des études de sites pollués. Le développement actuel des outils analytiques permet en effet de mesurer précisément de faibles variations des abondances en isotopes stables de composés. Des recommandations de bonnes pratiques et des procédures d'assurance qualité ont été mises en place dans plusieurs pays, afin de faciliter l'usage de ces techniques dans des contextes opérationnels (ADEME, 2013; Hunkeler et al., 2009). Ce type d'analyse est actuellement majoritairement réalisé par des laboratoires universitaires (p.ex. CHYN), mais il existe aussi quelques laboratoires commerciaux proposant ce type d'analyse (p.ex. Isodetect en Allemagne).

Ces analyses consistent à mesurer l'abondance relative de 2 isotopes⁹ stables d'un élément constitutif de la substance étudiée, qui s'exprime sous forme de ratio par-rapport à un standard international. La composition isotopique du carbone dans la substance est définie par exemple par la relation :

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left[\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right]$$

, où R_{sample} et R_{std} sont respectivement les ratios $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ de l'échantillon et du standard international : une valeur $\delta^{13}\text{C}$ de -30 ‰ signifie que le ratio de l'échantillon est plus petit de 30 ‰ que celui du standard.

Les ratios isotopiques utilisés pour les hydrocarbures chlorés sont ceux du carbone $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$, puis plus récemment du chlore $\frac{^{37}\text{Cl}}{^{35}\text{Cl}}$ et de l'hydrogène $\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}$.

Ces analyses ont deux principaux usages :

- Elles contribuent à identifier les **sources ou les origines d'une contamination**. Le ratio isotopique des produits d'origine est en effet spécifique du procédé de fabrication des solvants et des matières premières utilisées par le fabricant, de sorte qu'une « signature isotopique » peut marquer les hydrocarbures chlorés déversés dans un site,
- Elles servent également à évaluer si des **processus de dégradation des polluants** sont en action, et à fournir des informations quantitatives sur la nature, l'ampleur et la vitesse des voies de dégradation. La dégradation des composants chlorés s'accompagne en effet de modifications des ratios isotopiques, car les réactions se produisent préférentiellement avec les isotopes les plus légers, dont les liaisons moléculaires sont plus faibles (cf. p.ex. (Aelion et al., 2010)).

La détermination d'une signature isotopique propre à chacun des sites pollués présent dans un bassin versant karstique est un moyen supplémentaire d'apporter la preuve de la contribution d'un site à la pollution d'un exutoire. L'interprétation des résultats est néanmoins délicate, car les ratios isotopiques qui peuvent être mesurés dans les anciens sites industriels ou décharges dépendent à la fois de la signature des produits d'origine et de l'effet des processus de dégradation biotique et abiotique intervenus au cours du temps ; les ratios isotopiques mesurés aux exutoires sont de plus

⁹ Les isotopes d'un élément chimique diffèrent par le nombre de neutrons présents dans leur noyau (p. ex. le carbone présente 2 isotopes stables, selon qu'il renferme 6 (^{12}C) ou 7 (^{13}C) neutrons).

caractéristiques des différents apports de solutés et colloïdes du bassin versant, et s'approchent de ce fait d'une « moyenne » des ratios isotopiques des différentes contributions, pondérée par l'importance relative des contributions en termes de concentrations et de débits. L'intervention de processus de dégradation des substances sur le trajet allant du foyer de pollution aux exutoires, ainsi que la forte dilution et les fortes variations de concentration en polluants observées aux exutoires compliquent également l'interprétation.

3.3.5.2. Test et illustration

L'intérêt des analyses isotopiques a été étudié dans le cadre du projet Chlorokarst sur le bassin versant du Betteraz (JU) (cf. § 3.2.1 et 3.3.1.2 pour d'autres informations sur le bassin versant et les expérimentations qui y ont été menées). Des échantillons d'eau ont été prélevés à la source du Betteraz et dans des forages piézométriques de deux anciens sites industriels, nommés A et B, pour lesquels une forte contamination des eaux souterraines aux HCC a été mise en évidence par des investigations OSites. Un essai de traçage mené le 11 décembre 2015 n'a pas permis de mettre en évidence de relation hydraulique entre le site B et la source du Betteraz, la connexion étant pourtant plausible compte-tenu du contexte hydrogéologique (cf. **Figure 22**). Le lien entre le site A et la source du Betteraz est quant à lui probable d'un point de vue hydrogéologique (pas d'essai de traçage), mais devrait correspondre à un temps de transit très important et à une très forte dilution.

Les concentrations en PER, TRI, cis- et trans-dichloréthylène (cDCE et tDCE) et chlorure de vinyle (CV) ont été analysées au laboratoire du CHYN par GC-qMS. Les analyses isotopiques ont été réalisées par Isodetect GmbH, par GC-C-IRMS¹⁰ pour les ratios isotopiques du Carbone (laboratoire de Leipzig), et par GC-IRMS pour les ratios isotopiques du Chlore (laboratoire de Munich). Les échantillons ont été prélevés le 23 octobre 2015 dans 3 forages de chacun des 2 sites pollués (E14 à E19 dans le site A, F1 à F3 dans le site B), choisis pour leurs concentrations élevées en HCC, dans l'objectif de disposer d'échantillons dont la signature isotopique est la plus proche de celle des produits d'origine. Les résultats obtenus sont synthétisés au **Tableau 10**.

Tableau 10 Concentrations en HCC et ratios isotopiques mesurés dans des échantillons d'eau prélevés dans les sites pollués A (forages E14 à E19) et B (forages F1 à F3) et à la source du Betteraz le 23 octobre 2015.

	PER			TRI			cDCE		tDCE		CV	Balance isotopique
	[]	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{37}\text{Cl}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{37}\text{Cl}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$	[]	$\delta^{13}\text{C}$
	$\mu\text{g/L}$	‰	‰	$\mu\text{g/L}$	‰	‰	$\mu\text{g/L}$	‰	$\mu\text{g/L}$	‰	$\mu\text{g/L}$	‰
E14	1990	-22.5 ± 0.0	0.35 ± 0.03	1600	-29.7 ± 0.5	1.09 ± 0	710	-28.2 ± 0.0	n.a.	n.d.	b.d.l.	-26.6 ± 0.6
E17	50	-22.9 ± 0.2	0.38 ± 0.50 ^a	500	-28.6 ± 0.0	n.d.	50	-27.8 ± 0.1	n.a.	n.d.	b.d.l.	-28.1 ± 0.3
E19	1580	-22.5 ± 0.5	-0.91 ± 0.18	7090	-33.7 ± 0.5	n.d.	1940	-36.3 ± 0.3	n.a.	n.d.	b.d.l.	-33.0 ± 0.8
F1	118900	-23.1 ± 0.0	-0.09 ± 0.04	297600	-32.4 ± 0.2	0.27 ± 0.02	40400	-28 ± 0.2	n.a.	n.d.	b.d.l.	-29.9 ± 0.6
F2	94340	-23.7 ± 0.0	0.05 ± 0.09	218060	-33.1 ± 0.5	0.37 ± 0.08	1340	-31.1 ± 0.1	60	-26.6 ± 0.6	b.d.l.	-30.7 ± 0.7
F3	80520	-24.2 ± 0.1	0.05 ± 0.06	96080	-33.1 ± 0.0	0.12 ± 0.11	9160	-29.2 ± 0.0	n.a.	n.d.	b.d.l.	-29.5 ± 0.5
Betteraz	19	-22.7 ± 0.4	0.35 ± 0.06	3	n.d.	1.01 ± 0.53	b.q.l.	n.d.	n.a.	n.d.	b.d.l.	-22.7 ± 0.8

a : résultat sur une seule mesure : une incertitude conservatrice de 0.50 est utilisée ; n.d. : non détecté ; n.a. : non analysé ; b.q.l. : sous la limite de quantification ; b.d.l. : sous la limite de détection ; l'incertitude sur la balance isotopique a été calculée par la méthode de propagation d'erreur (Reddy, CM et al., 2002).

¹⁰ Gaz Chromatography – Isotop Ratio Mass Spectrometry.

Composition isotopique en Carbone du PER initial :

Le ratio isotopique du PER dans le produit déversé initialement peut être estimé à partir des ratios isotopiques mesurés actuellement dans le PER et ses produits de dégradation, ainsi que des concentrations des différents substances, en calculant la balance isotopique du Carbone par la formule :

$$\delta^{13}C_{balance} = \frac{[PER] \cdot \delta^{13}C_{PER} + [TRI] \cdot \delta^{13}C_{TRI} + [cDCE] \cdot \delta^{13}C_{cDCE} + [CV] \cdot \delta^{13}C_{CV}}{[PER] + [TRI] + [cDCE] + [CV]}$$

, où [X] désigne la concentration molaire en composé X de la série des éthènes chlorés et $\delta^{13}C_X$ le ratio isotopique en Carbone du composé X.

La balance isotopique s'approche de la composition isotopique initiale en Carbone sous différentes hypothèses, dont celle considérant que la totalité des métabolites ont été mesurés (pas de perte) (Morrison and Murphy, 2013).

Dans le site B (cf. graphe (1) de la **Figure 34**), la signature isotopique initiale en Carbone du PER serait donc de l'ordre de **-30.0 ± 0.6 ‰**, en prenant la moyenne des balances isotopiques calculées sur les 3 échantillons d'eau prélevés sur le site (F1 à F3). Les balances isotopiques des 3 échantillons sont très proches les unes des autres, allant de $-30.7 \pm 0.7 \text{ ‰}$ à $-29.5 \pm 0.5 \text{ ‰}$, ce qui laisse penser que les trois points échantillonnés contiendraient des solvants originaires de la même source initiale de contamination. La composition isotopique initiale en Carbone du PER est plus riche en Carbones légers que celle du PER dans son état actuel (cf. § *Composition isotopique en Carbone du PER actuel* ci-après), ce qui est cohérent avec l'évolution du solvant avec le temps, sous l'effet de sa dégradation.

Dans le site A, la signature isotopique initiale en Carbone du PER serait de l'ordre de **-33.0 ± 0.8 ‰**, en prenant comme estimateur la balance isotopique du point d'échantillonnage E19. A l'inverse du site B, les balances isotopiques calculées dans les 3 points d'échantillonnage du site A sont en effet significativement différentes, allant de $-33.0 \pm 0.8 \text{ ‰}$ en E19, $-28.1 \pm 0.2 \text{ ‰}$ en E17 à $-26.6 \pm 0.6 \text{ ‰}$ en E14. Ces différences peuvent difficilement s'expliquer par l'utilisation de solvants chlorés d'origine différente, étant donné les très faibles distances de séparation des points d'échantillonnage et de la petite taille de l'usine. Elles peuvent en revanche provenir d'un avancement différent de la biodégradation dans les trois points, avec une dégradation en métabolites qui n'auraient pas été mesurés (p.ex. éthène ou CO₂). La balance isotopique du point E19 correspondrait dans ce cas à la situation de biodégradation la moins avancée, soit la plus proche de la signature isotopique initiale du PER. La composition isotopique estimée initiale en Carbone du PER ($-33.0 \pm 0.8 \text{ ‰}$) est plus riche en Carbones légers que celle du PER dans son état actuel ($-22.5 \pm 0.5 \text{ ‰}$), ce qui est cohérent avec la dégradation du solvant avec le temps.

Les solvants chlorés utilisés à l'origine sur les deux sites pollués apparaissent ainsi différenciés par leur signature isotopique en C.

Il est à noter que la signature isotopique de ces deux sites se différencie de celles trouvées sur une dizaine de sites pollués en Suisse dans le cadre d'un travail de recherche dont l'objectif était de caractériser la variabilité de la signature isotopique du PER utilisé comme solvant en Suisse (Badin et al., 2015). Des signatures comprises entre **-26.0 et -23.7 ‰** pour le Carbone (entre -0.5 et 0.6 ‰ pour le Cl) ont en effet été identifiées dans les eaux souterraines, ce qui témoigne d'une plus grande part de Carbones lourds que dans les sites A et B du bassin versant du Betteraz.

Composition isotopique en Carbone du PER actuel :

Les ratios isotopiques actuels du Carbone dans le PER prennent des valeurs allant de -22.9 ± 0.2 à -22.5 ± 0.5 ‰, dans le site A, de -24.2 ± 0.1 à -23.1 ± 0.0 ‰ dans le site B, et de -22.7 ± 0.4 ‰ à la source du Betteraz (cf. graphe (2) de la **Figure 34**). Les ratios $\delta^{13}\text{C}$ sont donc plus grands à la source du Betteraz que dans le site B, et égaux à légèrement plus faibles dans 2 des 3 échantillons prélevés dans le site A. Or les ratios $\delta^{13}\text{C}$ sont d'autant plus grands (moins négatifs) que le PER est enrichi en Carbone lourd (plus grande proportion de ^{13}C , par-rapport au ^{12}C), ce qui peut être observé lorsqu'une dégradation du PER est intervenue :

- La composition isotopique en Carbone du PER à la source du Betteraz reflète le mélange de différentes eaux contenant du PER, dont les signatures sont différentes du fait de différents avancements de la biodégradation, ainsi que de signatures initiales différentes.
- La composition isotopique en Carbone du PER dans les sites pollués A et B est représentative de leur état actuel de dégradation au niveau des sites. Le PER dans le site B comporte une plus grande proportion de Carbones légers que dans la source du Betteraz, ce qui témoigne d'une moindre dégradation dans le site B. Mais le PER provenant du site B peut se dégrader au cours de son trajet en direction de la source du Betteraz, et dans ce cas s'enrichir en Carbone lourd : **il ne peut donc pas être exclu que le PER détecté à la source provienne en partie du site B.**
- La signature isotopique du PER trouvé dans 2 échantillons du site A témoigne d'une plus grande proportion de Carbones lourds, donc d'un état de dégradation égal ou légèrement plus avancé dans le site A que dans la source du Betteraz. **Cette situation rend peu probable la contribution du site A à la contamination de la source du Betteraz**, sauf mélange avec des eaux dont le PER est très peu dégradé, et donc très riche en C léger ($\delta^{13}\text{C}$ très négatif). S'il contribue, **le site A ne peut en tout cas pas contribuer seul à la contamination en PER de la source du Betteraz.**
- **Les compositions isotopiques actuelles en Carbone du PER sont encore significativement différentes dans les sites A et B**, fournissant ainsi des éléments de marquage de la contamination issue des deux sites, en dépit de la dégradation opérée sur les produits initiaux depuis leur déversement dans le milieu souterrain.

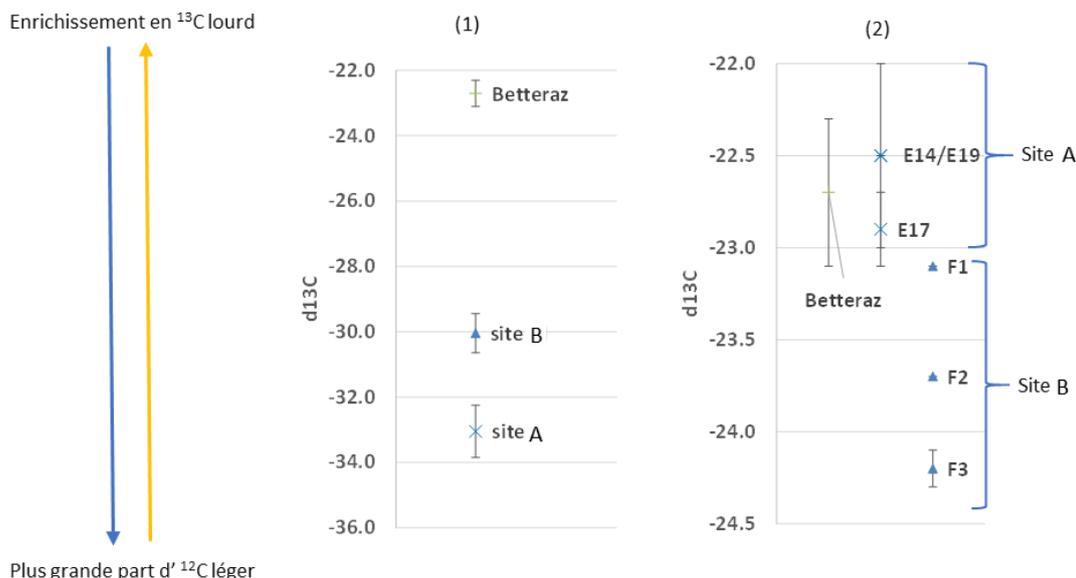


Figure 34 Composition isotopique en C du PER dans les sites pollués A et B et à la source du Betteraz (analyses du 23 octobre 2015) : (1) Estimation des ratios isotopiques du PER initialement déversés dans les sites pollués, calculés à partir de la balance isotopique du C et comparés à la balance isotopique à la source du Betteraz, (2) Ratios isotopiques du PER mesurés dans les échantillons. Noter que les échelles des graphes (1) et (2) sont différentes.

Composition isotopique en Chlore du PER actuel :

La composition isotopique en Cl du PER et de ses métabolites fournit des informations complémentaires sur les conditions de biodégradation des HCC (**Tableau 10**).

On observe ainsi que le TRI présent au point E14 (pas de données aux points E17 et E19) dans le site A est enrichi en Cl lourd, comparativement au PER dont il provient ($\delta^{37}\text{Cl}_{\text{PER}} > \delta^{37}\text{Cl}_{\text{TRI}}$). Ceci indique qu'une proportion importante de TRI est dégradée en cDCE. Cette interprétation est cohérente avec les proportions molaires de PER (7 à 40%), TRI (40 à 80%) et cDCE mesurées dans les échantillons (**Figure 35**). Les différences significatives observées dans les balances isotopiques en Carbone suggèrent de plus que les trois points échantillonnés dans le site se trouvent dans des situations différentes de biodégradation, le point E14 apparaissant le plus avancé, puis le point E17, et enfin le point E19 qui se trouve dans l'état le plus proche de l'état du produit initialement déversé.

Les compositions isotopiques en Cl du PER et du TRI sont très similaires dans les échantillons F1 à F3 prélevés dans le site B. Des valeurs proches $\delta^{37}\text{Cl}$ du PER et du TRI indiquent que seule une faible proportion de TRI issu du PER est dégradée en cDCE. Cette interprétation est cohérente avec les proportions molaires de PER (21 à 40%), TRI (60 à 70%) et cDCE mesurées dans les échantillons (**Figure 35**). De plus, les faibles différences des balances isotopiques en Carbone suggèrent que les trois points échantillonnés dans le site se trouvent dans un état d'avancement similaire de la biodégradation.

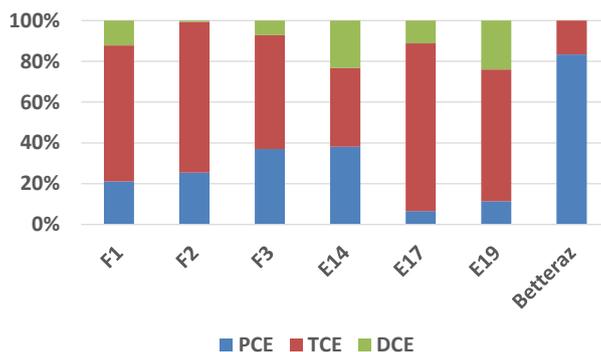


Figure 35 Fractions molaires en éthènes chlorés mesurées dans les sites pollués A et B et à la source du Betteraz le 23 octobre 2015. PCE : Perchloréthylène, TCE : trichloréthylène, DCE : dichloréthylène.

En conclusion, sur le cas particulier du bassin versant Betteraz et sur la base des expérimentations réalisées dans le contexte du projet Chlorokarst, les analyses isotopiques fournissent des informations complémentaires de discrimination des apports des deux sites pollués du bassin versant, ainsi que des précisions complémentaires sur les mécanismes d'atténuation naturelle des composés chlorés. Sans fournir de preuve formelle de la contribution des sites à la contamination de la source du Betteraz, elles permettent de conforter ou renforcer la validité de certaines hypothèses sur les connexions entre sites et exutoires, lorsqu'elles sont associées à d'autres résultats d'investigation.

3.3.6. Modèles hydrogéologiques

3.3.6.1. Les types de modèles

Un modèle hydrogéologique est une représentation simplifiée permettant de décrire un système aquifère de manière qualitative ou quantitative. Nous ne rentrerons pas dans les détails de toutes les techniques existantes dans ce rapport. Pour plus d'informations, nous nous référons à l'article de synthèse de (Hartmann et al., 2014).

On classe les modèles hydrogéologiques en 3 types :

- les modèles conceptuels ;
- les modèles globaux (ou modèles de réservoirs) ;
- les modèles distribués.

Les **modèles conceptuels** sont basés sur l'analyse de l'ensemble des données existantes et représentent le système hydrogéologique à l'aide de texte ou de schémas de fonctionnement. Ces modèles sont extrêmement importants car ils permettent de synthétiser la connaissance existante pour un système hydrogéologique. La **Figure 2** de ce rapport représente par exemple un modèle conceptuel du comportement des solvants chlorés dans un environnement karstique. Les modèles conceptuels servent à décrire le type de fonctionnement de l'aquifère, son extension, son bilan global et sont utilisés comme base pour la construction de tout type de modèles quantitatifs (les modèles globaux et distribués).

La méthode *Karsys* (Jeannin et al., 2013) propose une démarche systématique permettant l'établissement d'un tel modèle conceptuel pour les aquifères karstiques. On notera que cette méthodologie emploie la modélisation géologique 3D présentée en § 3.3.1 et la complète par un raisonnement hydrogéologique systématique (**Figure 36**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.).

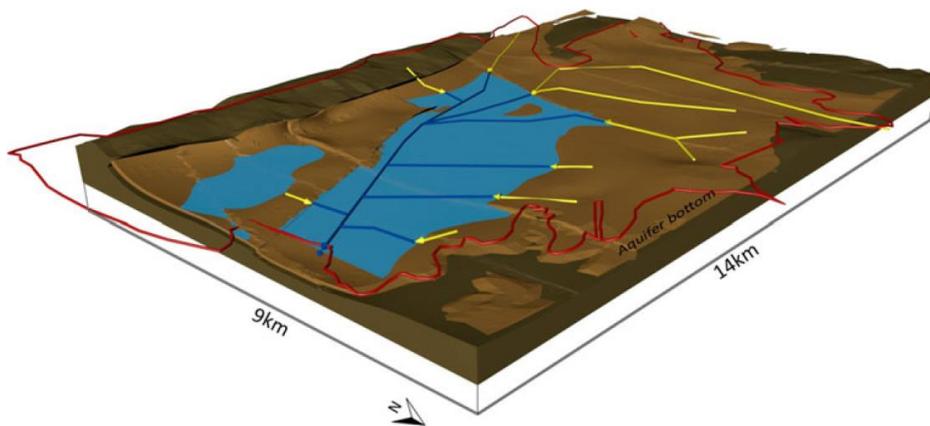


Figure 36 Exemple de modèle conceptuel résultant de l'application de la méthode *Karsys* dans la région de l'Ajoie. Le volume saturé est représenté en bleu. L'extension du bassin versant en rouge et les conduits potentiels ou observés peuvent être tracés en fonction de l'interprétation structurale et hydrogéologique (Jeannin et al, 2013).

Les **modèles globaux** considèrent le système hydrogéologique comme étant complexe et se limitent donc à décrire la relation entre les entrées (par exemple les précipitations ou les apports chimiques) et les sorties du système (par exemple le débit à la source ou les variations de concentration d'un polluant).

Pour modéliser ces relations, la géométrie détaillée du système n'est pas considérée. En revanche, le système est décrit à l'aide de relations mathématiques globales qui permettent de prédire la sortie si l'on connaît l'entrée du système. Ces relations mathématiques peuvent représenter une série de

réservoirs : pour chacun une équation de bilan permet de s'assurer de la conservation de la masse d'eau ou de soluté. La vitesse de vidange des réservoirs est contrôlée par des équations simples (tarissement suivant une loi exponentielle par exemple) et un petit nombre de paramètres. La structure du modèle correspond au nombre, au type de réservoirs et à la façon dont les réservoirs sont connectés (**Figure 37**). Les relations mathématiques peuvent être plus abstraites, comme des réseaux de neurones, et utilisées uniquement pour représenter le lien entre l'entrée et la sortie du système. Les modèles globaux ont été beaucoup employés car ils présentent plusieurs avantages : ce sont des modèles simples qui peuvent être construits rapidement. Ils ne nécessitent que de connaître l'entrée et la sortie du système. Ils permettent de tester différentes hypothèses et de comprendre globalement comment un système aquifère fonctionne. Ils sont parfois employés pour gérer des ressources et prévoir en temps réel le comportement d'une source.

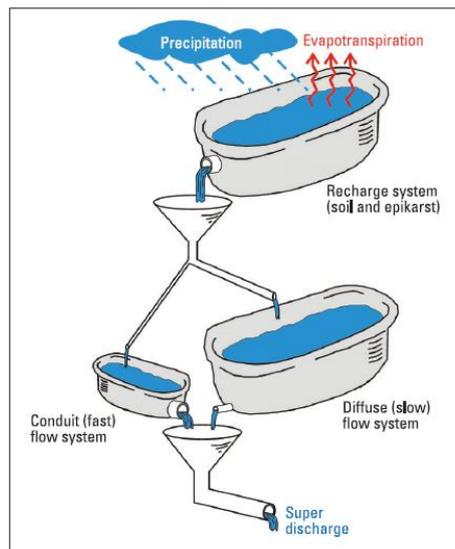


Figure 37 Schéma du concept d'un modèle de réservoir (Butscher and Huggenberger, 2009).

Les **modèles distribués** sont les plus complexes. Ils sont toujours basés sur un modèle conceptuel établi au préalable. Il existe de nombreuses variations parmi ces modèles. Leur point commun est que tous se basent sur la géométrie réelle du système (obtenue à l'aide du modèle géologique 3D : cf. § 3.3.1) et représentent de manière explicite, mais plus ou moins approchée, les écoulements dans la matrice carbonatée et dans les conduits karstiques. Les différences entre les modèles résident dans le type de représentation du milieu (**Figure 38**) ainsi que dans le choix des lois physiques considérées pour représenter l'écoulement. Des différences existent aussi dans le type de discrétisation de l'espace et de résolution numérique des équations physiques (méthodes aux différences finies, aux éléments finis, etc.).

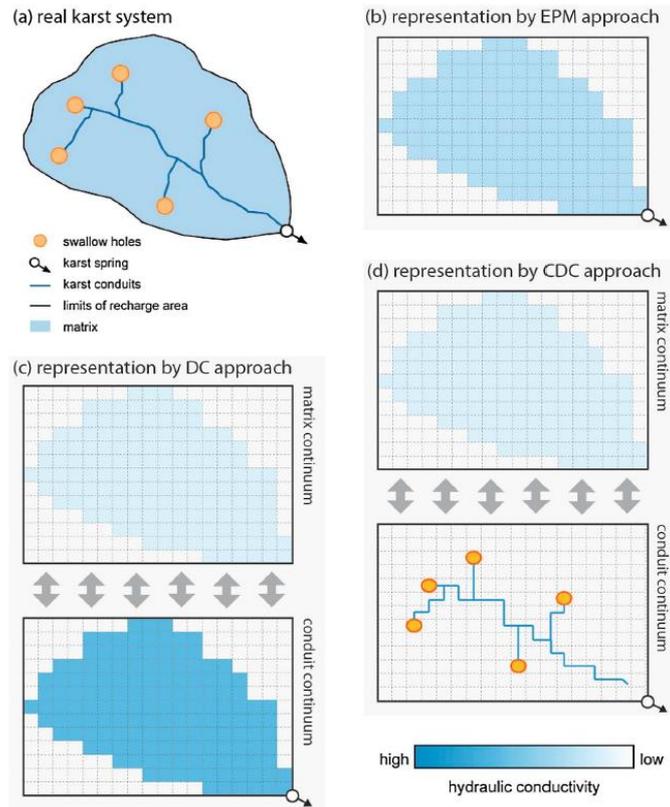


Figure 38 Types de modèles distribués selon (Hartmann et al., 2014). (a) représentation conceptuelle d'un système karstique. (b) modèle de milieu poreux équivalent (EPM). (c) modèle de type double continuum (DC) : la matrice est représentée par un continuum et le milieu karstifié par un autre continuum, les deux milieux ont des propriétés différentes ce qui permet un stockage dans la matrice et un écoulement rapide dans le milieu karstifié. (d) modèle de réseau de conduits karstiques discrets couplés à une matrice poreuse (CDC). Dans ce modèle les conduits sont représentés de manière explicite.

L'avantage principal des modèles distribués dans le cadre de l'étude des sites pollués est qu'ils permettent de considérer de manière spatiale l'impact potentiel de différents sites sur les concentrations à la source. On peut ainsi simuler différents scénarios et étudier comment une contamination se dilue et se propage à l'intérieur du bassin versant. Ce type d'étude est classique en milieu poreux et permet de distinguer par exemple les impacts relatifs de différents sites pollués ou d'estimer les contributions relatives de ces sites à une pollution à une source. On peut également tester la plausibilité de l'impact d'un site sur un point dans le modèle. Toutefois, l'utilisation de telles approches en milieu karstique est encore délicate et sujette à plusieurs difficultés même si des outils commerciaux (comme FEFLOW) ou libre (comme MODFLOW CFP) permettent d'effectuer ces calculs et sont disponibles depuis une dizaine d'années.

La première difficulté est que les modèles les plus réalistes couplant une description de conduits discrets et une matrice sont encore des modèles difficiles à construire et à manipuler. Les équations sont non linéaires. Le nombre d'inconnues est important et la convergence numérique du modèle en particulier pour représenter le transport de contaminant dans le système requiert beaucoup plus d'attention que pour un modèle équivalent en milieu poreux. Les temps de calcul sont longs et faire converger les modèles requiert une expertise numérique importante.

De plus, ces modèles nécessitent de connaître en 3D la position des conduits karstiques. Or ceux-ci sont souvent connus de manière partielle car seule une petite partie des conduits est explorable. Pour combler ce manque d'information, il est nécessaire de développer des modèles particuliers permettant de construire la géométrie des conduits sur la base d'hypothèses concernant les processus de formation

des conduits. Plusieurs méthodes ont été développées dans les dix dernières années (voir par exemple (Borghi et al., 2011; Hendrick and Renard, 2016; Jaquet et al., 2004; Pardo-Igúzquiza et al., 2012)). Ces techniques permettent de générer plusieurs géométries possibles compatibles avec l'ensemble des données existantes. Il s'agit de méthodes stochastiques. Cet ensemble de géométries possibles permet de quantifier l'incertitude concernant la géométrie du réseau réel et l'impact possible de cette incertitude sur les processus d'écoulement et de transport de solutés. Notons que, même si ces méthodes ont été appliquées sur des cas d'études concrets (**Figure 39**), elles restent utilisées essentiellement par leurs auteurs dans un contexte de travaux de recherche pour l'instant. Aucun code commercial ou libre n'est actuellement disponible pour simuler la géométrie des réseaux.

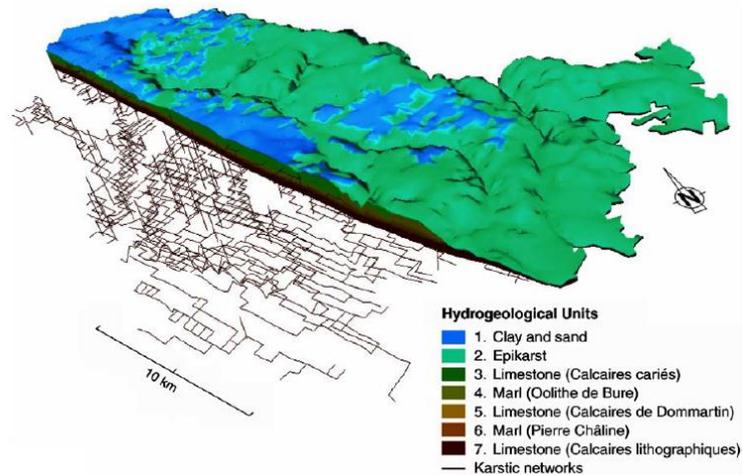


Figure 39 Exemple de réseau de conduits karstiques générés par un processus stochastique mimant la genèse d'un réseau (Jaquet et al., 2004).

Enfin, une dernière difficulté qu'il faut mentionner est que l'intégration des données de piézométrie, de débit ou de concentration dans un modèle numérique distribué requiert de déterminer les paramètres et la géométrie des conduits qui reproduisent ces observations. Il faut résoudre le problème inverse (calibration du modèle) avant de pouvoir faire des prévisions. Là encore cette étape fait l'objet de travaux de recherche et les procédures pour résoudre cette question sont encore limités à des cas simples (exemple dans (Fischer et al., 2017)).

3.3.6.2. Tests et illustrations

Dans le cadre du projet Chlorokarst, nous avons testé un modèle de réservoir pour le bassin versant de la source du Betteraz et un modèle distribué pour le site du col des roches (décharge des Frêtes).

Pour le **modèle de réservoir**, différents outils ont été envisagés et testés. Quelques essais préliminaires ont été menés à l'aide de l'environnement et langage de programmation Matlab, directement à l'aide d'un programme développé par J.B. Charlier (BRGM Montpellier). Nous avons aussi évalué rapidement le logiciel Aquasim¹¹ de l'EAWAG qui peut être utilisé pour ce type de modèle. Mais finalement, le choix s'est porté sur le code KARSTMOD¹² développé par le SNO Karst en France. KARSTMOD présente l'avantage d'être complètement dédié à la modélisation de systèmes karstiques. Il offre une interface graphique assez intuitive et dispose d'une documentation complète. Pour la source du Betteraz, plusieurs modèles de réservoirs ont été construits et testés. Le meilleur modèle obtenu (**Figure 37**) était

¹¹ <http://www.eawag.ch/de/abteilung/siam/software>

¹² <http://www.sokarst.org/index.asp?menu=karstmod>

un modèle qui comprenait un réservoir pour l'estimation de la recharge, un réservoir représentant l'écoulement matriciel et un réservoir représentant les écoulements rapides dans les conduits. Ces trois composantes étaient nécessaires pour reproduire les tendances visibles sur les mesures. Un point important était la nécessité de connecter directement le réservoir matrice au réservoir conduit pour représenter les échanges entre ces deux réservoirs afin de pouvoir simuler correctement les courbes correspondant au tarissement après une crue. Il était également nécessaire d'inclure une connexion instantanée entre la recharge et le débit à la source pour produire les débits de crues observées. Les débits simulés avec ces hypothèses reproduisent assez bien les tendances globales observées (**Figure 40**) même si l'on constate des écarts entre le modèle et les observations. La conclusion de ce travail est que pour simuler le débit à la source du Betteraz, il est nécessaire de considérer au moins trois composantes principales : une composante très rapide qui fait suite aux événements pluvieux, une composante rapide qui est assimilée au réseau de conduits, et une composante liée au drainage de la matrice fracturée à petite échelle.

Il est possible en théorie de prolonger encore ce travail afin de tenter de reproduire les effets de mélanges chimiques et de dilution se produisant dans les réservoirs et de les comparer aux courbes de suivi de la concentration en solvant chlorés afin de tester différentes hypothèses de stockage et transport de ces solvants dans le système aquifère (voir par exemple (Cholet et al., 2017)).

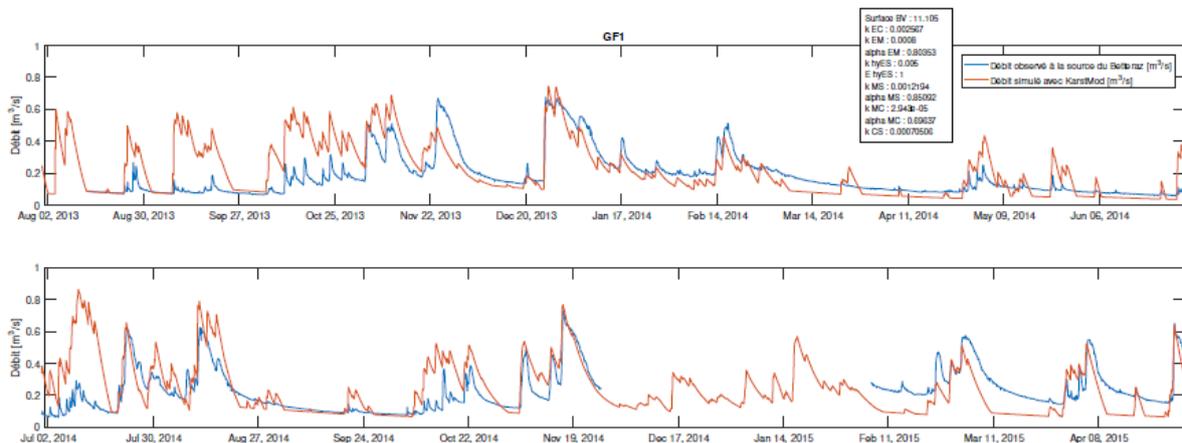


Figure 40 Exemple de résultats obtenus pour la source du Betteraz à l'aide du modèle de réservoir KARSTMOD. Bleu : débits mesurés à la source, rouge : débits simulés par le modèle de réservoir (Trunz, 2017).

Pour le **modèle distribué**, il s'agissait de tester l'application de ces techniques pour évaluer l'impact possible de la décharge des Frêtes. Ce travail a été réalisé dans le cadre du Master de C. Cholet (2011). La géométrie des conduits a été simulée de manière stochastique à l'aide de l'outil SKS (Borghini et al., 2011) au sein des roches carbonatées du modèle géologique réalisé au préalable et présenté à la **Figure 23**. Plusieurs scénarios ont été envisagés et ont permis de générer différents réseaux karstiques plausibles (en fonction du degré de fracturation et de la densité estimée de conduits).

L'étape suivante a consisté à la simulation des écoulements dans ce système karstique (matrice et conduits). Il a fallu pour cela créer un maillage éléments-finis de la zone et simuler les écoulements à l'aide du code numérique GROUNDWATER (Cornaton, 2007). Le diamètre des conduits et la conductivité hydraulique de la matrice ont été identifiés par calibration. L'objectif était de reproduire les charges hydrauliques mesurées dans les trois forages accessibles et permettant de mesurer le niveau piézométrique dans le massif et dans la zone d'étude. Une conductivité hydraulique d'environ 10^{-5} m/s est obtenue pour la matrice et des rayons de conduits de l'ordre de 7 cm à 10 cm de diamètre. Ces valeurs sont réalistes mais le modèle reste simpliste car il suppose que la matrice est homogène et que les conduits ont tous le même rayon.

La distribution des charges hydrauliques en 3D obtenues après calibration est représentée par des iso-surfaces à la **Figure 41**. En faisant cet exercice, on constate que le résultat du modèle est très influencé par la structure géologique et donc par le modèle géologique 3D. Les conduits jouent aussi un rôle important dans la distribution des charges et dans les temps de transit. Toutefois, la calibration du modèle est difficile : les écarts entre les charges mesurées et calculées restent de l'ordre de la dizaine de mètres, la valeur de la recharge et les débits aux exutoires (source sous lacustre dans le Doubs) ne sont pas connus précisément.

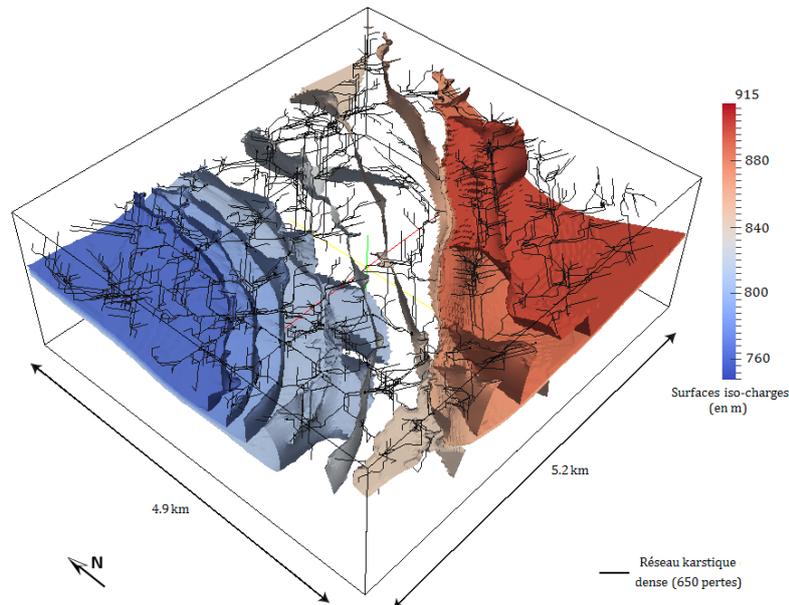


Figure 41 Exemple de résultat d'un calcul d'écoulement distribué dans le système karstique du col des roches (Cholet, 2011).

3.3.6.3. Recommandations

Pour conclure, il ressort de cette partie que les différents types de modèles hydrogéologiques sont actuellement à différents stades de développement.

Les modèles distribués les plus réalistes de type conduits karstiques discrets couplés à une matrice poreuse (CDC) constituent pour l'instant essentiellement des outils de recherche. Ce sont eux qui présentent le plus fort potentiel pour tester et quantifier le niveau de connexion entre un site pollué et un exutoire, mais même si des progrès significatifs ont eu lieu pendant ces dix dernières années, il n'existe pas encore d'outil intégré simple d'utilisation. Les données nécessaires à la construction et à la calibration de ce type de modèles sont nombreuses et pour l'instant ils ont été appliqués seulement dans des contextes particuliers (étude de sécurité liée à l'entreposage de déchets radioactifs, étude en contexte minier ou pétrolier).

Les modèles distribués simplifiés (milieu poreux équivalent avec prise en compte des conduits karstiques) semblent en revanche être utilisables de manière courante. Les logiciels sont disponibles (MODFLOW, FEFLOW). La plupart des jeunes hydrogéologues sont formés à leur utilisation. Plusieurs études ont montré que l'on peut en utilisant cette technique obtenir des résultats spatialisés réalistes (voir par exemple (Worthington, 2009)). Il semble donc possible de les employer pour le cas des sites pollués en zone karstique même s'il s'agit d'une simplification assez drastique.

Une alternative qui semble assez raisonnable pour certains sites dont la géométrie des conduits est assez bien connue consiste à négliger la matrice et à simuler uniquement l'écoulement dans les conduits (voir discussion dans (Jeannin, 2001)).

Finalement, l'application des modèles conceptuels ou globaux est à recommander. Ces techniques permettent de synthétiser l'information disponible sur un système karstique et de la communiquer aisément. Les modèles globaux permettent de pouvoir tester numériquement différents concepts et ainsi d'appuyer ou invalider des hypothèses émises lors du développement d'un modèle conceptuel.

4. CONCLUSION

Les moyens d'investigation recensés pour mettre en œuvre la démarche réglementaire d'évaluation des sites pollués implantés en milieu karstique sont au nombre de quinze, dont une douzaine sont des techniques fonctionnelles, déjà utilisées par les professionnels.

Les méthodes qui ne font pas encore partie des pratiques courantes sont jugées prometteuses et devraient rapidement être intégrées au panel de techniques utilisées par les praticiens.

L'évaluation de l'impact de sites pollués sur les ressources en eau karstique est un problème complexe, qui ne peut que rarement se résoudre avec des solutions simples. C'est donc par un faisceau d'indices et la combinaison de différents moyens d'investigation que la mise en danger des eaux pourra être démontrée. Ainsi les modèles géologiques et hydrogéologiques permettront d'obtenir une vision globale du fonctionnement des écoulements des eaux et du transport des polluants dans le bassin versant, tandis que les essais de traçage ou les signatures chimiques et isotopiques des pollutions permettront de mettre en relation un site avec un exutoire. De même, les mesures en continu de paramètres physico-chimiques permettront d'apprécier les fluctuations aux exutoires, pour en déduire la fréquence et le mode de prélèvement d'échantillons destinés à la mesure des concentrations en polluants.

Certains moyens d'investigation n'ont pas été retenus dans l'inventaire. Il s'agit de dispositifs dont le stade de développement est encore trop peu avancé pour espérer une mise sur le marché dans les prochaines années. Des dispositifs de mesure directe in situ et en continu des concentrations en HCC dans les eaux font par exemple l'objet de travaux de recherche depuis le début des années 1990', mais sans qu'une solution opérationnelle semble se dégager (cf. p.ex. (Davis, 1997; Patterson et al., 1999; Strakova et al., 1999)).

Les outils ne permettant pas une comparaison – directe ou indirecte – des valeurs mesurées aux exutoires aux valeurs de référence légales n'ont également pas été présentés. Les tests écotoxicologiques n'ont par exemple pas été évoqués dans la liste des techniques permettant de caractériser la qualité des eaux aux exutoires. Ces tests présentent cependant un grand intérêt pour apprécier dans sa globalité l'effet de la chimie des eaux sur les organismes vivants, et sont donc à considérer dans certaines situations, pour compléter ou conforter les informations apportées par les analyses chimiques. Ils ont été testés en 2016 sur un ensemble de 6 sources karstiques, en complément des analyses chimiques menées sur les capteurs passifs et prélèvements ponctuels dans le contexte de l'étude-pilote d'une quinzaine de sources demandée par l'OFEV (Renard et al., 2017), et ont montré leur potentiel pour conforter des dépassements de valeurs chimiques de référence, ou témoigner d'un effet écotoxicologique malgré l'absence de dépassements (Ferrari et al., 2017).

Pour toutes ces raisons, les professionnels des sites pollués sont invités à suivre l'évolution des techniques afin de mettre à jour et compléter les informations recueillies dans le présent document, représentant l'état des connaissances sur le sujet sur la période 2011 – 2017.



Liste des figures

- Figure 1** Localisation des surfaces occupées par du karst (en bleu à gauche) et des sites pollués recensés dans les cadastres (points marrons à droite) en Suisse. Le recoupement fait apparaître 5'350 sites pollués situés en terrain karstique. D'après (Bapst et al., 2012). 7
- Figure 2** Représentation schématique de la répartition de solvants chlorés (avec présence de DNAPL) dans un massif karstique (section verticale) (Wolfe, 1997)..... 8
- Figure 3** Représentation schématique des trois éléments de base de la démarche réglementaire d'évaluation des besoins de surveillance et assainissement des sites pollués en milieu karstique. 11
- Figure 4** Schéma de l'installation requise pour un test de lixiviation en colonne selon l'OSites (OFEV, 2017)..... 15
- Figure 5** Illustration du principe des tests de pompage intégratif (d'après (Bauer et al., 2004)). Les 4 courbes en rouge représentent l'évolution de la concentration en fonction du temps au puits de pompage. Suivant l'évolution de cette courbe, il est possible d'obtenir des informations indirectes sur la position du panache de polluant ou de la source de pollution. Le cas 4 est le plus évident : la concentration n'évolue pas avec le temps ; cela signifie que le puits est situé dans le panache et la valeur de concentration obtenue est représentative de la concentration dans le panache. Le cas 1 est aussi intéressant : le panache a une taille limitée, le puits est situé dans une zone non contaminée, la concentration dans le puits est initialement nulle puis elle augmente et atteint un maximum puis diminue. Le panache est donc situé latéralement et a une faible extension. Les cas 2 et 3 montrent d'autres exemples, mais le nombre de comportements possibles ne se limite pas aux 4 situations illustrées sur cette figure. 18
- Figure 6** Photographies panoramiques montrant le site de Türler à Olten et la position des puits et forages utilisés pour le test de l'essai de pompage intégratif. Le forage B1 a été utilisé pour le pompage. Le suivi a été effectué dans les points marqués d'une flèche rouge sur la photographie (Tomson, 2016). 19
- Figure 7** Evolution des concentrations en perchloréthylène durant l'essai de pompage de longue durée dans le puits S1 sur le site Türler à Olten (Tomson, 2016)..... 20
- Figure 8** Variations de paramètres hydro-chimiques mesurés à la source du Betteraz (JU) entre le 14 août 2013 et le 1^{er} mai 2014. De haut en bas : pluviométrie, turbidité, matière organique, conductivité électrique, débit et concentrations en perchloréthylène et en trichloréthylène (Girod, 2014)..... 21
- Figure 9** Variations de paramètres hydro-chimiques mesurés aux sources Barton (Texas, USA) durant la semaine suivant 3 épisodes orageux. (1) Débits et conductivité électrique des sources, (2) Concentrations en PER et pesticides (Mahler and Massei, 2007)..... 22
- Figure 10** Variations des concentrations en hydrocarbures chlorés dans les sources (1) Big Spring et (2) Wilson (Tennessee, USA) durant 6 mois. De haut en bas : graphiques pour différentes fréquences simulées d'échantillonnage, sur lesquels sont indiqués les concentrations moyennes et les débits massiques calculés sur la période (Williams et al., 2006)..... 25
- Figure 11** Variations des concentrations en DCE à la source Cascade (Tennessee, USA) (haut) et pluviométrie relevée durant la période de mesure (bas) durant 6 mois (Williams et al., 2006)..... 26
- Figure 12** Photographies de 2 préleveurs automatiques d'échantillons destinés à l'analyse de composés organiques volatils : (1) ISCO 6100 VOS Sampler ; (2) MAXX TP5 C 24..... 27
- Figure 13** Variations des concentrations en nitrates (en mg/L) entre décembre 2007 et novembre 2008 à l'exutoire du bassin versant Hupsel (NL) mesurées par des prélèvements ponctuels (snapshot

measurement), un appareil de mesure en continu (continuous measurement) et des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell (average measurement). D'après (Rozemeijer et al., 2010). 28

Figure 14 Capteurs passifs intégratifs dont l'échantillonnage est gouverné par la diffusion des substances au travers d'une membrane : (1) dosimètre en céramique, (2) TIPS, (3) représentation schématique du gradient de concentration gouvernant le transfert de masse de substances au travers de la membrane, par application de la première loi de Fick. D'après (Bopp et al., 2005; Weiss et al., 2007)..... 29

Figure 15 Capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell dont l'échantillonnage est gouverné par un flux advectif d'eau au travers de cartouches renfermant un adsorbant et un sel-traceur..... 30

Figure 16 Variations des concentrations en PER et en TRI à la source du Betteraz (JU) mesurées à l'aide d'un préleveur automatique d'échantillons ponctuels (ISCO 6100 VOS Sampler) pendant les 2 principales périodes d'exposition des capteurs passifs intégratifs, dans le cadre du projet Chlorokarst. 31

Figure 17 Exemple d'équipement de sources permettant d'assurer une profondeur d'immersion constante des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell. D'après (Renard et al. 2017). 34

Figure 18 Volumes de remplissage des réservoirs Sorbicell en fonction des profondeurs d'immersion – par type de capteurs : VOC 101 (gauche) et VOC 102 (droite) - durant le premier mois d'exposition des deux campagnes. Tests réalisés sur une quinzaine de sources en 2016. D'après (Renard et al. 2017). 34

Figure 19 Evolution des paramètres physico-chimiques et heure de prélèvement d'échantillons d'eau dans le drain de la décharge des Frêtes (NE) durant une période de forte pluie. Préleveur automatique déclenché par une valeur de conductivité haute (> 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) mesurée par une sonde de mesure en continu. D'après (MFR, 2012). 36

Figure 20 Exemple du modèle géologique 3D du bassin versant de la source du Betteraz (Trunz, 2017). 39

Figure 21 Utilisation du modèle géologique pour estimer l'extension du bassin versant hydrogéologique. La surface en bleu et transparente représente le niveau de base de l'aquifère (altitude de la source). Toute la ligne d'intersection avec le fond imperméable de l'aquifère (en beige) donne une indication de l'extension minimale de la zone saturée dans le bassin versant (Trunz, 2017). 40

Figure 22 Carte montrant la combinaison des résultats du modèle géologique avec des données d'essai de traçage pour préciser la définition du bassin versant de la source du Betteraz (Trunz, 2017). 41

Figure 23 Modèle géologique de la zone du col des roches (Cholet, 2011). 42

Figure 24 Carte représentant le trajet possible des solvants chlorés dans l'hypothèse où ceux-ci suivraient par gravité la ligne de plus grande pente le long du toit de l'aquiclude (Cholet, 2011). 42

Figure 25 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : (1) concentrations en fluorescéine mesurées dans les échantillons prélevés à la source sous-lacustre des Bains (B) et (2) résultats fournis par le fluorimètre placé dans le forage FM1 caractérisant l'aquifère du Malm. D'après (MFR, 2011). 44

Figure 26 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : plan de localisation du point d'injection et des points de mesure de la restitution du traceur. Les flèches indiquent les durées de restitution des traceurs aux exutoires connectés hydrauliquement avec la décharge. D'après (MFR, 2011). 45

Figure 27 Essai de traçage mené en mars 2011 à la décharge des Frêtes (NE) dans le cadre des investigations techniques OSites : photographies du colorant injecté (gauche) et de sa restitution à la source sous-lacustre des Bains dans la rivière du Doubs, 2 jours après l'injection. D'après (MFR, 2011). 46

- Figure 28** Résultat d'interprétation de tests hydrauliques sur le site Türlar à Olten. La couleur du trait est une indication du degré de connectivité entre les puits et forages : les lignes rouges foncées correspondent aux connectivités les plus fortes. On notera par exemple que le puits B2 n'a montré aucune connectivité avec les autres points de mesure du site (Tomson, 2016). 47
- Figure 29** Résultat d'interprétation de tests hydrauliques à l'échelle du bassin versant de la source du Lez : les flèches en pointillés noirs indiquent les connexions hydrauliques identifiées (Dausse, 2015). 48
- Figure 30** Représentation schématique des différentes étapes de séparation de composants par une chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (2xGC). (A) Séparation dans la première colonne, (B) séparation dans la seconde colonne, (C) Visualisation du chromatogramme en tranches selon la période de modulation, (D) et (E) Représentation 2D et 3D du chromatogramme, où x représente le temps de rétention dans la première colonne, y le temps de rétention dans la seconde, et z la réponse du détecteur. D'après (Kallio, 2008). 51
- Figure 31** Chromatogrammes GC (haut) et 2xGC (bas) obtenus sur un même échantillon gazeux. Sur 18 « pics » de l'empreinte GC, 14 peuvent être fractionnés avec la seconde dimension du 2xGC (en rouge sur les figures). D'après (Vial et al., 2016). 52
- Figure 32** Chromatogramme GC obtenu sur un échantillon d'eau prélevé le 18 août 2014 à la source du Betteraz. Les substances détectées sont le TRI (4.7 µg/L), le PER (11.8 µg/L), le fluorobenzène (17.4 µg/L), le 1-bromo-3-fluorobenzène (20 µg/L) et le 1,4-dichlorobenzène. Analyse réalisée par ABL Analytix. 53
- Figure 33** Chromatogrammes 2xGC obtenus sur 2 échantillons d'eau prélevés le 22 avril 2016 dans les forages F2 et F3 du site B du bassin versant du Betteraz. Analyses réalisées par SepSolve Analytical à la demande de l'Université de Glasgow pour les besoins du projet Chlorokarst. 54
- Figure 34** Composition isotopique en C du PER dans les sites pollués A et B et à la source du Betteraz (analyses du 23 octobre 2015) : (1) Estimation des ratios isotopiques du PER initialement déversé dans les sites pollués, calculés à partir de la balance isotopique du C et comparés à la balance isotopique à la source du Betteraz, (2) Ratios isotopiques du PER mesurés dans les échantillons. Noter que les échelles des graphes (1) et (2) sont différentes. 58
- Figure 35** Fractions molaires en éthènes chlorés mesurées dans les sites pollués A et B et à la source du Betteraz le 23 octobre 2015. PCE : Perchloréthylène, TCE : trichloréthylène, DCE : dichloréthylène. 59
- Figure 36** Exemple de modèle conceptuel résultant de l'application de la méthode Karsys dans la région de l'Ajoie. Le volume saturé est représenté en bleu. L'extension du bassin versant en rouge et les conduits potentiels ou observés peuvent être tracés en fonction de l'interprétation structurale et hydrogéologique (Jeannin et al, 2013). 60
- Figure 37** Schéma du concept d'un modèle de réservoir (Butscher and Huggenberger, 2009). 61
- Figure 38** Types de modèles distribués selon (Hartmann et al., 2014). (a) représentation conceptuelle d'un système karstique. (b) modèle de milieu poreux équivalent (EPM). (c) modèle de type double continuum (DC) : la matrice est représentée par un continuum et le milieu karstifié par un autre continuum, les deux milieux ont des propriétés différentes ce qui permet un stockage dans la matrice et un écoulement rapide dans le milieu karstifié. (d) modèle de réseau de conduits karstiques discrets couplés à une matrice poreuse (CDC). Dans ce modèle les conduits sont représentés de manière explicite. 62
- Figure 39** Exemple de réseau de conduits karstiques générés par un processus stochastique mimant la genèse d'un réseau (Jaquet et al., 2004). 63

Figure 40 Exemple de résultats obtenus pour la source du Betteraz à l'aide du modèle de réservoir KARSTMOD. Bleu : débits mesurés à la source, rouge : débits simulés par le modèle de réservoir (Trunz, 2017). 64

Figure 41 Exemple de résultat d'un calcul d'écoulement distribué dans le système karstique du col des roches (Cholet, 2011). 65

Liste des tableaux

Tableau 1 Liste des outils et méthodes recensés pour l'investigation de sites pollués sur karst.....	13
Tableau 2 Méthodes géophysiques recommandées par (Gourry et al., 2013) pour investiguer un site pollué.....	17
Tableau 3 Statistiques calculées sur des séries temporelles de concentrations en nitrate et triazine dans une source karstique (Kentucky, USA) (Currens, 1999).....	24
Tableau 4 Masses accumulées de PER et de TRI par les capteurs passifs intégratifs de type TIPS en fonction de la durée d'exposition à la source du Betteraz (JU). Tests réalisés entre juillet et novembre 2014. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).....	31
Tableau 5 Masses accumulées de PER et de TRI par les capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell en fonction de la durée d'exposition à la source du Betteraz (JU). Cartouches de perméabilité moyenne (VOC 102) immergées à 0.50 m de profondeur. Tests réalisés entre février et avril 2015. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).....	32
Tableau 6 Comparaison des concentrations cumulées en HCC mesurées par les capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell et TIPS aux moyennes des concentrations mesurées par pas de 36 h à l'aide d'un préleveur automatique ISCO 6100 à la source du Betteraz (JU). Tests réalisés en 2014. D'après (Demougeot-Renard et al., 2017).....	32
Tableau 7 Concentrations cumulées en HCC mesurées après 2 mois d'exposition des capteurs de type Sorbicell immergés dans les sources Covatannaz (VD) et Verrerie (NE). Tests réalisés en 2016. D'après (Renard et al., 2017).....	33
Tableau 8 Stabilisants du PER utilisé en Europe, recensés par le centre européen ECETOC en 1999. D'après (Morrison and Murphy, 2013).....	50
Tableau 9 Stabilisants du TRI utilisé en Europe, recensés par le bureau européen des produits chimiques en 2004 et proportion de stabilisant retrouvée dans les produits. D'après (Morrison and Murphy, 2013).....	50
Tableau 10 Concentrations en HCC et ratios isotopiques mesurés dans des échantillons d'eau prélevés dans les sites pollués A (forages E14 à E19) et B (forages F1 à F3) et à la source du Betteraz le 23 octobre 2015.....	56

Liste des annexes

Bibliographie.....	73
--------------------	----



Bibliographie

- Abrecht, J., Büring, G., Flury, B., Hunkeler, D., Labhart, D., 2016. Réalisation d'essais de pompage intégraux (EPI) en Suisse (rapport d'experts). OFEV - Chloronet.
- ADEME, 2013. Guide Méthodologique pour l'Utilisation des Approches Isotopiques dans le Cadre de la Démonstration d'Atténuation Naturelle. Projet ATTENA - PHASE 2. ADEME.
- Aelion, C.M., Höhener, P., Hunkeler, D., Aravena, R., 2010. Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Badin, A., Schirmer, M., Wermeille, C., Hunkeler, D., 2015. Perchlorethen-Quellendifferenzierung mittels Kohlenstoff-Chlor-Isotopenanalyse: Felduntersuchungen zur Beurteilung der Variabilität der Isotopensignatur. *Grundwasser* 20, 263–270. <https://doi.org/10.1007/s00767-015-0301-0>
- Bapst, A., Cholet, C., Demougeot-Renard, H., Flury, F., Renard, P., 2012. OSites et problématique des hydrocarbures chlorés dans les aquifères karstiques en Suisse. Caractérisation et importance du problème, besoins et approches de solutions.
- Bapst, A., Demougeot-Renard, H., Renard, P., 2014. OSites et problématique des hydrocarbures chlorés dans les aquifères karstiques en Suisse (projet ChloroKarst). Rapport d'activité Septembre 2013-Juin 2014.
- Bopp, S., Weiss, H., Schirmer, K., 2005. Time-integrated monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater using the Ceramic Dosimeter passive sampling device. *J. Chromatogr. A* 1072, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.049>
- Borghini, A., Renard, P., Jenni, S., 2011. A pseudo-genetic stochastic model to generate karstic networks. *J. Hydrol.* 414–415, 516–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.11.032>
- Büiring, G., Eisenlohr, T., Flum, M., Hahn, B., Hunkeler, D., Indaco, A., Krebs, J., Philipp, R., Theurer, T., 2016. Investigation des sites pollués par des hydrocarbures chlorés (HCC) (rapport d'experts). OFEV - Chloronet.
- Calcagno, P., Chilès, J.P., Courrioux, G., Guillen, A., 2008. Geological modelling from field data and geological knowledge. *Phys. Earth Planet. Inter.* 171, 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.06.013>
- Caumon, G., Collon-Drouaillet, P., 2014. Special Issue on Three-Dimensional Structural Modeling. *Math. Geosci.* 46, 905–908. <https://doi.org/10.1007/s11004-014-9571-9>
- Cholet, C., 2011. Modélisation 3D d'un aquifère Karstique dans le cadre de l'étude du site pollué des Frêtes (NE) (Mémoire de Master en Hydrogéologie et Géothermie). CHYN, Université de Neuchâtel.
- Cholet, C., Charlier, J.-B., Moussa, R., Steinmann, M., Denimal, S., 2017. Assessing lateral flows and solute transport during floods in a conduit-flow-dominated karst system using the inverse problem for the advection–diffusion equation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 3635–3653. <https://doi.org/10.5194/hess-21-3635-2017>
- Cornaton, F., 2007. Ground Water: A 3-D Ground Water Flow, Mass Transport and Heat Transfer Finite Element Simulator. Reference Manual.
- Currens, J.C., 1999. A sampling plan for conduit-flow karst springs: minimizing sampling cost and maximizing statistical utility. *Eng. Geol.* 52, 121–128. [https://doi.org/10.1016/s0013-7952\(98\)00064-7](https://doi.org/10.1016/s0013-7952(98)00064-7)
- Dausse, A., 2015. Facteurs d'échelle dans la hiérarchisation des écoulements au sein d'un aquifère karstique : Analyse multiéchelles des propriétés hydrodynamiques et de transport de l'aquifère du Lez. (Thèse de doctorat). Université de Montpellier, Montpellier.
- Davis, G.B., P., B.M., Barber, C., Johnston, C.D., 1997. Evaluating in situ remediation using innovative monitoring technologies. Presented at the International conference on groundwater quality protection : remedial technology and management policy for NAPL contamination, pp. 45–62.
- De Jonge, H., Rothenberg, G., 2005. New device and method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 39, 274–282. <https://doi.org/10.1021/es049698x>

- Demougeot-Renard, H., Bapst, A., Trunz, C., Fischer, L., Renard, P., 2017. Integrative passive samplers to detect chlorinated hydrocarbon contamination in karst, in: Eurokarst 2016, Neuchâtel. Advances in the Hydrogeology of Karst and Carbonate Reservoirs, Advances in Karst Science. Renard, Philippe and Bertrand, Catherine, pp. XII, 370.
- Ferrari, B., Vermeirssen, E., Eszler, S., Bucher, T., Santiago, S., 2017. Projet Kartox : Ecotoxicité des eaux issues d'exutoires karstiques évaluée à l'aide de tests in vitro et in vivo. Etude réalisée sur mandat de l'OFEV. Centre suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag-EPFL, Lausanne.
- Fischer, P., Jardani, A., Lecoq, N., 2017. A cellular automata-based deterministic inversion algorithm for the characterization of linear structural heterogeneities: CADI ALGORITHM. Water Resour. Res. 53, 2016–2034. <https://doi.org/10.1002/2016WR019572>
- Girod, P., 2014. Etude du comportement des solvants chlorés dans le karst : exemple de la source du Betteraz (JU). (travail de master). CHYN, Neuchâtel.
- Gloor, R., Haag, O., Bühler, F., 2013. Analyse par screening appliquée à l'investigation des sites contaminés et des déchets. OFEV.
- Goldscheider, N., Drew, D. (Eds.), 2007. Methods in karst hydrogeology. Taylor & Francis, Leiden ; New York.
- Gourry, J.C., Naudet, V., Mathieu, F., Saada, A., Blondel, A., 2013. Apports et limitations des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration de l'atténuation naturelle. Projet ATTENA. Phase 2. ADEME.
- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., Weiler, M., 2014. Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches: KARST WATER RESOURCES PREDICTION. Rev. Geophys. 52, 218–242. <https://doi.org/10.1002/2013RG000443>
- Hendrick, M., Renard, P., 2016. Subnetworks of Percolation Backbones to Model Karst Systems Around Tulum, Mexico. Front. Phys. 4. <https://doi.org/10.3389/fphy.2016.00043>
- Hodny, J.W., Whetzel, J.E., Anderson, H.S., 2009. Quantitative Passive Soil Gas and Air Sampling in Vapor Intrusion Investigations, in: Proceedings of Vapor Intrusion 2009, Air and Waste Association (San Diego CA; January 2009). Presented at the Vapor Intrusion 2009, San Diego CA.
- Houlding, S.W., 1994. 3D Geoscience Modeling: Computer Techniques for Geological Characterization. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Hunkeler, D., Meckenstock, R.U., Lollar, B., Schmidt, T.C., Wilson, J.T., 2009. A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Groundwater Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) (No. EPA/600/R-08/148). U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- ISSKA, 2012. Sous nos pieds...le karst. Connaître et protéger les paysages calcaires.
- Jaquet, O., Siegel, P., Klubertanz, G., Benabderrhamane, H., 2004. Stochastic discrete model of karstic networks. Adv. Water Resour. 27, 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2004.03.007>
- Jeannin, P.-Y., 2001. Modeling flow in phreatic and epiphreatic Karst conduits in the Hölloch Cave (Muotatal, Switzerland). Water Resour. Res. 37, 191–200. <https://doi.org/10.1029/2000WR900257>
- Jeannin, P.-Y., Eichenberger, U., Sinreich, M., Vouillamoz, J., Malard, A., Weber, E., 2013. KARSYS: a pragmatic approach to karst hydrogeological system conceptualisation. Assessment of groundwater reserves and resources in Switzerland. Environ. Earth Sci. 69, 999–1013. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1983-6>
- Kallio, M., 2008. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development. University of Helsinki, Helsinki.
- Kiraly, L., 1978. La notion d'unité hydrogéologique dans le Jura (essai de définition). (Thèse de doctorat). Université de Neuchâtel, Neuchâtel.

- Lajaunie, C., Courrioux, G., Manuel, L., 1997. Foliation fields and 3D cartography in geology: Principles of a method based on potential interpolation. *Math. Geol.* 29, 571–584. <https://doi.org/10.1007/BF02775087>
- Liu, Z., Phillips, J.B., 1991. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J. Chromatogr. Sci.* 29, 227–231. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.6.227>
- Looser, M.-O., 1997. Méthode de détection et de caractérisation de pollutions du sous-sol par les sites contaminés à l'aide des traces inorganiques. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- Mahler, B., Massei, N., 2007. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 91, 81–106. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.010>
- Mallet, J.-L., 2008. Numerical earth models, Education tour series. EAGE Publ, Houten.
- Mallet, J.-L., 1989. Discrete smooth interpolation. *ACM Trans. Graph.* 8, 121–144. <https://doi.org/10.1145/62054.62057>
- MFR, 2012. Commune des Brenets. Ancienne décharge des Frêtes (6431-D-0001). Rapport final. (Investigation technique préalable OSites No. AB/jb 11.1520_2 [Frêtes_Rap_final]). SENE. Canton de Neuchâtel.
- MFR, 2011. Commune des Brenets. Ancienne décharge des Frêtes (6431-D-0001). Rapport d'activités n°2 (Investigation technique préalable OSites No. AB/jb 10.1520 [Frêtes_Rap_IT_activités2]). SENE. Canton de Neuchâtel.
- Morrison, R.D., Murphy, B., 2013. Chlorinated solvents: a forensic evaluation, RSC environmental forensics. RSC Publishing, Cambridge.
- OFEV, 2018. Évaluation de sites pollués situés en milieu karstique par rapport aux eaux souterraines. Un module de l'aide à l'exécution "investigation de sites pollués". (Aide à l'exécution). OFEV, Berne (CH).
- OFEV, 2017. Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués. Etat 2017. (Aide à l'exécution). OFEV, Berne (CH).
- OFEV, 2004. Instructions pratiques pour la protection des eaux souterraines (Aide à l'exécution No. VU-2508-F). OFEV, Berne (CH).
- OFEV, 2003. Prélèvements d'eau souterraine en relation avec les sites pollués. Sites contaminés. Estimation de la mise en danger (No. VU-4313-F).
- OFEV, 2000. Sites contaminés. Estimation de la mise en danger. Cahier des charges pour l'investigation technique des sites pollués. (Aide à l'exécution No. VU-3406-F). OFEV, Berne (CH).
- Pardo-Igúzquiza, E., Dowd, P.A., Xu, C., Durán-Valsero, J.J., 2012. Stochastic simulation of karst conduit networks. *Adv. Water Resour.* 35, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.09.014>
- Patterson, B. M., Davis, G.B., Johnston, C.D., Mc Kinley, A.J., 1999. Automated in situ devices for monitoring of VOCs and oxygen in water and soil environments, in: Johnson, C.D. (Ed.), . Presented at the Contaminated site remediation: challenges posed by urban and industrial contaminants, pp. 227–234.
- RECORD, 2007. Etude méthodologique de détection des produits organochlorés (POC) sur site pollué par méthodes géophysiques et analyse de gaz. (No. 05-0512/1A).
- Reddy, CM, Drenzek, NJ, Eglion, TI, Heraty, LJ, Sturchio, NC, Shiner, VJ, 2002. Stable chlorine intramolecular kinetic isotope effects from the abiotic dehydrochlorination of DDT. *ECOMED Publ. RUDOLF-DIESEL-STR 3 -86899 Landsb. Ger.* 183–186.
- Renard, P., Allard, D., 2013. Connectivity metrics for subsurface flow and transport. *Adv. Water Resour.* 51, 168–196. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.12.001>
- Renard, P., Demougeot-Renard, H., Bapst, A., Trunz, C., Fischer, L., Lambert, D., 2017. Etude-pilote d'équipement de sources par des capteurs passifs intégratifs de type Sorbicell (No. CHYN / LHS 2016-01). CHYN, Neuchâtel.

- Rollin, C., 2011a. Projet Metrocap - Synthèse de tests exploratoires sur sites de mesures de COHV dans les eaux souterraines par capteurs passifs (No. DRC-11-105722-05328A). INERIS.
- Rollin, C., 2011b. Projet Metrocap - Recommandations pour l'utilisation de capteurs passifs pour la mesure de la qualité des eaux souterraines dans le contexte des sites pollués (No. DRC-11-105722-04595A). INERIS.
- Rollin, C., 2011c. Projet Metrocap - Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines [WWW Document].
- Rozemeijer, J., van der Velde, Y., de Jonge, H., van Geer, F., Broers, H.P., Bierkens, M., 2010. Application and Evaluation of a New Passive Sampler for Measuring Average Solute Concentrations in a Catchment Scale Water Quality Monitoring Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1353–1359. <https://doi.org/10.1021/es903068h>
- Schudel, B.A., Biaggi, D., Dervey, T., Kozel, R., Müller, I., Ross, J.H., Schindler, U., 2002. Utilisation des traceurs artificiels en hydrogéologie. Guide pratique. (No. BWGG-3-D), Série Géol. 3. OFEG.
- Strakova, M., Matisova, E., Simon, P., 1999. On-line combination of a silicone-tubing-probe measuring system with HRGC for the analysis of VOCs from water samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 59–69. <https://doi.org/10.1080/03067319908032651>
- Tomson, O., 2016. Caractérisation d'un site pollué aux solvants chlorés sur calcaire par essais hydrauliques et de traçage (site de Hammer, Olten) (travail de master). CHYN, Neuchâtel.
- Trunz, C., 2017. Modélisation du bassin versant du Betteraz (JU) dans le cadre du projet ChloroKarst (Mémoire de Master en Hydrogéologie et Géothermie). CHYN, Université de Neuchâtel.
- Vial, J., Thiebaut, D., Hilaire, F., Basset, E., Bayard, R., 2016. APPORT DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE BIDIMENSIONNELLE POUR LA CARACTÉRISATION D'UN BIOGAZ ET D'UN BIOMÉTHANE - ESSAIS SUR GAZ RÉELS.
- Vrana, B., M.G.A., A.I.J.; Domina., E., Svensson, K., K., J...Morrison, G., Greenwood, R.D.-:10. 1016/j.trac. 2005. 06. 00., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.
- Weiss, H., Schirmer, K., Bopp, S., Grathwohl, P., 2007. Use of ceramic dosimeters in water monitoring, in: *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Comprehensive Analytical Chemistry*. pp. 279–293.
- Williams, S.D., Wolfe, W.J., Farmer, J.J., 2006. Sampling strategies for volatile organic compounds at three karst springs in Tennessee. *Ground Water Monit. Remediat.* 26, 53–62. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2006.00044.x>
- Wolfe, W.J., H., C.J...Webbers, A...Diehl, T.H., 1997. Preliminary conceptual models of the occurrence, fate and transport of chlorinated solvents in karst regions of Tennessee. USGS.
- Worthington, S.R.H., 2009. Diagnostic hydrogeologic characteristics of a karst aquifer (Kentucky, USA). *Hydrogeol. J.* 17, 1665–1678. <https://doi.org/10.1007/s10040-009-0489-0>