

Utilisation des isotopes pour différencier les MTBE des fuites d'essence dans les eaux souterraines / :

Gil Oudijk, Hydrogeologue
Triassic Technology, Inc.
Hopewell, New Jersey, USA



L'Union des Consultants et Ingénieurs en
Environnement
30 Mars 2006
Lyon,, France

Je regrette que mon français n'est pas parfait. J'espère que vous pouvez me comprendre. S'il y a quelque chose que vous ne comprenez pas, levez vos mains et demandez!



“Forensie”

Un mot connu en médecine légale,
mais “nouveau” en environnement

Peut-être, il sera dans le dictionnaire
Larousse



Forensie

L'origine du mot est latine, le mot *forum*, un place publique pour discuter et parler

- Concernant les tribunaux et le système de la justice - *Oxford Universal English Dictionary* (1937);
- Concernant les tribunaux ou les discussions et débats publiques - *Webster's Seventh New Collegiate Dictionary* (1965);
- L'art de débat et dispute officielle - *Oxford American Dictionary* (1980);
- Concernant les tribunaux et la détection des crimes - *Concise Oxford Dictionary* (1996)

L'origine est le mot latin
“forum”



Pourquoi?

- Les procédures légales entre les propriétaires des sites pollués: Qui était le propriétaire quand le problème a commencé?
- Quel propriétaire était la cause du problème et combien devrait-il payer?
- Les sociétés d'assurances: Qui était la société d'assurance quand le problème a commencé? Qui avait la police d'assurance quand la pollution a commencé? Et quelle police?
- Gouvernement: récupérer l'argent que le gouvernement a dépensé pour les enquêtes et les dépollutions.



Les méthodes en “forensie”

- Certaines méthodes anciennes (comme vélocité d'écoulement d'eau souterrain);
- D'autres plus récentes et mises au point par nous (Triassic et nos amis) et sont très nouveaux, et
- D'autres encore en phase expérimentales.



Les Techniques Courantes en traçage



- Gas chromatography: En particulier, flame ionization (GC/FID).
- Mass spectrometry (MS).

Ce sont des techniques récentes pour qualifier les fuites de pétrole.

A cause d'évaporation, volatilisation, dissolution et atténuation, les techniques de GC et MS peuvent devenir d'interprétation difficile.

Récemment, les méthodes isotopiques se sont développées avec succès pour corréler des fuites.

Isotopes:

Éléments où le noyau a une quantité différent de protons et neutrons

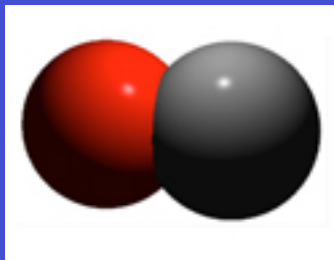
Grec: *isos* = égal *topos* = emplacement

Il y a deux genres d'isotopes:

Radioisotope: Un isotope qui donne radiation (α or β)(comme tritium - ^3H)

Isotopes stable: Ne donne pas radiation, comme $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Protium



Deuterium



Tritium

Par exemple:

Radioisotopes: Tritium (^3H), carbone-14 (^{14}C) – utilisés pour la datation d'eaux souterraines (^3H) ou fossiles (^{14}C)

Isotopes stables: Carbone (^{12}C and ^{13}C), oxygène (^{18}O)



La laboratoire de
Triassic!

Notre chimiste!

Isotopes Stables de Carbone

- Le Carbone existe sous deux isotopes stables: ^{12}C and ^{13}C .
- Le troisième isotope, ^{14}C , est un radioisotope, utilisé fréquemment en datation.
- La proportion de ^{12}C et ^{13}C est de l'ordre de 99 à 1.
- Les isotopes stables sont utilisés en de nombreuses applications : et par exemple pour distinguer les origines végétales (en Amérique, les cigares cubains?)

On ne peut pas acheter des cigares cubains en Amérique



Les isotopes stables de carbone sont mesurés comme $\delta^{13}\text{C}$ ("delta C 13") où,

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$


et

$$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

Le norme ou standard, qui s'appelle PDB (de la formation géologique PeeDee en Caroline du Sud), a l'origine des données fossile (Cretaceous).

Notre symbol.
Faites attention!

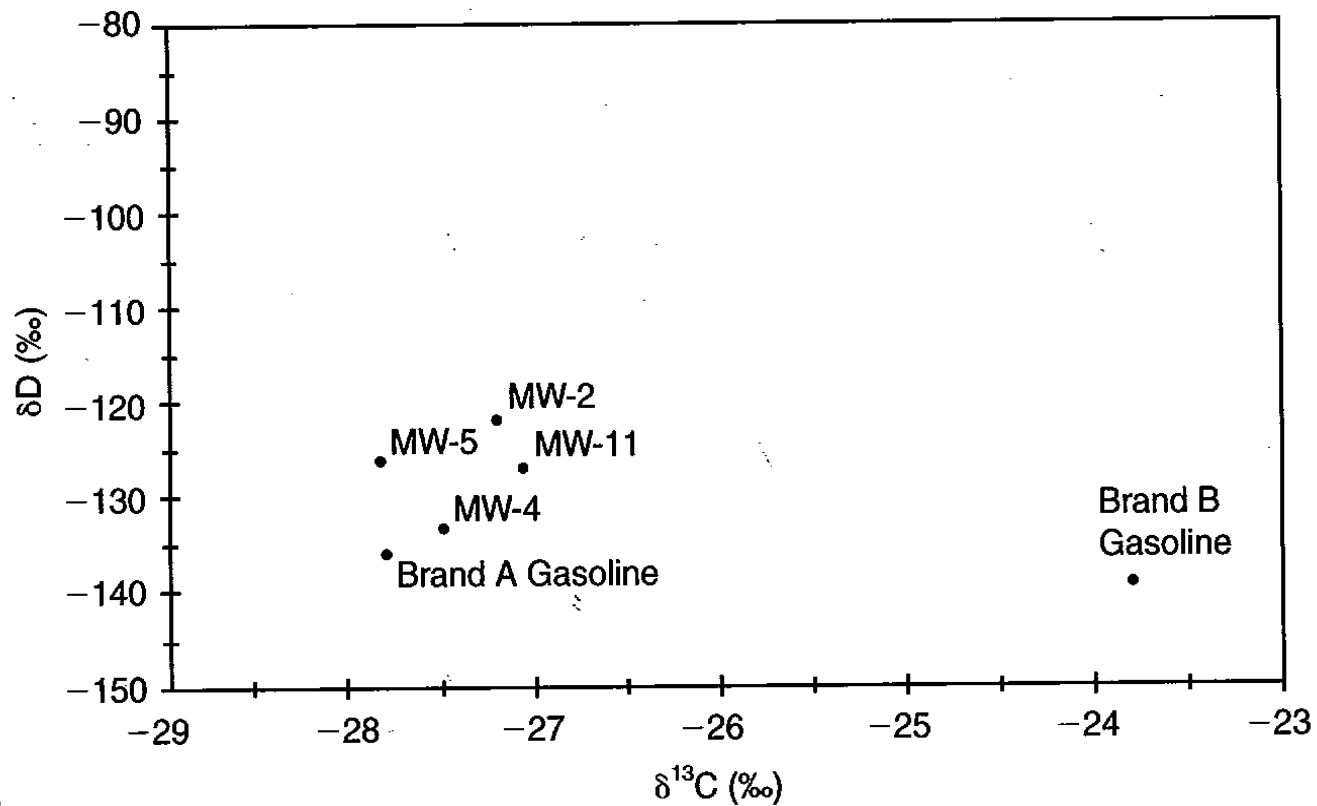


Les chiffres de  ^{13}C sont donnés en parts per thousand ou *permil* (0/00), la difference à la référence. Les chiffres sont normalement négatifs.

Il y a deux types d'analyses isotopiques:

- Analyses du produit brut (mass/bulk), et
- Analyses spécifiques à certains composants voire marqueurs.

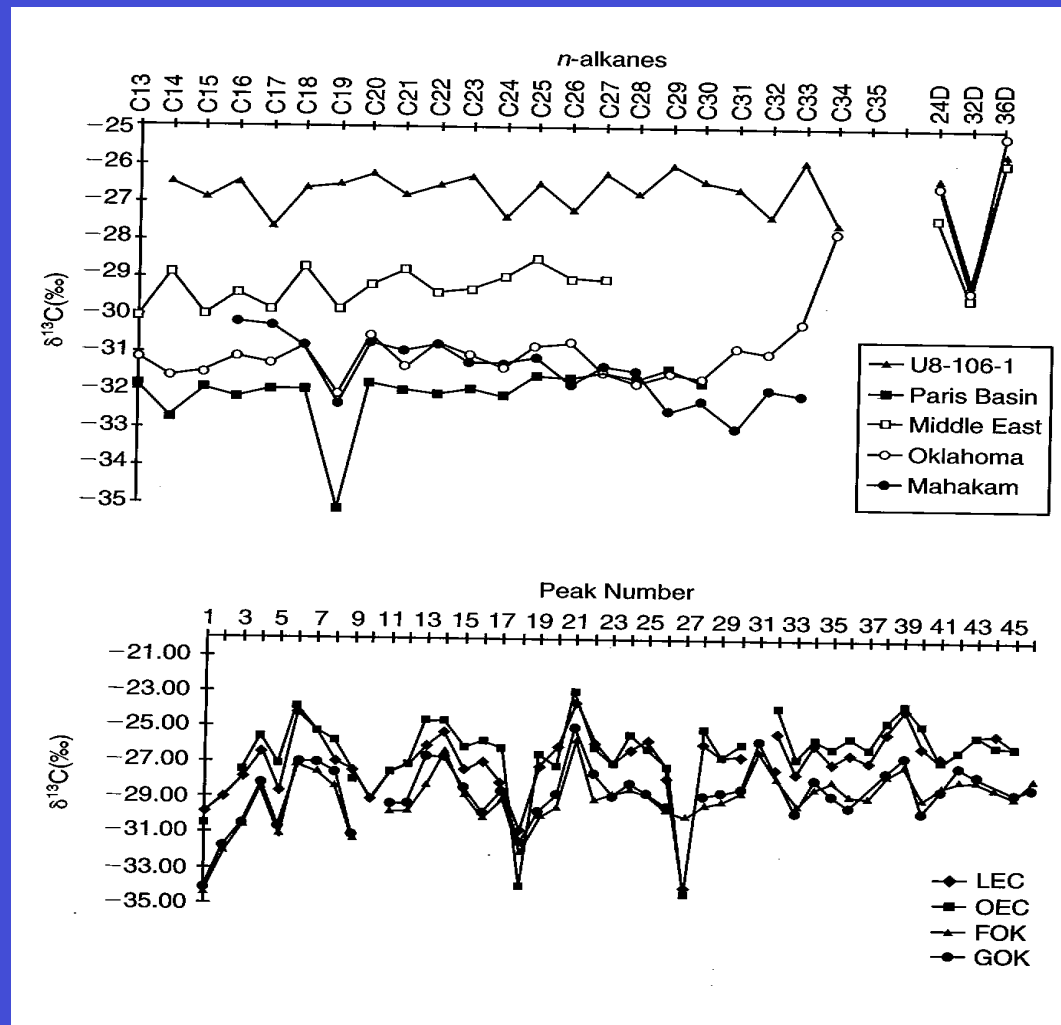
Exemple d'une analyse en masse



De Kaplan (1997)

Les analyses spécifiques

Chaque brut a une signature isotopique



De Philp (2002)

delta ^{13}C

compound #

Legend:

- MW-1
- EMW-2
- MW-2
- MW-3R 2003
- MW-3R 2002
- MW-5
- EMW-12
- EMW-13
- EMW-19
- EMW-24
- EMW-28

Spéciation (Fractionation) Isotopique

La concentration ou l'enrichissement d'un isotope par rapport à un autre.

Liés à des processus physico-chimiques selectifs. Par exemple, les isotopes légers (^{18}O vs. ^{16}O) vont volatiliser plus facilement. A terme, l'eau s'enrichit naturellement en ^{18}O .



... Fraction nation? Where's that?

Spéciation Isotopique en Hydrocarbures

- Dans les hydrocarbures lourds, comme C_{10} et plus, ce n'est pas important.
- Dans les hydrocarbures plus légers, comme benzène, toluène, ethylbenzene et *o,m,p*-xylènes (BTEx), l'enrichissement en ^{13}C peut devenir considérable. Nous avons besoin de plus de recherches sur les mécanismes ^{13}C pour le toluène lors des processus de dégradation.
- Enrichissement en ^{13}C dans methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) peut être considérable.



Le chiffres de ^{13}C dans MTBE

Essence fraîche = ~ -26 à -30 per mil

Essence dégradée = ~ -26 à 0 per mil et plus

Dr. Paul Philp à l'Université d'Oklahoma (USA) a vu quelques chiffres
qui sont positifs (plus de zero) pour essence dégradée.



^{13}C Enrichement dans MTBE

A cause des processus de dégradation, et en particulier, la biodégradation, les recherches ont démontré que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ augmente. Les microbes préfèrent l'isotope ^{12}C , plus léger. A bio-dégradation avancée le MTBE sera enrichi en ^{13}C .

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ peut être utilisé pour distinguer les essences fraîches et dégradées.



Example no. 1

Une fuite d'essence a commencé ~1983, peut être de la station service B, équipée de plusieurs réservoirs . Nous avons estimé que la fuite était de plus de 3,000,000 litres.

En même temps, il y avait une fuite d'essence à station de service A. L'origine de la fuite était un conduit.

35 puits ont été installés à Station B entre 1985 et 2003. Une système de dépollution (pompage et traitement) était installés et utilisés de 1989 à aujourd'hui.

Example No. 1

Le système de dépollution a utilisé une galerie d'infiltration pour se débarrasser de l'eau usée (l'eau qui était nettoyée). Malheureusement, la galerie était au-dessus d'une couche d'essence en phase séparée. Donc, l'utilisation de la galerie a causé l'écoulement de pétrole jusqu'à l'emplacement de la Station A.

Presque 0.75 m de phase séparée (LNAPL) était sur le niveau phréatique à Station B, pour une surface de $\sim 4,000 \text{ m}^2$. La phase séparée a été encore trouvée en 2002, après 15 années de nettoyage et l'enlèvement des réservoirs. La phase distincte était également présente à 3 à 4 m sous le niveau phréatique.

15 puits étaient installés à Station A. L'écoulement d'eau souterraine est de Station A à Station B.

Case Study No. 1

Le Problème: Les fuites d'essence, qui se sont passées en même temps, se sont passées des deux sites. A cause de la direction d'écoulement d'eau souterraine, il apparait que Station A est principalement à l'origine du problème.

Notre but: Distinguer les deux panaches et déterminer la quantité de chaque origine.



Isotopes Stable de Carbone

Nous avons obtenu 19 échantillons des puits aux sites A et B.

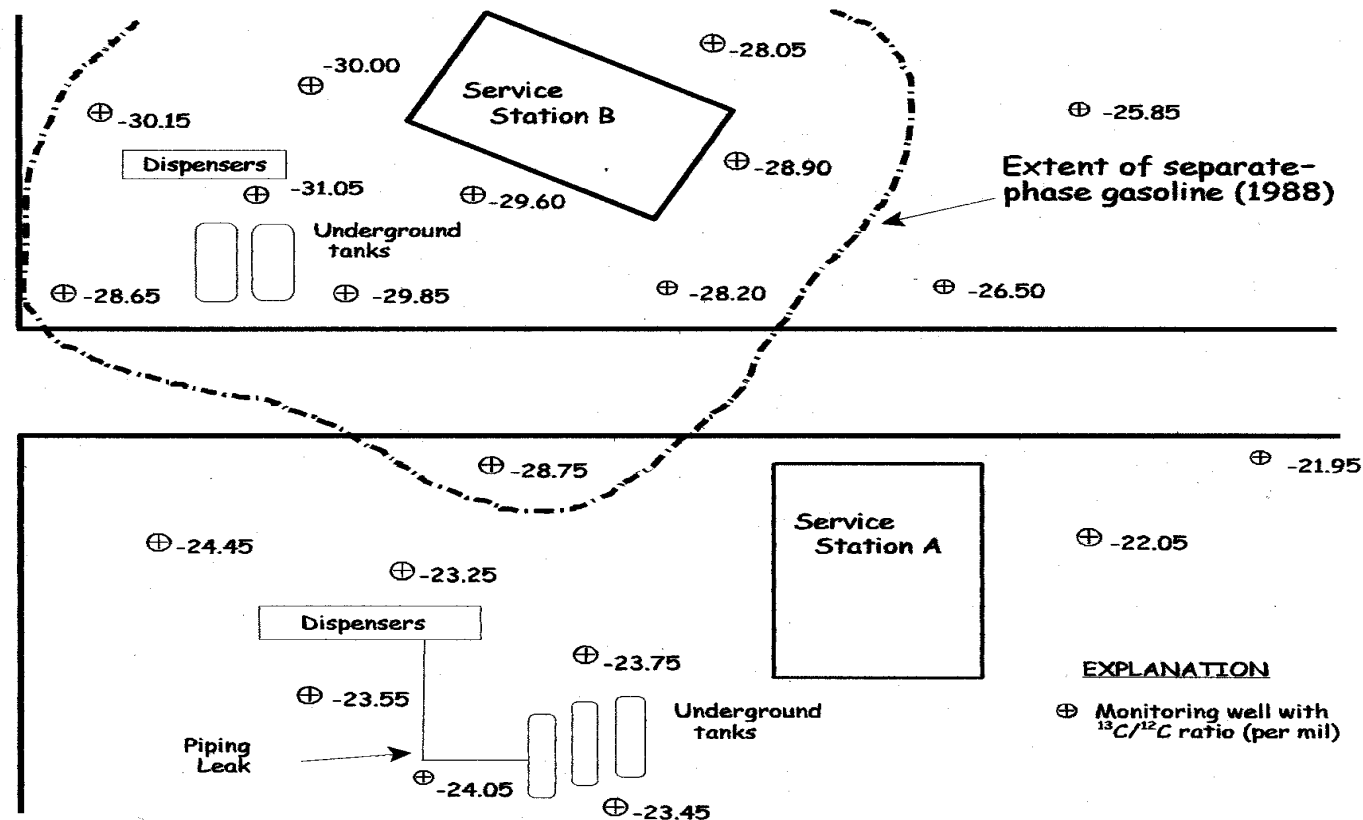
Les techniques pour obtenir les échantillons pour analyse des isotopes sont le même des VOCs.

Il faut obtenir un échantillon pour analyser des isotopes et un deuxième pour analyser les VOCs.

Nous envoyons l'échantillon pour VOCs à un laboratoire près du site, mais les échantillons isotopiques vont à l'Université d'Oklahoma's Laboratoire Isotopique (School of Geology and Geophysics) en Norman, Oklahoma.

Le coût pour analyse isotopique est ~ 450 euros. Le coût pour la seule analyse isotopique du MTBE est ~ 100 euros.


Allocation par quantité: Example No. 1, L'utilisation des Isotopes Stable de Carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

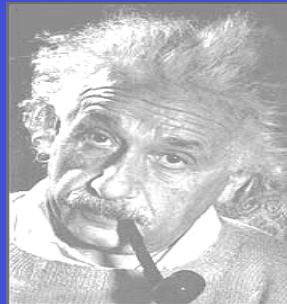


$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in MTBE in ground-water samples (in per mil)(2002)


Conclusions

Il y a deux panaches distincts:


L'origine d'un panache est Station A à cause de la fuite dans le conduit. Le MTBE dans cet panache est très dégradé avec chiffres de  ^{13}C de -26 per mil ou plus grand. Le MTBE est plus dégradé parce qu'il a fallu percoler travers la zone d'évaporation.





Conclusions (Cont' d)

L'origine du deuxième panache est Station B et le MTBE est frais. Les chiffres de  ^{13}C sont entre -27 et -31 per mil. Le MTBE est frais parce qu'il y a encore un phase distinct. La fuite s'est passée directement dans l'eau souterraine; les réservoirs étaient grands et dans le niveau phréatique. Après 15 années de pompage et traitement, un phase distincte existe encore sur et sous le niveau phréatique.

Conclusions (Cont' d)

Concernant les chiffres de  $^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$, la distribution d'essence dissoute et la phase distincte dans l'eau souterraine, nous estimons que 95% de la pollution relève de la Station B.

Limitations of the Stable Carbon Isotope Method

1. MTBE avec les même chiffres de  ^{13}C ne peuvent pas être du même origine. D'habitude, MTBE frais a un  ^{13}C de ~ -31 per mil. Donc, distinguer deux (ou plus) panaches d'essence pur peut devenir délicat.
2. Il faut que les conditions de dégradation soient connues. Comme le panache s'écoule, le MTBE dégradera et il y aura un enrichement de ^{13}C . S'il n'y a pas assez d'échantillons, deux ou plus panaches peuvent *apparaître* comme un (se confondre).

Notre president, George W. Bush, a récemment dit que “Le problème avec les français est que leur langue n’a pas un mot pour ‘entrepreneur’”

.



Je ne le savais pas. C’est vrai?

Example No. 2



Où est mon fusil?

Example No. 2

- Un station de service près de New York avec deux systèmes des réservoirs pour essence. Chaque système a un propriétaire différente.
- Il y avait des fuites d'essence avec chaque système et les panaches ont mélangé. Mais nous n'avons pas su si les deux fuites ont eu un effet sûr l'eau souterraine.
- Avec les analyses de MTBE et BTEX, on ne pouvait pas distinguer les deux panaches.

Example No. 2

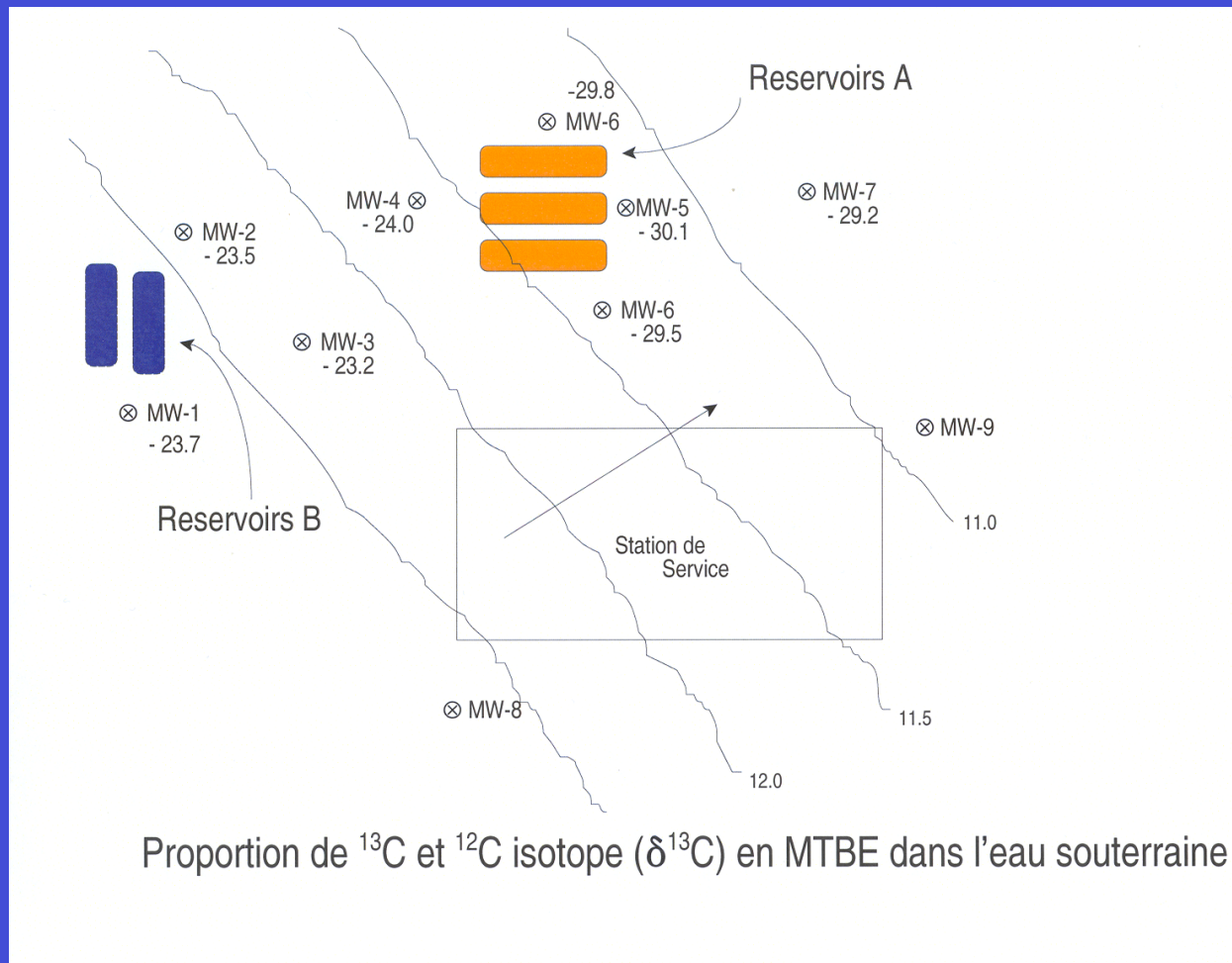
Le problème: Comment on peut distinguer les deux panaches de MTBE?

Oui, encore, avec les chiffres de



$^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$.

Example No. 2



•Près de système B, le MTBE est plus dégradé avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ de -23 à -24 per mil. Peut-être l'essence ici est vieille.

•Près de système A, le MTBE n'est pas dégradé avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ de -29 à -30 per mil. Peut-être l'essence ici est plus nouveau.

•Parce que l'écoulement d'eau souterraine est de système B à système A et le MTBE ne pourrait pas devenir moins dégradé, il y avait deux fuites.

Avec un calcul de la masse de MTBE dans l'eau souterraine, ils ont partagé les coûts de la dépollution: 60% et 40%.

Fin

