



document public

**Evaluation de traceurs artificiels
pour l'étude du transport de solutés
dans les eaux souterraines**

H. Pauwels

**février 1995
Rapport du BRGM R 38323**

BRGM
Direction de la Recherche
Département Géochimie et Physico-chimie
Avenue de Concyr
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France Tél. : (33) 38.64.34.34

Mots clés : Traceurs artificiels, Traceurs conservatifs, Traceurs réactifs.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

PAUWELS H. (1995) - Evaluation de traceurs artificiels pour l'étude du transport de solutés dans les eaux souterraines. Rapport BRGM R 38323, 89 p., 23 fig., 2 tabl.

RESUME

L'utilisation du traçage artificiel pour résoudre des problèmes hydrologiques est en train de se développer. Il s'agit de déterminer des directions ou des vitesses d'écoulement, des temps de résidence ou de représenter le transport, la dispersion ou le retard d'une substance polluante. Le traceur répondant de façon idéale à chacune de ces questions n'existe pas et les travaux de recherche sur le comportement des traceurs sont nombreux.

Ce rapport bibliographique traite du comportement et des propriétés des traceurs artificiels utilisés dans diverses opérations de traçage : les composés fluorescents, les anions inorganiques (Cl, Br, I, SCN, NO₃...), et organiques (les dérivés d'acides benzoïques), les cations (Li, Na...), les isotopes stables de la molécule d'eau (deutérium, oxygène 18), les complexes métalliques (complexes métaux-EDTA), des composés organiques (esters, acides aliphatiques), les composés marqués par des isotopes stables, les particules, les bactériophages. La famille des radio-isotopes n'est pas abordée, à cause des problèmes que peut poser son utilisation. Ce rapport bibliographique est un document de travail ; il vise à identifier des traceurs artificiels conservatifs ou réactifs potentiels dont l'utilisation sera mise au point dans le cadre de nos activités de recherche.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
1. GENERALITES DEFINITIONS	11
2. LES ANIONS INORGANIQUES.....	13
2.1. Description des composés	13
2.1.1. Les chlorures	13
2.1.2. Les bromures	13
2.1.3. Les iodures.....	13
2.1.4. Les thiocyanates	14
2.1.5. Les nitrates.....	14
2.1.6. Les molybdates.....	15
2.1.7. Les borates.....	15
2.2. Comportement des anions inorganiques.....	15
3. LES COMPOSES FLUORESCENTS	19
3.1. Description des principaux traceurs fluorescents	19
3.2. Propriétés des traceurs fluorescents	22
3.2.1. Présentation générale des propriétés	22
3.2.2. Adsorption des traceurs fluorescents.....	23
3.2.3. Bruit de fond et interférences	25
3.2.4. Interaction avec les composés en solution	25
3.2.5. Répulsion anionique.....	25
3.3. Applications des propriétés des traceurs fluorescents.....	29
3.3.1. Analyse simultanée de plusieurs traceurs fluorescents	29
3.3.2. Détermination de la température d'un réservoir géothermique	31
3.3.3. Simulation du comportement de polluants	35
4. LES CATIONS.....	37
4.1 Le lithium	37
4.2 Les autres cations	37
5. LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU.....	39

5.1 Les trois isotopes stables de la molécule d'eau	39
5.2 Comportement des isotopes de l'eau	39
6. LES COMPOSES GAZEUX.....	41
7. LES ACIDES ORGANIQUES AROMATIQUES	43
7.1. Description et comportement des acides organiques aromatiques	43
7.2. Utilisation des acides organiques aromatiques en milieu géothermique.....	47
8. LES ACIDES ORGANIQUES ALIPHATIQUES	49
9. LES ESTERS	51
10. LES CHELATES.....	53
10.1. Description des chelates.....	53
10.2. Comportement des métaux complexés à l'EDTA.....	54
10.2.1. Stabilité de l'EDTA	54
10.2.2. Stabilité chimique des complexes	55
10.2.3. Répulsion, adsorption des complexes	55
11. LES TRACEURS BIOLOGIQUES.....	57
12. LES MICROSPHERES.....	59
13. LES COMPOSES ORGANIQUES MARQUES ISOTOPIQUEMENT	63
14. LA MATIERE ORGANIQUE.....	65
15. ETUDES EXPERIMENTALES DU COMPORTEMENT DES TRACEURS.....	67
15.1. Expérimentation en laboratoire.....	67
15.2. Expérimentation sur site.....	69

15.2.1. Expériences en milieu poreux	69
15.2.2. Expériences en milieu fracturé	71
CONCLUSION	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	83

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 : Exclusion anionique - 2 modèles illustrant les conséquences de l'exclusion anionique sur le transport des anions dans un milieu poreux a, b : modèle de dispersion, c, d : modèle d'échange (d'après Gvirtzman et Gorelick, 1991).
- Fig. 2 : Expérience sur colonne : courbe de restitution de la rhodamine WT et de chacun de ses isomères d'après Shian *et al.* (1993).
- Fig. 3 : Réseau d'eaux souterraines franco-suisse : carte des intensités de fluorescence d'uranine (d'après Parriaux *et al.*, 1990).
- Fig. 4 : Courbe de restitution normée des traçages effectués par ^{13}C , ^2H , I et l'ura-nine dans la nappe de la craie Senonienne (Bethune, France) (d'après Garnier *et al.*, 1985).
- Fig. 5 : Variation de fluorescence de divers traceurs avec le pH.
(a) traceurs dans les longueurs d'ondes rouges (b) traceurs dans les longueurs d'ondes vertes. La réponse d'un échantillon d'eau contenant une algue verte est aussi reportée (d'après Lyons, 1993).
- Fig. 6 : Fluorescence du mélange. Fluorescéine + Pyranine en fonction du pH de la solution (d'après Lyons, 1993).
- Fig. 7 : Courbes de dégradation thermique de la fluorescéine en fonction du temps entre 220°C et 260°C (d'après Adams, 1991).
- Fig. 8 : Rapports fluorescéine/acide benzoïque obtenus au cours d'un test de traçage effectué en milieu géothermique (triangles) comparés aux mêmes rapports déterminés en laboratoire (courbe). L'axe horizontal représente le temps écoulé entre l'injection et l'échantillonnage (d'après Adams, 1991).

- Fig. 9 : Courbes de restitution de la fluorescéine, de l'atrazine, de l'alachlor et de la rhodamine WT au cours d'essais sur colonnes (d'après Sabatini et Austin, 1991).
- Fig. 10 : Structures de traceurs organiques aromatiques
- Fig. 11 : Expérience sur colonne : courbes de restitution de 4 composés organiques aromatiques et de 2 anions inorganiques (d'après Bowman, 1984b).
- Fig. 12 : Chromatogramme d'une solution standard de traceurs à 5 ppm. Longueur d'onde de détection 205 nm (d'après Bowman 1984b).
- Fig. 13 : Diamètre moyen des microsphères (A) et concentrations (B) des microsphères carboxylés de 0.23 - 0.91 et 1.35 μm au cours d'un test de traçage en gradient naturel à cape cod (d'après Harvey *et al.*, 1989).
- Fig. 14 : Concentration de microsphères de diverses compositions au cours d'un test de traçage en gradient naturel à Cape Cod (d'après Harvey *et al.*, 1989).
- Fig. 15 : Expérience de traçage à Cape Cod : distribution des concentrations en Br 33, 237 et 461 jours après injection (d'après Leblanc *et al.*, 1991).
- Fig. 16 : Expérience de traçage à Columbus Air Force base site : réseau d'échantillonnage (d'après Boggs *et al.*, 1992).
- Fig. 17 : Expérience de traçage à Columbus Air Force base site. Répartition latérale des bromures en fonction de l'avancement du pulse à 3 dates différentes après l'injection des traceurs (d'après Boggs *et al.* 1992).
- Fig. 18 : Expérience de traçage à Columbus Air Force base site. Répartition verticale des bromures le long l'axe longitudinal à 3 dates différentes après l'injection des traceurs (d'après Boggs *et al.*, 1992).
- Fig. 19 : Expérience de traçage à l'ouest du Danemark : Localisation latérale et verticale de chaque point d'échantillonnage (d'après Jensen *et al.*, 1993).
- Fig. 20 : Expérience de traçage à l'ouest du Danemark : Distribution verticale du tritium le long de l'axe longitudinal à 4 dates différentes après l'injection (d'après Jensen *et al.*, 1993).
- Fig. 21 : Expérience de traçage dans le granite : Dimensions du site. Les traceurs ont été injectés dans les 3 forages notés I, II et III (d'après Abelin *et al.*, 1991).
- Fig. 22 : Expérience de traçage dans le granite : Cartographie de la présence des traceurs. La position d'injection de chacun des traceurs est indiquée en haut à droite (d'après Abelin *et al.*, 1991).
- Fig. 23 : Expérience de traçage en milieu fracturé argileux : Dispositif expérimental (d'après McKay *et al.*, 1993).

INTRODUCTION

La mise en oeuvre de tests de traçage artificiel pour aider à résoudre des problèmes hydrologiques est une pratique qui tend à se développer depuis une dizaine d'années. L'utilisation la plus courante concerne les eaux souterraines, même si le traçage artificiel est de plus en plus souvent utilisé dans les études d'hydrologie de surface. Ces tests consistent à incorporer volontairement une substance (= le traceur artificiel) au fluide étudié, ils permettent alors de décrire soit ses mouvements, soit les processus physiques, chimiques ou biologiques qu'il subit ou que subissent les composés qu'il contient.

Initialement, ces tests étaient utilisés pour mettre en évidence des relations entre différents points d'une nappe ou d'un réseau karstique, pour déterminer la direction ou la vitesse d'écoulement, ainsi que le temps de résidence d'un fluide. Aujourd'hui, à cause de la pollution croissante des eaux de surface et des eaux souterraines, on cherche à développer les tests de traçage pour représenter le transport, la dispersion ou le retard d'une substance polluante.

Pour mener à bien de tels travaux, il est nécessaire de disposer des traceurs artificiels les plus performants possibles. Ceux-ci doivent avoir des propriétés différentes selon le processus que l'on cherche à tracer. De nombreux traceurs ont été utilisés depuis les premières expériences de traçage. Cependant, le comportement de chacun des produits doit être connu pour répondre au mieux à l'ensemble des questions posées et des travaux de recherche sont en cours. Des travaux sont également menés pour accroître la panoplie de traceurs disponibles.

Ce rapport bibliographique examine les propriétés des différents traceurs utilisés ou proposés dans les études hydrologiques. Il a été élaboré dans le cadre d'un projet de recherche BRGM sur le traçage artificiel. Son objectif est de faire un point sur l'état des connaissances sur les traceurs, afin de définir la direction à suivre dans le cadre d'un travail de recherche.

Les traceurs sont classés par famille, on retrouve donc des familles bien connues, comme celles des composés fluorescents, ou des anions inorganiques. On y trouve des familles moins courantes comme celles des anions organiques ou des complexes métalliques. Deux familles ont volontairement été supprimées de ce rapport parce que nous ne souhaitons pas les utiliser. La première, peu connue, est celle des CFC (composés chlorocarbonés, nommés également fréons) qui contribuent à dégradation de la couche d'ozone atmosphérique. La seconde est celle des radio-isotopes à cause de l'impact psychologique sur les populations que pose leur utilisation, et des multiples autorisations et précautions que nécessitent leur utilisation et leur transport. Néanmoins, les substances radioactives les plus utilisées ont leur équivalent stable qui se comportent de façon identique, on les retrouvera dans les différents chapitres de ce rapport.



1. GENERALITES - DEFINITIONS

Le **traceur artificiel** est une substance incorporée volontairement à un corps (notamment un fluide) afin d'identifier et de décrire soit les mouvements de ce corps, soit les processus physiques ou chimiques subis par ce corps et les composés qu'il contient.

Selon le processus que l'on cherche à tracer, le choix du traceur est important. On peut ranger les traceurs en deux grands types de classes, d'une part, les traceurs conservatifs et d'autre part, les traceurs réactifs.

Le traceur conservatif doit permettre de suivre le mouvement du fluide tracé. Il doit présenter un certain nombre de propriétés qui lui sont particulières. Les points importants sont les suivants :

- **sa stabilité** : Le traceur parfaitement conservatif n'interagit ni avec la molécule d'eau ni avec les composés dissous dans l'eau. Ainsi, il n'est pas dégradé chimiquement et ne précipite pas au cours de l'opération de traçage. Il doit notamment résister aux variations de pH ou de conditions redox.

Il ne doit pas être dégradé par les bactéries et il est nécessaire qu'il soit insensible aux variations de luminosité et de température ;

- **sa neutralité** : Il est important que le composé ne réagisse pas avec le matériel de l'aquifère dans des réactions de sorption ou d'échange ionique.

Le traceur réactif, quant à lui, sert à suivre un processus physique, chimique ou même biologique. Il ne peut donc être à la fois totalement stable et neutre. Cependant, il est important que sa réactivité soit limitée, afin de mettre en évidence uniquement le processus que l'on cherche à tracer.

D'autres critères servent à guider le choix d'un traceur conservatif ou réactif pour une opération de traçage. Il s'agit de :

- **sa solubilité dans l'eau** : Une bonne solubilité dans l'eau à la température du traçage, permet d'utiliser le produit dans des opérations où il risque d'être extrêmement dilué ;

- **son mode de détection** : Dans tous les cas, une faible limite de détection pour un faible coût est préférable. Il est souhaitable dans de nombreux cas que le traceur puisse être détecté en continu et in-situ lors de l'opération de traçage ;

- **son coût** : Son coût à l'achat et à l'analyse est un facteur important dans le choix d'un traceur ; il doit rester en proportion avec le projet de traçage ;

- **sa toxicité** : Le traceur artificiel utilisé dans le milieu naturel ne devrait pas être toxique, ni pour l'homme, ni pour les animaux, ni pour les plantes.

- **sa concentration naturelle dans le fluide tracé** : Dans un cas idéal, le traceur artificiel doit être totalement absent du fluide tracé, afin de suivre sa restitution sans équivoque. Sinon sa teneur naturelle doit être faible par rapport aux concentrations des fluides restitués.

Dans la réalité, le traceur idéal qui réunirait l'ensemble des caractéristiques qui viennent d'être décrites n'existe pas. Il est alors important de connaître parfaitement les propriétés de chacun des composés afin de choisir au mieux le produit à utiliser pour une opération particulière. Les propriétés de certains produits, notamment certains traceurs fluorescents et anions inorganiques, ont déjà été largement étudiées dans divers environnements géologiques. Néanmoins, les propriétés et le comportement de produits susceptibles de donner des résultats intéressants demeurent aujourd'hui inconnus.

Les points les plus délicats concernent la réactivité et la neutralité des traceurs, car ils peuvent varier énormément avec l'environnement, notamment avec la composition de l'aquifère et de son fluide.

2. LES ANIONS INORGANIQUES

2.1. DESCRIPTION DES COMPOSES

Pour le moment, ces composés se situent parmi les meilleurs traceurs chimiques conservatifs, car tous possèdent plusieurs des caractéristiques du traceur idéal.

Les principaux anions inorganiques proposés dans la littérature comme traceurs chimiques sont : les chlorures, les bromures, les iodures, les thiocyanates et les nitrates. Certains d'entre-eux présentent plusieurs des caractéristiques du traceur idéal, d'autres en possèdent moins. Certaines de ces propriétés vont aussi varier avec le milieu environnant.

On a souvent tendance à considérer à tort qu'un anion ne s'adsorbe pas. Ainsi, on lit quelques fois dans la littérature que tel composé étant un anion (inorganique ou organique) est obligatoirement un composé qui ne s'adsorbe pas. Il apparaît alors important de rappeler que l'adsorption des anions augmente lorsque le pH diminue. Dans certains milieux, des anions peuvent d'adsorber sans que le pH soit très faible.

2.1.1. Les chlorures

Leur concentration dans les eaux naturelles varie énormément. Ils y sont cependant souvent trop concentrés pour pouvoir être utilisés comme traceur. Dans les zones polluées, on voit également leur concentration augmenter à cause pollution, ce qui réduit leur usage. Cependant, on mentionne souvent leur utilisation dans la littérature, car ils peuvent être aisément détectés in-situ par des méthodes électriques (conductivité). De telles méthodes permettent, à un faible coût, d'équiper un site pour étudier la simulation d'une pollution accidentelle (Lantier, 1994).

2.1.2. Les bromures

Dans les fluides naturels, leur concentration est plus faible que celle des chlorures, ils sont donc souvent utilisés au cours d'opération de traçage en hydrogéologie où ils présentent un comportement tout à fait conservatif. Ils ont également été utilisés avec succès en milieu géothermique (Adams, 1985).

2.1.3. Les iodures

Leur concentration dans les eaux naturelles est généralement faible. Pour cette raison, ils ont été utilisés à de nombreuses reprises comme traceurs conservatifs. Ils donnent souvent de bons résultats. Cependant, selon le milieu on a observé des pertes qui peuvent en partie être dues à l'oxydation en iodates.

De plus, depuis quelques années, les études sur le comportement de l'iode se développent à cause de la libération de cet élément dans l'environnement par les installations nucléaires et les tests atomiques. Les travaux expérimentaux ont montré que l'iode s'adsorbait sur la matière organique, les minéraux argileux et les oxydes de fer et d'aluminium. Nishimaki *et al.* (1994) ont montré que la spéciation et le pH jouent un rôle important dans le comportement de l'iode. Les iodates s'adsorbent plus que les iodures. Ainsi, si au cours d'une opération de traçage on constate une perte en iodures provoquée par une réduction d'oxydation, il ne suffit pas de changer la technique analytique et de doser l'iode total pour obtenir des résultats satisfaisants. En effet, les iodates vont avoir leur propre comportement, différent de celui des iodures.

Comme tous les anions, les iodures et iodates s'adsorbent lorsque le pH décroît. En ce qui concerne les iodates, cette adsorption est effective dès les pH neutres.

2.1.4. Les thiocyanates

Leur performance semble dépendre de la chimie du système. Dans certains cas, ils ont été utilisés avec succès (Betson *et al.*, 1985). Cependant des pertes ont quelques fois aussi été observées.

Bowman (1984) présente des résultats obtenus en batch, sur colonnes et sur le terrain pour étudier les mouvements d'eau dans les sols - dans un tel cas, le rapport solide/eau est plus grand que dans un aquifère. Dans tous les cas, il constate une perte de thiocyanates qu'il attribue à des réactions de dégradation biologique.

Au cours d'un essai en milieu géothermique, Adam (1985) note une adsorption irréversible des thiocyanates sur les minéraux de la formation (Environnement sédimentaire). Cette adsorption n'a plus lieu au cours des essais effectués ultérieurement au même endroit dans les mêmes conditions : la formation a donc dû être saturée en thiocyanates dès le premier test, au cours des tests suivants, il n'y a plus de sites disponibles et le traceur peut se comporter de façon conservative.

2.1.5. Les nitrates

Parmi les anions inorganiques que nous venons d'examiner, les nitrates sont probablement les traceurs les moins utilisés. Au cours de leur utilisation, on a souvent constaté des pertes car en présence de matière organique ou de minéraux sulfurés, ils sont sujets à des réactions de dénitrification. Un autre problème peut être rencontré lorsque le milieu à étudier contient des ions NH_4^+ qui peuvent s'oxyder en nitrates en présence d'agents oxydants.

2.1.6. Les molybdates

Quelques essais d'utilisation de molybdates ont été réalisés. Leblanc *et al.* (1991) qui ont injecté des molybdates à Cap Code dans le Massachussetts (aquifère de sable et de graviers) montrent qu'ils se déplacent plus lentement que les bromures. Par contre, des essais effectués en batch entre 150 et 200°C (Miyazaki *et al.*, 1990) en présence de roche ne montrent pas d'adsorption des molybdates.

2.1.7. Les borates

Ce ne sont pas à proprement parlé des anions, puisque le bore forme en solution des complexes hydroxylés. En dessous de pH = 9,23 (à 25°C), le bore se présente sous forme H_3BO_3 , au dessus de ce pH, il se présente sous la forme anionique : $H_2BO_3^-$. La première utilisation des borates comme traceurs artificiels est reportée par Käss (1981), qui notait une moins bonne restitution de ce traceur que de la fluorescéine. Des essais en milieu géothermique (Adams, 1985) montre que le bore peut s'adsorber de façon irréversible à la surface de l'encaissant (roche sédimentaire).

2.2. COMPORTEMENT DES ANIONS INORGANIQUES

Les chlorures et les bromures sont donc parmi les anions inorganiques les traceurs conservatifs les plus satisfaisants, les bromures sont d'ailleurs généralement utilisés pour comparaison lorsque l'on veut étudier le comportement d'un traceur potentiel. Cependant des études assez rigoureuses du comportement de ces anions montrent certaines particularités dont il faut tenir compte pour toute interprétation des tests de traçage :

- ils sont sujets à une répulsion électrostatique de la part des surfaces minérales chargées négativement (Bowman, 1984 ; Gvirtzman et Gorelick, 1991). Cette répulsion nommée "exclusion anionique", les repousse vers le centre des pores où les vitesses de circulation sont plus grandes et leur permet de circuler plus rapidement que les molécules d'eau.

En conséquence de ce phénomène, Gvirtzman et Gorelick (1991) ont observé que les valeurs du coefficient de dispersion associé au transport des anions dans un milieu poreux sont très supérieures à celles trouvées pour le transport du tritium. Ils proposent alors 2 schémas pour modéliser le transport des anions par rapport à celui des molécules d'eau (représentées ici par le tritium) (fig. 1). La répulsion anionique entraîne la formation d'une couche à la surface du solide qui empêche l'accès des ions. Les anions sont alors exclus des pores les plus petites du milieu. Ainsi, selon le premier modèle (modèle de dispersion), dans un milieu poreux les anions circulent selon un chemin beaucoup plus tortueux que les molécules d'eau (fig. 1a et 1b). Les valeurs du coefficient de dispersion associées au transport des anions sont plus élevées que celles des molécules d'eau : le milieu vu par les anions est beaucoup plus hétérogène. Selon le second modèle (modèle d'échange), l'exclusion anionique crée des poches isolées dans le milieu qui sont connectées au milieu où les anions circulent librement (fig. 1c et d). Les anions atteignent ces poches par diffusion. Les molécules d'eau, quant à elles circulent librement dans tout le réseau. Quel que soit le modèle, l'exclusion anionique modifie le volume accessible du réseau poreux.

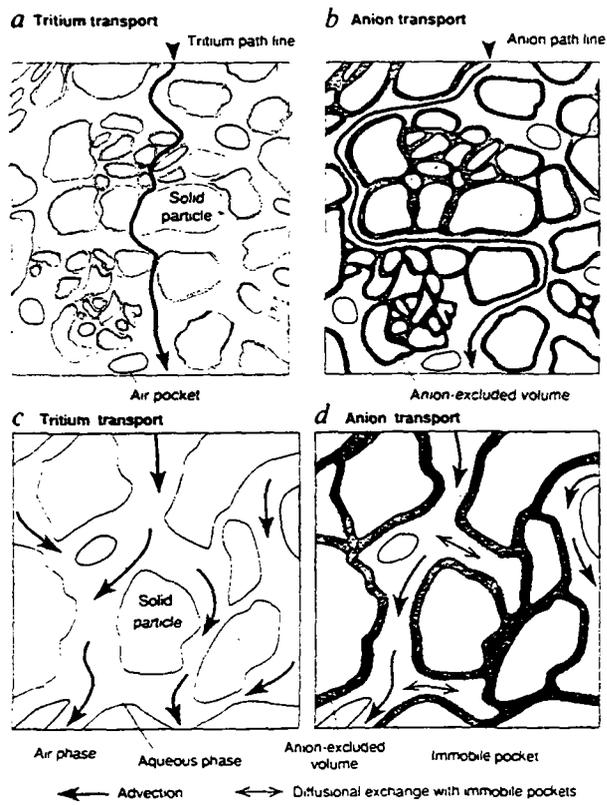


Fig. 1 - Exclusion anionique - 2 modèles illustrant les conséquences de l'exclusion anionique sur le transport des anions dans un milieu poreux a, b : modèle de dispersion, c, d : modèle d'échange (d'après Gvritzman et Gorelick, 1991).

Selon le premier modèle certaines zones sont totalement fermées aux anions, tandis que dans le second modèle des zones sont seulement partiellement fermées aux anions ;

- lors de tests en milieu fracturé, notamment fracturé argileux, on a constaté une restitution extrêmement lente des bromures qui est interprétée par une diffusion importante vers les eaux interstitielles de la matrice (argileuse) (D'astous et al., 1989, McKay *et al.*, 1993). Des prélèvements de solide au cours des essais confirment bien la présence de bromures dans ces eaux interstitielles (McKay *et al.*, 1993) ;
- un autre problème rencontré au cours d'essais de traçage en utilisant ces anions consiste en un déplacement vertical (instabilité gravitationnelle) du pulse de traceurs à cause des différences de densité qui existent entre le pulse de traceurs et l'eau de l'aquifère (Leblanc *et al.*, 1991) ;
- enfin, Wilson et McKay (1993) rappellent que les variations de compositions chimiques du milieu induites par l'injection de ces traceurs peuvent entraîner une augmentation de la solubilité de certains minéraux. Ces dissolutions peuvent induire des variations de porosité de l'aquifère, c'est-à-dire des changements de propriétés de l'aquifère.



3. LES COMPOSES FLUORESCENTS

3.1. DESCRIPTION DES PRINCIPAUX TRACEURS FLUORESCENTS

La fluorescéine a été synthétisée en 1871 par le chimiste Baeyer, sa première utilisation en tant que traceur remonte à 1878. Depuis lors, les composés fluorescents sont très largement employés dans les essais de traçage car ils présentent des avantages importants :

- ils sont visuellement détectables ;
- ils peuvent être détectés à quelques ppb avec un fluorimètre ou une H.P.L.C. couplée d'un détecteur à fluorescence ;
- leur coût est assez faible, et ;
- ils présentent une faible toxicité.

Néanmoins, ils présentent aussi des inconvénients assez nombreux, qui vont différer d'un composé à l'autre. Les principaux problèmes rencontrés sont :

- une décroissance photochimique et thermique ;
- une dépendance de la fluorescence avec le pH, la température et même la salinité ;
- le bruit de fond de certains fluides à tracer peut être important. Ce bruit de fond peut avoir plusieurs origines :
 - . le fluide peut avoir une fluorescence naturelle, notamment en présence de matière organique (les acides humiques présentent une forte interférence avec les composés fluorescents), ou en présence de certains colloïdes, tels que les hydroxydes de fer,
 - . de nombreux tests de traçage ont été effectués dans la région étudiée et le fluide devient "pollué" pour des tests ultérieurs ;
- ils présentent aussi une forte tendance à être adsorbés sur les formations rocheuses ;
- malgré leur grand nombre, il est difficile de les utiliser lors d'opérations de multitraçage puisqu'ils présentent des maximums de fluorescence (et d'extinction) à des longueurs d'onde voisines.

Käss (1992) a établi une liste des principaux traceurs fluorescents. Pour chacun de ces composés sont indiquées des informations sur les longueurs d'onde d'extinction, de maximum de fluorescence, ainsi que sur la solubilité :

- **Uranine** (autre nom : sodium fluorescéine)
extinction : 322 nm, 491 nm
maximum de fluorescence : 512 nm
solubilité : supérieure à 600 g/l, meilleure que celle de la fluorescéine.

- **Eosine**
extinction : 300 nm, 340 nm, 780 nm, 516 nm
maximum de fluorescence : 538 nm
solubilité : bonne.
- **Rhodamine B** (autres noms : Safranin, brillant pink),
extinction : 300 nm, 355 nm, 520 nm, 554 nm
maximum de fluorescence : 576 nm
solubilité : bonne.
- **Sulforhodamine B** (autre nom : duasyne)
extinction : 342 nm, 525 nm, 564 nm
maximum de fluorescence : 583 nm
solubilité : 10 g/l à 20°C.
- **Amidorhodamine G** (autres noms : Sulforhodamine G, Amidorhodamine BG)
extinction : 346 nm, 495 nm, 531.5 nm
maximum de fluorescence : 552 nm
solubilité : bonne.
- **Rhodamine WT**
extinction : 290 nm, 310 nm, 355 nm, 515 nm, 555.5 nm
maximum de fluorescence : 580 nm
solubilité : bonne.
- **Rhodamine 6G**
extinction : 290 nm, 310 nm, 355 nm, 380 nm, 515 nm
maximum de fluorescence : 580 nm
solubilité : 20 g/l.
- **Erythrosine** (autres noms : fluorescéine tetra-iodée, EWG-Nr 122)
extinction : 525 nm
maximum de fluorescence : 547 nm.
- **Rose Bengale**
extinction : 540 nm
maximum de fluorescence : 535 nm.
- **Pyranine**
extinction : le maximum varie avec le pH : pH > 7.7 455 nm, pH < 7.7 405 nm
maximum de fluorescence : 512 nm (pH > 2.5)
solubilité : 178 g/l.
- **Sodium-Naphthionate**
extinction : 218 nm, 247 nm, 320 nm
maximum de fluorescence : 420 nm
solubilité : 240 g/l.

- **Acide amino G**
extinction : 218 nm, 247 nm, 308 nm, 359 nm
maximum de fluorescence : 450 nm
solubilité : assez moyenne.

- **Amidoflavin**
extinction : 282 nm, 345 nm, 440 nm
maximum de fluorescence : 450 nm
solubilité : 80 g/l.

- **Lissamine** (autre nom : Brilliant Sulfoflavine)
extinction : 422 nm
maximum de fluorescence : 508 nm
solubilité : bonne.

- **Tinopal**
extinction : 223 nm, 346 nm
maximum de fluorescence : 435 nm
solubilité : 0.4-0.5 g/l à 10°C, 25 g/l à 25°C.

- **Photine CU**
extinction : 345 nm
maximum de fluorescence : 435 nm.

Les longueurs d'ondes soulignées correspondent aux maxima d'extinction.

On mentionne également dans la littérature scientifique l'utilisation d'autres composés tels que l'Ebenyl, ou la Phoxine B (Birgersson *et al.*, 1993).

Malgré la liste déjà longue, des travaux sont en cours pour identifier de nouveaux traceurs fluorescents potentiels (Viriot et André, 1989). Par exemple, Abelin *et al.* (1993) ont testé 100 produits différents avant d'effectuer un essai de traçage où ils ont injecté 9 composés. Netter et Behrens (1992), quant à eux, ont utilisé au cours de tests de traçage, un produit fluorescent dans l'ultra violet, mis au point au laboratoire d'hydrologie de Neuherberg (Allemagne) - le nom de ce produit n'est pas mentionné. Ils ont alors comparé son comportement avec celui d'autres traceurs. Il s'avère que le taux de restitution de ce nouveau produit est identique à celui du tritium et est largement supérieur à ceux de l'uranine et de l'éosine.

Les techniques de dosage les plus courantes sont la fluorimétrie et la colorimétrie pour des concentrations plus élevées. L'éosine et l'uranine sont souvent employées simultanément lorsque l'utilisation de deux traceurs est nécessaire. D'après son étude bibliographique, Lallemand-Barrès (1984) propose l'association uranine et rhodamine B ou rhodamine WT. Käss (1994) propose quant à lui de combiner l'uranine avec la sulforhodamine B qui a un maximum d'extinction dans des longueurs d'onde beaucoup plus élevées que l'uranine. Sinon, il propose d'associer l'uranine à d'autres produits aux maxima d'extinction à plus faible longueur d'onde : le sodium-naphtionate, le tinopal ou la photine. Nous verrons par la suite

que d'autres associations sont possibles en utilisant les propriétés des différents traceurs fluorescents.

Le dosage par HPLC (high performance liquid chromatography) permet de combiner les traceurs. Dans un article récent, Singlen *et al.*, (1994) montrent que l'on peut doser simultanément par cette technique plusieurs rhodamines, notamment rhodamine B, rhodamine WT et sulforhodamine G et B. Leur méthode est basée sur l'extraction sur une phase solide avant séparation par HPLC. Ils peuvent ainsi doser la rhodamine B à quelques picogrammes par litre. L'extraction et la séparation se font en ligne, le temps nécessaire à l'obtention des résultats peut ainsi descendre jusqu'à 13 minutes.

3.2 PROPRIETES DES TRACEURS FLUORESCENTS

3.2.1. Présentation générale des propriétés

Les propriétés des principaux composés sont résumées dans le tableau 1 :

Nom du produit	Propriétés
Uranine	Intensité de fluorescence élevée, sensible à la lumière et décomposable en présence d'oxydants forts et à température élevée. Un des produits qui s'adsorbe le moins au dessus de pH = 6 serait sensible à la dégradation microbienne fluorescence stable entre pH = 6 et pH = 11
Eosine	Intensité de fluorescence faible, instable à la lumière fluorescence dépendante du pH un des produits qui s'adsorbe le moins
Rhodamine B	Intensité de fluorescence moyenne fluorescence stable entre pH = 5 et pH = 11 très fortement adsorbable peu sensible à la lumière composé cancérigène
Aminorhodamine G, Rhodamine WT, Sulforhodamine B	Intensité de fluorescence moyenne fluorescence stable entre pH = 5 et pH = 10 peu sensible à la lumière
Pyranine	Intensité de fluorescence faible fluorescence extrêmement variable avec le pH un des composés les moins adsorbables
Sodium-Naphthionate	Faible intensité de fluorescence dans les bleus-violetes pas trop adsorbable

Tabl. 1 - Résumé des propriétés des principaux traceurs fluorescents.

3.2.2. Adsorption des traceurs fluorescents

Certains composés étaient supposés être très peu adsorbables, notamment dans des milieux fracturés. Cependant, Birgersson *et al.*, (1993) au cours d'un test dans un granite où ils ont injecté 7 colorants et 6 métaux complexés à l'EDTA constatent que la restitution des colorants est plus faible que celle des métaux. Ce phénomène ne peut être attribué à une diffusion préférentielle des colorants vers la matrice puisque les valeurs de diffusivité effective des colorants et des métaux sont à peu près identiques, les deux types de traceurs ayant des poids moléculaires voisins. Ainsi, ils concluent à une adsorption des composés fluorescents sur la surface de la roche, bien que les essais d'interaction en batch ne montrent pas tous ce phénomène.

Zahn et Behrens (1992) mettent en évidence l'adsorption de l'uranine dans un aquifère de graviers fluvio-glaciaires en réalisant des tests avec diverses concentrations de traceurs. En effet, ils observent un facteur de retard de l'uranine par rapport aux ions chlorures et bromures qui est d'autant plus important que la teneur en uranine injectée est faible. Etant donné que la quantité de sites disponibles pour l'adsorption est constante, lorsque la concentration d'uranine augmente et que les sites sont donc saturés, celle-ci peut se déplacer plus rapidement et se comporter comme un traceur conservatif.

Différents tests effectués pour comparer les propriétés d'adsorption des différents traceurs sont reportés dans la littérature. Par exemple, des essais effectués dans un aquifère sableux contenant des carbonates et 7 % d'argiles montrent que la pyranine s'adsorbe moins que le sodium-naphtionate et qu'ils sont tous les deux des traceurs plus conservatifs que l'éosine et l'uranine (Reichert et Hötzl, 1992). Selon Netter et Behrens (1992), l'éosine s'adsorberait plus que l'uranine. De même, au cours d'expériences menées dans le granite, Birgersson *et al.*, (1993) montrent que la sulforhodamine est fortement sujette à l'adsorption suivie par le rose bengale et la phoxine B. Enfin, l'uranine, l'éosine et l'elbenyl sont les traceurs les moins adsorbables qu'ils ont utilisé.

La rhodamine est un des composés qui s'adsorbe le plus. Shiau *et al.*, (1993) ont étudié plus précisément cette sorption importante en examinant les propriétés moléculaires de la rhodamine WT et en effectuant des expériences en batch et en colonne. Leurs expériences montrent plusieurs caractéristiques :

- d'après les essais sur colonnes, la courbe de restitution présente un premier plateau pour des valeurs de C/CO autour de 0.43-0.49 (fig. 2) alors que ;
- les courbes de titration n'indiquent la présence que d'un seul pKa (qui se situe autour de 5.1) ;
- la séparation par chromatographie montre la présence de deux isomères structuraux. Les auteurs concluent que ces deux isomères ne doivent pas avoir les mêmes caractéristiques de sorption : l'un d'entre eux a un comportement plus conservatif que l'ensemble de la solution de rhodamine WT. Ceci expliquerait le plateau observé sur la courbe de restitution. Les auteurs pensent que ce résultat pourrait accroître les possibilités d'utilisation de la rhodamine.

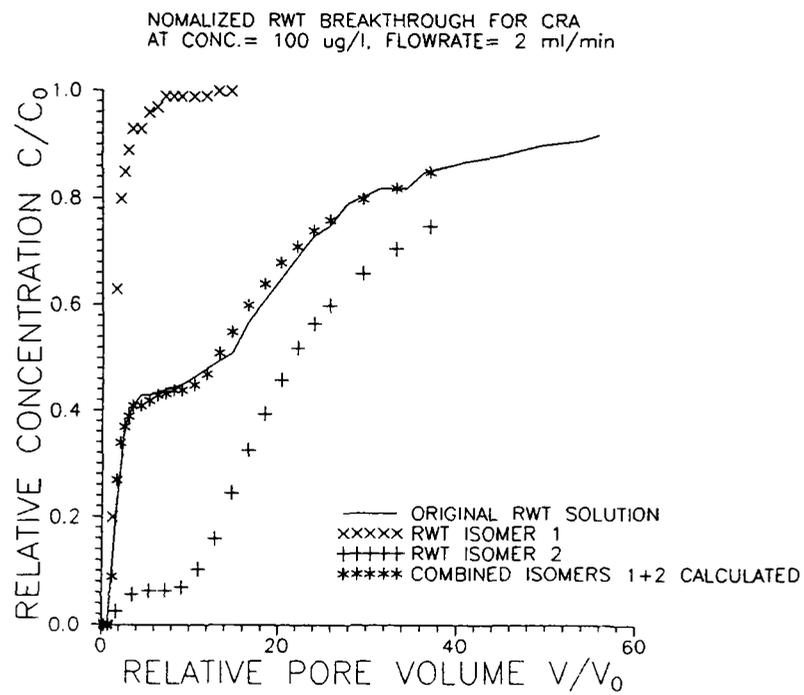


Fig. 2 - Expérience sur colonne : courbe de restitution de la rhodamine WT et de chacun de ses isomères d'après Shian *et al.* (1993).

3.2.3. Bruit de fond et interférences

Les traceurs fluorescents sont très performants pour identifier un chemin de circulation et compte-tenu des facilités d'utilisation qu'ils présentent, ils sont souvent employés. Par exemple, si on examine tous les essais de traçage signalés ces dernières années au "Groupe des Hydrogéologues de la Société Géologique Suisse", on constate que leur fréquence d'utilisation est vraiment très loin devant celles des autres composés. Une enquête menée en Suisse auprès des principaux grossistes montre que 1200 Kg d'uranine sont consommés dans ce pays chaque année. Il résulte de cette forte utilisation, une concentration rémanente d'uranine assez élevée dans de nombreuses nappes de la chaîne du Jura, qui peut durer plusieurs années (Parriaux *et al.*, 1990) (fig. 3). Ces concentrations aboutissent à des interprétations erronées de tests de traçages.

Au cours d'essais de laboratoire ainsi que d'essais in-situ sur une zone polluée en huile et en hydrocarbures, des interférences lors de la mesure de la fluorescence ont été observées (Reichert et Hötzl, 1991).

3.2.4. Interaction avec les composés en solution

Au cours de ces mêmes essais, Reichert et Hötzl (1991) ont également pu mettre en évidence le rôle des polluants sur le comportement des traceurs fluorescents. Il semble, en effet, que la présence de certains contaminants influe sur la stabilité des composés fluorescents. Des changements de la structure de ces composés, ainsi que la fixation sur la phase huileuse sont deux processus envisagés par les auteurs pour expliquer les pertes observées. De même, Nahold et Hötzl (1992) mettent en évidence une dégradation de la fluorescéine et de la pyranine en présence d'hydrocarbures aromatiques halogénés, cette dégradation des traceurs en fonction du temps semblerait d'ailleurs s'accroître en présence d'oxygène. Ces études montrent qu'il est important de tester l'influence des différents composés présents dans le fluide tracé pour obtenir une bonne interprétation d'un test de traçage.

3.2.5. Répulsion anionique

Les tests utilisant l'uranine sont assez nombreux, il est alors possible de comparer le comportement de ce composé avec celui d'autres traceurs. Ainsi, Garnier *et al.* (1985) ont montré lors d'un traçage dans la craie que la restitution de l'uranine est plus rapide que celle d'autres traceurs injectés simultanément tels que le deutérium ou l'iode (fig. 4). Ils proposent deux interprétations différentes pour expliquer ce phénomène : (1) soit l'uranine subit un fort effet de répulsion anionique ; (2) soit contrairement à celui du deutérium et de l'iode, le transfert de l'uranine par diffusion dans la matrice rocheuse est très limité.

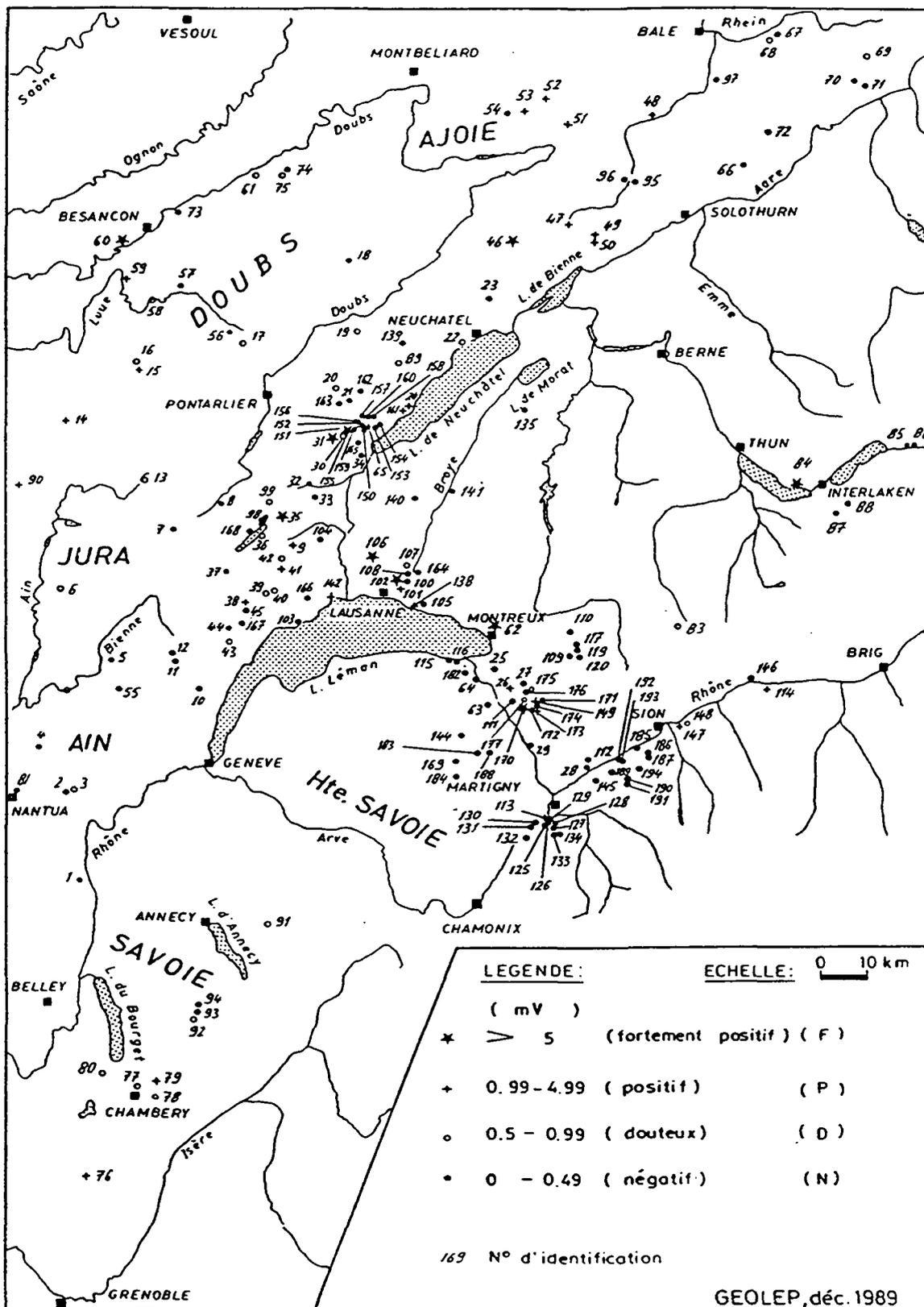


Fig. 3 - Réseau d'eaux souterraines franco-suisse : carte des intensités de fluorescence d'uranine (d'après Parriaux *et al.*, 1990).

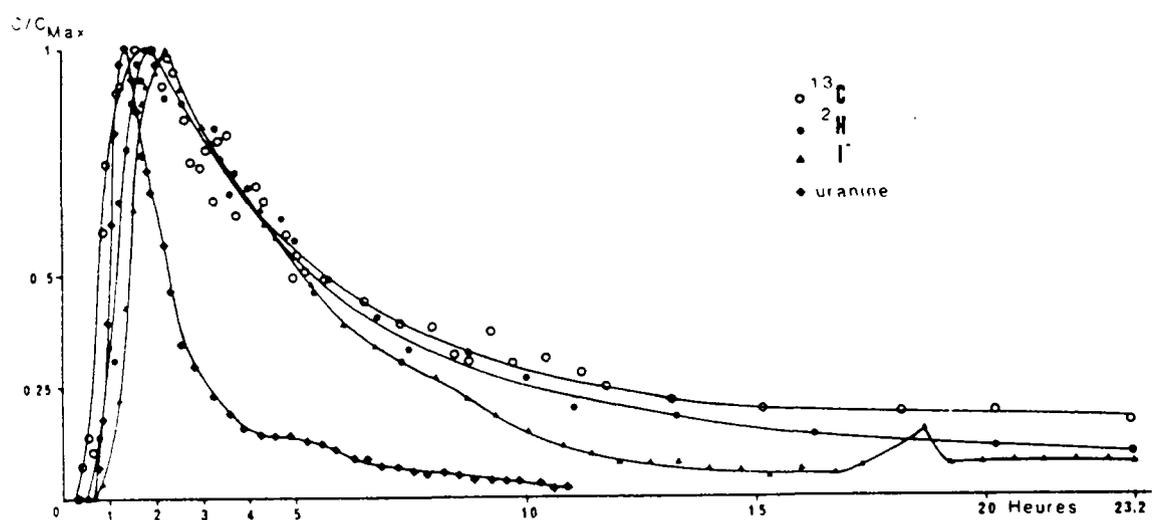


Fig. 4 - Courbe de restitution normée des traçages effectués par ^{13}C , 2H , I et l'uranine dans la nappe de la craie Senonienne (Bethune, France) (d'après Garnier *et al.*, 1985).

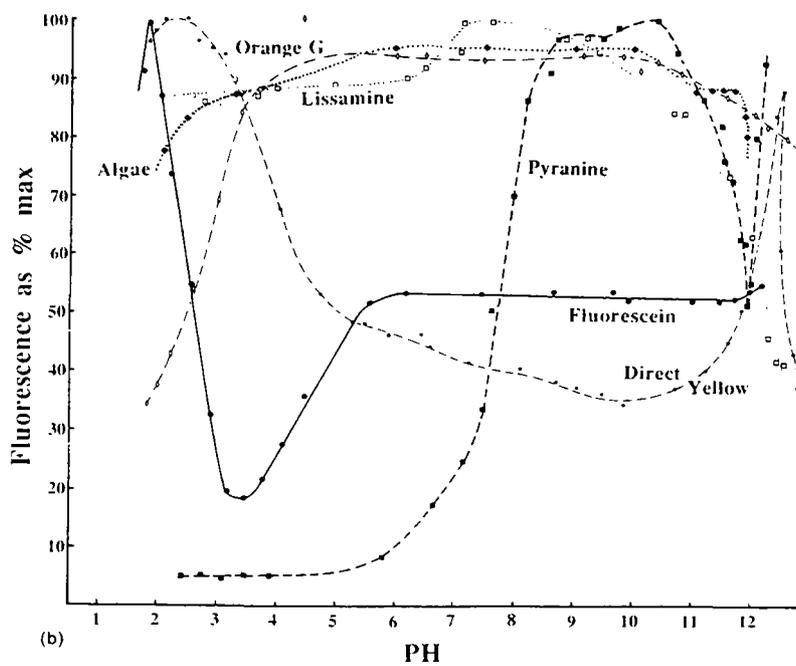
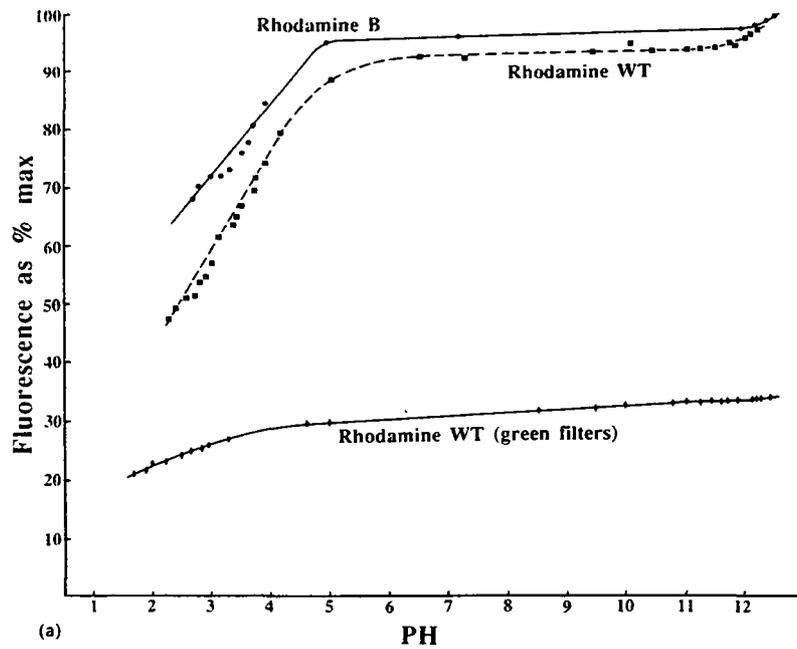


Fig. 5 - Variation de fluorescence de divers traceurs avec le pH : (a) traceurs dans les longueurs d'ondes rouges (b) traceurs dans les longueurs d'ondes vertes. La réponse d'un échantillon d'eau contenant une algue verte est aussi reportée (d'après Lyons, 1993).

Si Zahn et Behrens (1992) ont observé un retard de la fluorescéine par rapport aux anions inorganiques lorsque les concentrations en fluorescéine sont faibles, ils constatent qu'elle se déplace plus rapidement que ces derniers lorsqu'elle est utilisée à fortes concentrations. Etant donné que le coefficient de diffusion de la fluorescéine est un ordre de grandeur plus faible que celui des chlorures et des bromures, ils interprètent le processus observé par une diffusion des halogènes vers des zones moins perméables plutôt que par un processus de répulsion subit par la fluorescéine.

Ainsi, le processus de répulsion anionique des traceurs fluorescents est pour le moment supposé, mais il n'a pas encore été clairement mis en évidence.

3.3. APPLICATIONS DES PROPRIETES DES TRACEURS FLUORESCENTS

3.3.1. Analyse simultanée de plusieurs traceurs fluorescents

Nous avons vu que les traceurs fluorescents possèdent certaines particularités qui peuvent être gênantes au moment de leur dosage ou pour leur utilisation en tant que traceur conservatif. Cependant, certains auteurs ont tenté de se servir de ces propriétés, à priori gênantes, pour accroître les potentialités d'utilisation de ces produits.

La première application présentée ici propose d'utiliser les variations de fluorescence des composés avec le pH, afin de doser simultanément des produits bien que leur maxima d'extinction et de fluorescence se situent à des longueurs d'onde voisines (Lyons, 1993). L'auteur présente les variations de fluorescence de certains composés avec le pH (fig. 5) et montre que ces courbes peuvent varier énormément d'un composé à l'autre. Lorsque l'on est en présence de 2 composés fluorescents, la fluorescence mesurée correspond à la somme des fluorescences des deux composés, et à certaines valeurs du pH un seul des deux produits émet une fluorescence. Par exemple, figure 6 on constate que la fluorescence du mélange pyranine + fluorescéine suit la courbe de la fluorescéine aux faibles valeurs du pH et celle de la pyranine aux valeurs plus élevées du pH. Il devient donc possible d'utiliser simultanément ces deux produits, bien que leur fluorescence respective dans les verts soit très proche (512 nm pour les deux). Il s'agit pourtant du couple citer en exemple de produits non applicables simultanément (Käss, 1994).

L'auteur pense qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer de titration complète pour déterminer les concentrations des composés fluorescents. Il suffit en effet de procéder à 4 ou 5 pH différents en tamponnant les solutions. Les valeurs de pH proposées sont : 12, 9, 6,5, 3,5 et 2. Connaissant le pourcentage de fluorescence de chaque traceur utilisé à chacun des pH, il suffit d'utiliser une série d'équation pour retrouver les concentrations individuelles de chacun des traceurs à partir de la fluorescence totale.

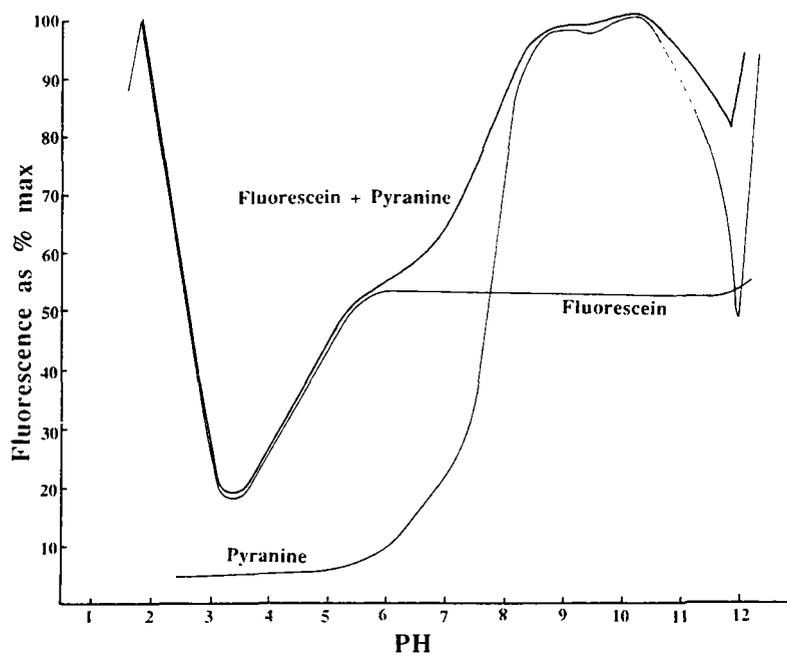


Fig. 6 - Fluorescence du mélange : Fluorescéine + Pyranine en fonction du pH de la solution (d'après Lyons, 1993).

3.3.2. Détermination de la température d'un réservoir géothermique

Adams et Davis (1991) montrent que la dégradation thermique de la fluorescéine peut permettre d'accéder à la température d'un réservoir géothermique. Pour cela, ils ont établi en laboratoire les courbes cinétiques de décroissance thermique de la fluorescéine (fig. 7) et celles d'un autre composé : l'acide benzoïque. Ces manipulations ont été effectuées dans différentes conditions de compositions chimiques, de pH, de pression d'oxygène, en présence ou non de roches. La décroissance de la fluorescence à pH constant s'exprime par une équation du premier ordre :

$$C = C_0 e^{-kt}$$

En présence d'oxygène la dégradation est accélérée.

Ils ont alors effectué un test dans un réservoir géothermique après s'être assurés que les traceurs utilisés ne s'adsorbent sur la roche du réservoir (basaltes et gabbros). En utilisant 2 traceurs qui se dégradent thermiquement, ils s'affranchissent de la dilution du pulse de traceurs dans l'eau du réservoir, puisqu'ils raisonnent d'après un rapport de concentrations :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_{01}}{C_{02}} e^{(k_2 - k_1)t}$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations des traceurs 1 et 2 dans les échantillons prélevés au cours du traçage et C_{01} et C_{02} sont les concentrations de ces deux mêmes traceurs dans le pulse injecté.

En comparant les rapports de concentration fluorescéine/acide benzoïque dans les échantillons du test aux rapports déterminés en laboratoire pour un temps d'interaction donné, il est possible de retrouver la température du réservoir (fig. 8).

La température qu'ils ont pu calculer par cette méthode est en accord avec la température du réservoir déterminée par d'autres techniques. Cette utilisation de la fluorescéine semble donc appropriée aux tests de traçage dans les réservoirs de hautes températures à condition de connaître la cinétique de décroissance d'un autre composé qui ne s'adsorbe pas sur les minéraux de la roche. La durée du test devra être d'autant plus courte que la température du milieu est importante. Il existe toutefois une réserve à cette utilisation de la fluorescéine : étant donné que la dégradation thermique dépend de la pression d'oxygène, des problèmes d'interprétation se poseront dans les systèmes H.D.R. où il sera nécessaire de connaître la vitesse de réaction de l'oxygène avec les minéraux du réservoir.

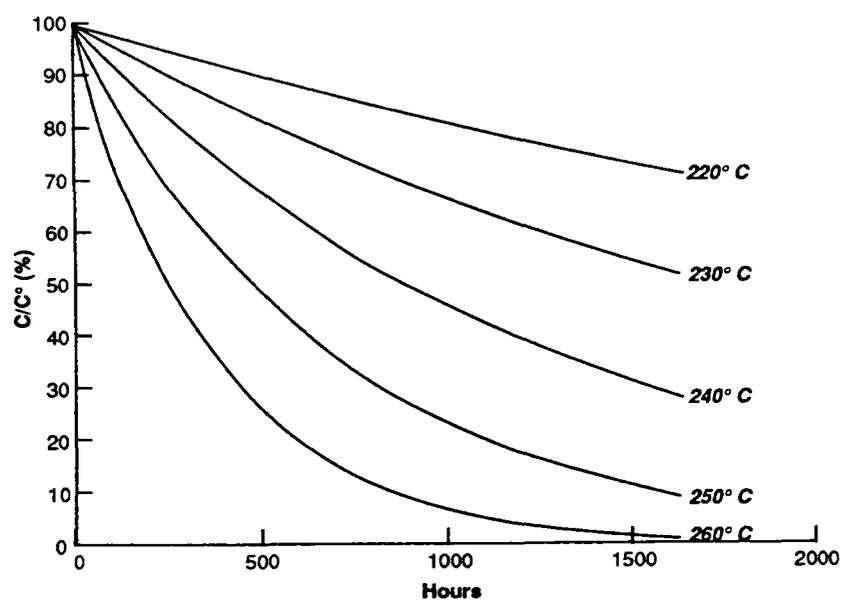


Fig. 7 - Courbes de dégradation thermique de la fluorescéine en fonction du temps entre 220°C et 260°C (d'après Adams, 1991).

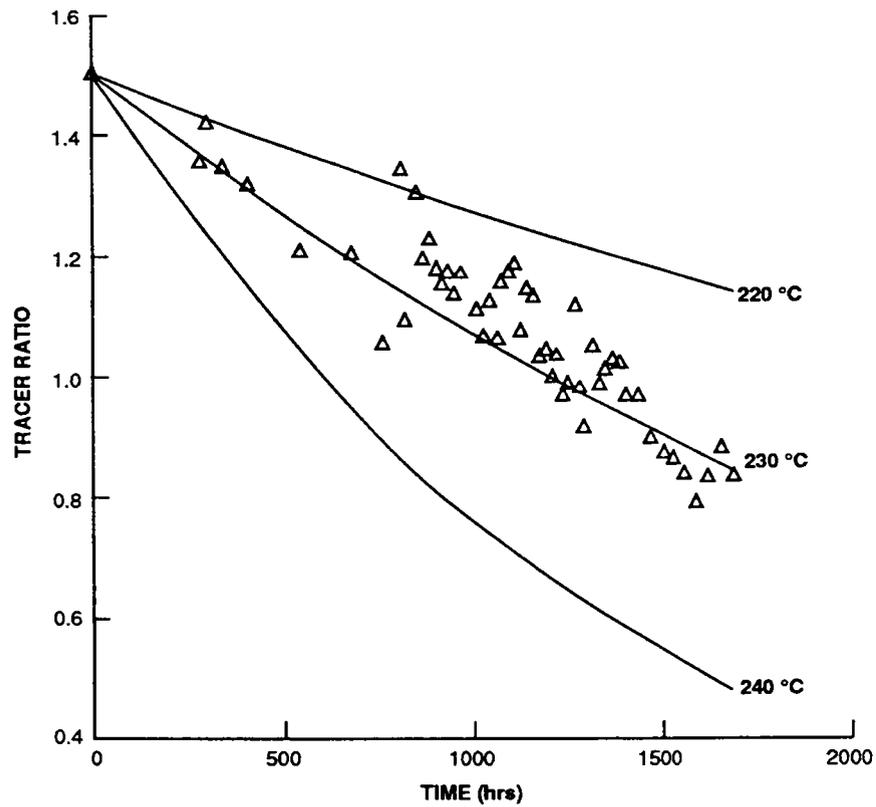


Fig. 8 - Rapports fluorescéine/acide benzoïque obtenus au cours d'un test de traçage effectué en milieu géothermique (triangles) comparés aux mêmes rapports déterminés en laboratoire (courbe). L'axe horizontal représente le temps écoulé entre l'injection et l'échantillonnage (d'après Adams, 1991).

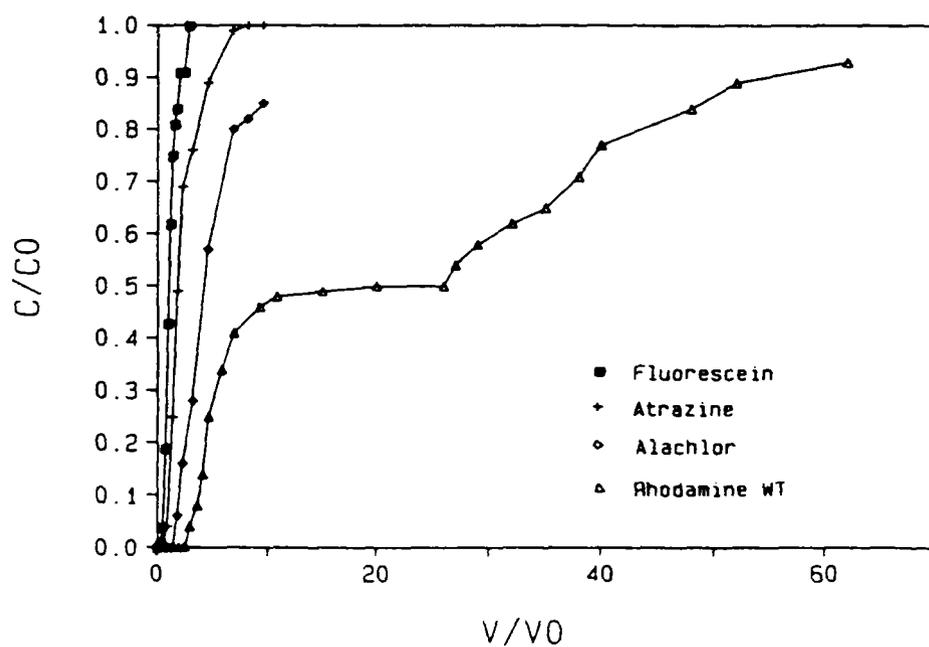


Fig. 9 - Courbes de restitution de la fluorescéine, de l'atrazine, de l'alachlor et de la rhodamine WT au cours d'essais sur colonnes (d'après Sabatini et Austin, 1991).

3.3.3. Simulation du comportement de polluants

Différents auteurs proposent d'utiliser les propriétés de sorption des traceurs fluorescents pour mimer le comportement de polluants. En effet, s'il n'est pas possible d'effectuer sur site des tests de traçage avec des substances polluantes, un certain nombre d'informations peuvent être obtenues avec des traceurs non toxiques tels que les traceurs fluorescents.

Sabatini et Austin (1991) s'intéressent au transport des pesticides. Ils ont donc effectué des essais en batch ainsi que des essais sur colonnes. Ils constatent que l'adsorption augmente selon l'ordre suivant : fluorescéine < atrazine < alachlor < rhodamine WT (fig. 9).

Reichert et Hötzl (1992) cherchent à utiliser les propriétés réactives des traceurs fluorescents pour mettre en évidence la variabilité spatiale d'un aquifère. En employant la pyranine et le naphthionate qui ont des comportements différents, ils ont pu mettre en évidence dans certaines zones la présence de sorbants organiques ou inorganiques, et dans d'autres zones la présence de chemins de flux préférentiel. Le comportement de ces traceurs n'est pas directement comparable à celui des composés polluants, les temps de transit sont notamment différents ainsi que les vitesses d'adsorption. Néanmoins, les informations qu'ils apportent doivent aider à la simulation du transport des polluants.



4. LES CATIONS

4.1. LE LITHIUM

Le lithium a été utilisé à plusieurs reprises au cours d'opérations de traçage. Il est clair que c'est un traceur réactif. Il est connu pour s'adsorber à la surface des minéraux et entrer dans des réactions d'échange. Il a d'ailleurs été proposé pour effectuer des mesures in-situ (au cours de tests de traçages) de la capacité d'échange cationique d'un aquifère (Jauzein, 1988).

Cependant comme tous les cations, il s'adsorbe d'autant moins que le pH est plus acide. Ainsi, il a déjà été utilisé avec succès comme traceur conservatif (Zellweger, 1994).

Son comportement réactif a été constaté dans divers milieux géologiques :

- il s'adsorbe sur les grès (Pavlik *et al.* 1992) ;
- Jakobsen *et al.* (1993) interprètent la courbe de restitution de lithium obtenue au cours d'un essai dans la craie par la diffusion du cation dans la matrice ;
- au cours de traçages, dans des aquifères de sable et de graviers, le lithium montre aussi une forte interaction avec la phase solide (Wood *et al.*, 1990 ; Leblanc *et al.*, 1991 ; Reichert et Höltz, 1992). Une étude de la fraction solide après des essais de laboratoire sur ce type de milieu montre que le lithium diffuse des grains de minéraux (Wood *et al.*, 1990). Cette diffusion doit être différente de celle des bromures. Ainsi, des distributions différentes de ces deux ions au cours de traçages dans l'aquifère de Cap Code (Wood *et al.*, 1990 ; Leblanc *et al.*, 1991) ont été observées (voir fig. 15 plus loin).

4.2. LES AUTRES CATIONS

Les autres cations alcalins ou alcalino-terreux ainsi que l'ammonium sont tous des composés réactifs. Des tests de traçage sont réalisés avec ces produits (Caezan *et al.*, 1989 ; Bjerg et Christensen, 1993) parce qu'ils font partie des principaux composés inorganiques de beaucoup de lixiviats de déchets.

Il faut toutefois noter que dans des conditions où le pH est particulièrement bas, ces cations peuvent comme le lithium être utilisés en tant que traceur conservatif. Zellweger (1994) a d'ailleurs effectué un test convaincant dans un milieu à pH = 3,6.

Dans le même esprit, des tests en laboratoire mais aussi in-situ sont effectués avec des radionucléides.



5. LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU

5.1. LES TROIS ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU

On mentionne dans la littérature quelques utilisations des isotopes stables de l'eau (oxygène 18 ou 17 et deutérium) en tant que traceurs artificiels. La composition isotopique de chacun de ces 3 composés, est mesurée par rapport à un standard (SMOW), elle s'exprime en unité δ () =

$$\delta = \left(\frac{R \text{ échantillon}}{R \text{ standard}} - 1 \right) \times 1000 (\text{ })$$

$R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}, \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}}$ ou $\frac{\text{D}}{\text{H}}$, selon que l'on détermine la composition isotopique en oxygène 18, 17 ou deutérium.

Les utilisations d'isotopes stables sont toutefois peu nombreuses, certainement à cause des conditions de dosage puisque l'équipement nécessaire est assez cher. Cependant, un autre isotope de l'eau : le tritium, qui est radioactif et déjà plus aisément dosable a été beaucoup plus utilisé pour des travaux de traçage, malgré les difficultés qui peuvent être rencontrées pour obtenir les autorisations d'utiliser un produit radioactif. Les études bibliographiques récentes sur les traceurs chimiques artificiels (Betson *et al.*, 1985) le considère comme un bon traceur artificiel de l'eau. Etant donné que l'on peut considérer que deutérium et tritium ont des comportements identiques, ceci montre les potentialités des isotopes stables de l'eau.

5.2. COMPORTEMENT DES ISOTOPES DE L'EAU

Les essais réalisés avec ces traceurs en présence d'autres produits montrent dans l'ensemble des différences de comportement entre ces traceurs et les autres. La restitution des traceurs isotopiques (deutérium, ^{18}O mais également tritium qui doit avoir un comportement semblable au deutérium) est souvent en retard par rapport à celle des traceurs anioniques.

Ainsi, comme nous l'avons discuté précédemment, les travaux de Gvirtzman et Gorelick (1991) (cf. fig. 1) montrent que le tritium peut circuler dans toutes les régions poreuses du sol étudié, tandis que certaines zones ne permettent pas le passage des anions halogénés qui subissent une répulsion anionique de la part des surfaces minérales.

Des observations similaires avaient été faites par Garnier *et al.* (1985) lors d'un essai de traçage dans la craie en utilisant plusieurs traceurs (cf. fig. 4) : on constate sur la courbe de restitution des traceurs que le deutérium est retardé par rapport à l'uranine. Selon les auteurs, il y a deux explications possibles. Le deutérium plus petit et plus léger que l'uranine peut diffuser plus rapidement dans la matrice que l'uranine. Mais, l'uranine présente sous forme anionique peut subir comme les chlorures de l'étude de Gvirtzman et Gorelick une répulsion de la part des surfaces de certains minéraux.

Kay *et al.* (1993) observent le même phénomène lors d'un essai dans des argiles en utilisant l'oxygène 18, le deutérium et des anions halogénés. Pour interpréter leurs résultats, ils proposent les deux processus précédents et y ajoutent un troisième : des échanges des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau, avec ceux de la matière organique.

Enfin, des essais effectués sur des colonnes de sols sableux par Gerritse et Singh (1988) ont montré que la dispersivité du deutérium par rapport à celle des halogènes augmente avec les quantités d'argiles et de matière organique présentes dans le milieu.

Contrairement aux résultats précédents, lors de traçage dans des fissures de granite, Neretnieks *et al.* (1982) n'observent pas de retard du tritium par rapport au lignosulfonate de sodium. Compte-tenu du poids moléculaire de chacun des composés, la diffusivité devrait différer d'un facteur supérieur à 30. Ainsi, le tritium ne semble pas être sujet à une diffusion vers la matrice durant cet essai. Il est probable que ce résultat soit en partie dû au milieu étudié. Cependant, il faut rappeler qu'il ne peut être étendu à tout essai réalisé en milieu granitique, puisque des processus de diffusion ont été constatés lors d'autres expériences avec d'autres traceurs artificiels (Birgersson *et al.*, 1993).

Ainsi, des retards des isotopes de l'eau par rapport aux traceurs artificiels anioniques ont été constatés à plusieurs reprises, dans différents milieux géologiques. La nature du milieu étudié, et notamment la présence ou non d'argiles ou de matière organique, semble jouer un rôle important dans le transport des isotopes de l'eau. Néanmoins, plusieurs raisons ont été avancées pour expliquer les retards observés, mais aucune n'a pu être identifiée comme la seule valable.

6. LES COMPOSES GAZEUX

Des gaz sont également proposés dans la littérature en tant que traceurs conservatifs des fluides. Selon Wilson et Mackay (1993), leur utilisation devrait permettre de s'affranchir de certains inconvénients rencontrés avec les sels d'anions tels que Cl^- ou Br^- , notamment (1) les changements de propriétés des aquifères provoqués par des réactions de dissolution induite par les variations de composition chimique, ou (2) l'instabilité gravitationnelle et les mouvements convectifs provoqués par l'augmentation de densité des fluides.

Eikenberg *et al.* (1992) ont testé l'utilisation d'un isotope stable de l'hélium, ^4He , sur le site de Grimsel. Deux tests ont été effectués entre 2 puits distants de 2 à 5 mètres. L' ^4He est mis à bullé dans un grand container directement relié à une pompe HPLC, elle-même reliée à la pompe d'injection par un by-pass. Au cours du premier test, ils ont également injecté de la fluorescéine pour effectuer une comparaison. Il apparaît que le gaz, par sa petite taille diffuse dans la matrice.

Wilson et Mackay (1993) proposent l'utilisation d'un autre gaz inorganique : l'hexafluorure de soufre (SF_6). Ce composé peut être analysé par chromatographie en phase gazeuse. Ils présentent des résultats obtenus en laboratoire sur colonnes. La comparaison avec les Br^- semble tout à fait prometteuse. Cependant, la technique de préparation de solution traçante est assez lourde. Le gaz circule dans un tube d'environ 76 m de long en PTFE au travers duquel il diffuse pour saturer la solution à injecter.

L'utilisation de ces espèces très volatiles doit être un bon moyen de détecter la présence de zones non-saturées dans l'aquifère. Cependant leur emploi nécessite des conditions particulières de prélèvement : le fluide échantillonné ne doit absolument pas se trouver au contact de l'atmosphère.

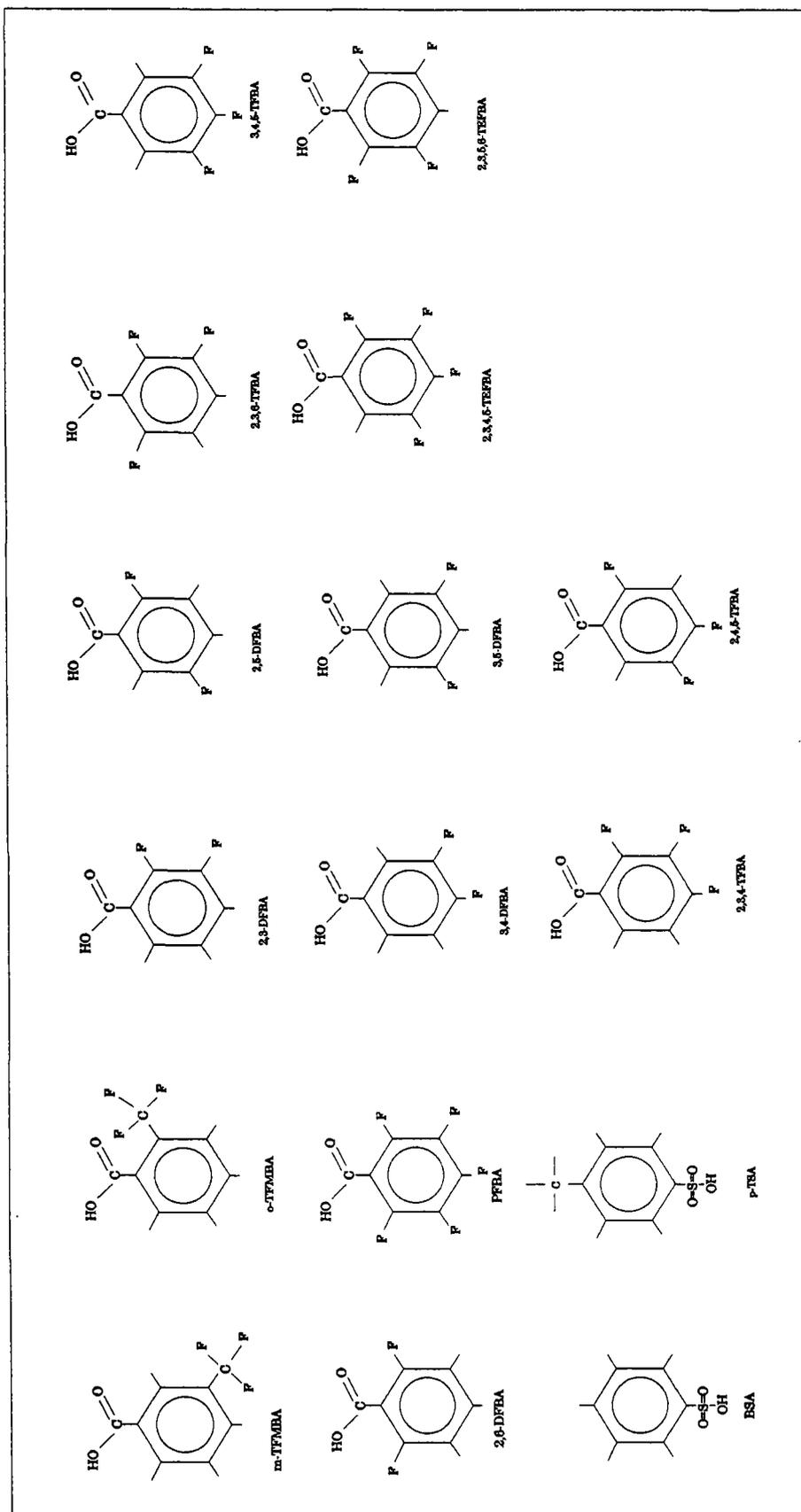


Fig. 10 - Structures de traceurs organiques aromatiques.

7. LES ACIDES ORGANIQUES AROMATIQUES

7.1. DESCRIPTION ET COMPORTEMENT DES ACIDES ORGANIQUES AROMATIQUES

Un groupe de traceurs proposé depuis quelques années est constitué par des dérivés de l'acide benzoïque et dans une moindre mesure du benzène et de l'acide phényl-acétique. Ces composés aromatiques ont été utilisés pour la première fois au cours de traçage par Malcolm *et al.* (1980). Les substitutions possibles sur ces produits sont très nombreuses. Les principaux atomes et groupes de substitution étudiés sont : les fluorures, les trifluorométhyles, les acides sulfoniques et les acides carboxyliques. Compte-tenu des constantes de dissociation de ces acides aromatiques, ils se présentent sous forme anionique dans les solutions naturelles.

Des études ont montré que les acides monofluorobenzoïques (isomères o, m et p) se dégradent dans les conditions aérobiques (Bentley, 1983). L'ajout de fluor sur les groupes benzéniques aurait tendance à accroître la résistance à la dégradation microbienne, les produits seraient d'autant plus stables que le degré de substitution est important.

Les premiers composés qui ont été testés en laboratoire (Bowman ; 1984a) et utilisés au cours d'opérations de traçage dans divers milieux hydrologiques et ont donné de bons résultats (Bowman and Rice, 1986) sont les structures de ces produits sont présentés figure 10 :

- l'acide m-trifluorométhylbenzoïque (m-TFMBA) ;
- l'acide o-trifluorométhylbenzoïque (o-TFMBA) ;
- l'acide 2,6 difluorobenzoïque (2,6-DFBA) ;
- l'acide pentafluorobenzoïque (PFBA).

En laboratoire, les courbes de restitution de ces produits sont identiques à celles des anions inorganiques (fig. 11). L'utilisation des trois derniers composés sur un site d'expérimentation situé près de la base de Columbus Air Force dans le Mississippi (expérience MADE), est également prometteuse, puisqu'au cours de ce test ils se comportent comme les bromures (Young and Boggs, 1989). Deux des composés cités ont néanmoins, au cours d'autres tests, montré une tendance à se dégrader dans des conditions non saturées : le m-TFMBA et le o-TFMBA (Bowman, 1984a). Ainsi, le 2,6-DFBA et le PFBA semblent être deux composés résistants à long terme aux transformations chimiques et biologiques.

D'autres composés sont mentionnés dans la littérature comme de bons traceurs non-réactifs, bien que les résultats de traçage semblent difficiles à trouver, il s'agit de :

- l'acide benzène sulfonique (BSA) ;
- l'acide p-toluène sulfonique (p-TSA).

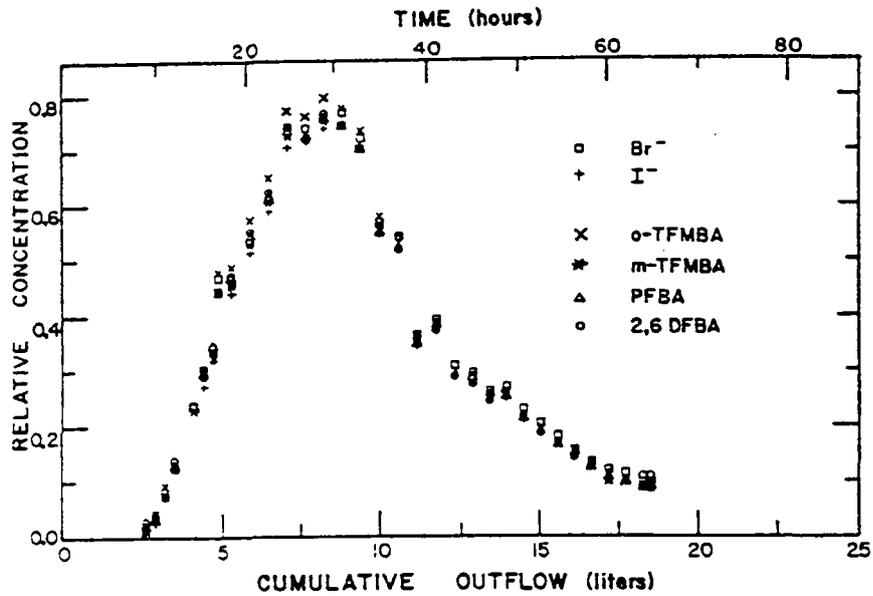
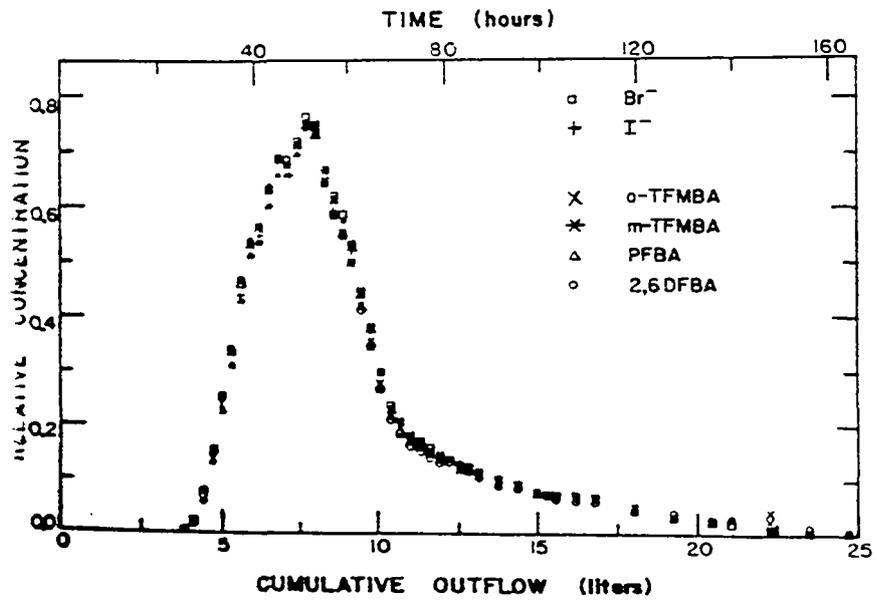


Fig. 11 - Expérience sur colonne : courbes de restitution de 4 composés organiques aromatiques et de 2 anions inorganiques (d'après Bowman, 1984b).

Plus récemment, Bowman et Gibbens (1992) ont testé en laboratoire et sur le terrain 4 composés supplémentaires :

- l'acide 2,3-difluorobenzoïque (2,3-DFBA) ;
- l'acide 2,5-difluorobenzoïque (2,5-DFBA) ;
- l'acide 3,4-difluorobenzoïque (4,3-DFBA) ;
- l'acide 3,5-difluorobenzoïque (3,5-DFBA).

Les résultats montrent un pourcentage de restitution identique à celui des bromures. Aucune instabilité, ni dégradation n'a été observée durant des essais qui ont duré trois mois.

Les premières études effectuées ont montré que ces produits ne s'adsorbent pas. Cependant plus récemment, dans une série d'expériences de laboratoire Jayne (1994) confirme que les 3 composés suivants ne s'adsorbent pas : 2,6-DFBA, o-TFMBA et PFBA. Par contre, les 3 autres composés : m-TFMBA, 3,5-DFBA et 3,4-DFBA s'adsorbent sur la matière organique. En général, l'adsorption des composés dont le $pK_a > 3$ serait significative.

Benson et Bowman (1994) ont testé le comportement de 4 acides trifluorobenzoïques :

- l'acide 2,3,4-trifluorobenzoïque (2,3,4-TFBA) ;
- l'acide 2,4,5-trifluorobenzoïque (2,4,5-TFBA) ;
- l'acide 2,3,6-trifluorobenzoïque (2,3,6-TFBA) ;
- l'acide 3,4,5-trifluorobenzoïque (3,4,5-TFBA) .

et 2 acides tétrafluorobenzoïques :

- l'acide 2,3,4,5 tétrafluorobenzoïque (2,3,4,5-TEFBA) ;
- l'acide 2,3,5,6 tétrafluorobenzoïque (2,3,5,6-TEFBA).

Les expériences menées en colonnes avec un sable confirme les résultats obtenus précédemment : ces produits sont chimiquement stables et se déplacent comme les bromures. Néanmoins, les expériences en batch montrent une capacité de ces produits à s'adsorber en présence de matière organique. Ils ont développé un modèle pour évaluer le coefficient de partage de chaque acide fluorobenzoïque sur le solide (K_D). Pour cela, ils supposent que seule la fraction protonnée de l'acide peut s'adsorber. Le coefficient K_D s'exprime alors par la relation :

$$K_D = \frac{(HA)_{\text{solide}}}{(HA + A^-)_{\text{solution}}}$$
$$= K_{oc} \times OC (10^{pH-pK_a} + 1)^{-1}$$

où $(HA + A^-)$ est la concentration totale (protonné + dissocié) de l'acide fluorobenzoïque HA en solution,

K_{oc} est le coefficient de partition sur un solide constitué à 100 % de matière organique
OC est la fraction de carbone organique.

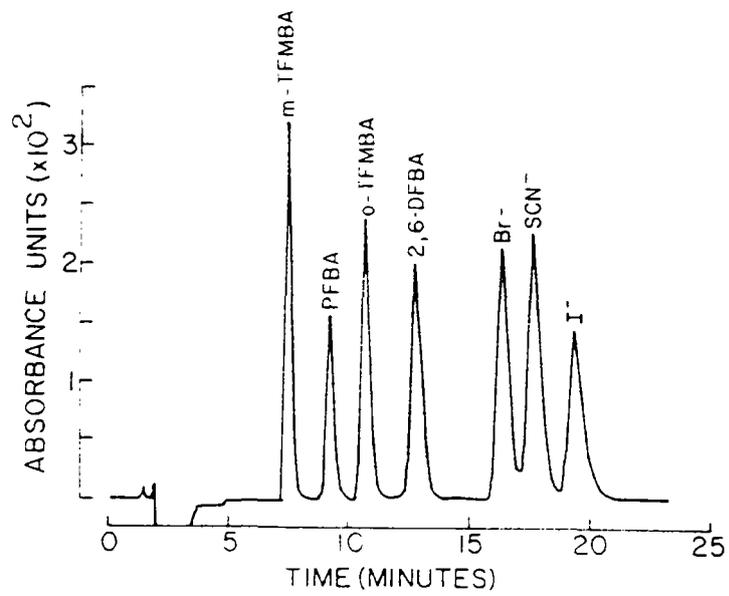


Fig. 12 - Chromatogramme d'une solution standard de traceurs à 5 ppm. Longueur d'onde de détection 205 nm (d'après Bowman 1984b).

La grande diversité de ces produits leur confère un avantage supplémentaire pour effectuer des opérations de multitraçages. Ils sont dosés dans les solutions par HPLC, les teneurs détectables sont basses (ppb). L'utilisation de l'HPLC pour le dosage de ces produits est aussi un atout lors d'opérations de multitraçage, car les pics de chacun des produits est observable en un seul passage de l'échantillon à analyser (fig. 12). Il apparaît donc que plusieurs produits sont donc susceptibles d'être utilisés en même temps que les bromures si besoin dans une opération de multitraçage.

Le problème qui subsiste avant de se lancer dans de nombreux tests avec de tels composés, c'est leur toxicité. Des études anciennes (Hager and Starkey, 1943) ont montré que les acides fluorobenzoïques sont légèrement plus toxiques que l'acide benzoïque. Cependant, ils sont moins toxiques que les autres acides halogéno-benzoïques.

7.2. UTILISATION DES ACIDES ORGANIQUES AROMATIQUES EN MILIEU GEOTHERMIQUE

Les propriétés de ces produits ont également été étudiées en vue de leur utilisation en milieu géothermique (Adams *et al.*, 1986 ; 1992, Adams, 1989) en effectuant des essais entre 125 et 300°C sur plus de 40 produits différents. Parmi ceux-ci figuraient des composés sensibles à la dégradation microbienne, puisque ce problème est moins important en géothermie. En effet, les bactéries deviennent beaucoup moins actives lorsque la température dépasse 100°C.

Parmi les produits utilisables en hydrogéologie, il s'avère que le PFBA se dégrade très rapidement lorsque la température augmente. Le m-TFMBA est stable jusqu'à 200°C, le p-TSA résiste encore à 250°C et le BSA jusqu'à 300°C. La résistance à la température dépend de la structure chimique :

- les composés les plus stables à températures élevées sont les acides sulfoniques, notamment le BSA, l'acide 4-ethyl benzène sulfonique, l'acide 4-methyl benzène sulfonique et l'acide 2,5-diméthyl benzène sulfonique, ils peuvent être utilisés jusqu'à 300°C ;
- ensuite, viennent les acides benzoïques qui ont deux groupes méthyl et les di-acides carboxyliques. La plupart de ces composés sont utilisables jusqu'à 250, voire 275°C ;
- les acides benzoïques dont le groupe de substitution contient du fluor présentent des stabilités assez variables avec la température. Plusieurs produits résistent jusqu'à 200°C (les isomères p et o de l'acide fluorobenzoïque, les 3 isomères de l'acide trifluorométhylbenzoïque), d'autres produits restent stables à des températures plus élevées (l'acide m-fluorobenzoïque ou l'acide 3,5-trifluorométhyl benzoïque), certains produits ne sont pas stables du tout. Il faut noter que les acides fluorobenzoïques résistent d'autant moins bien à la température que le nombre de substitutions augmente. Par exemple, l'acide p-fluorobenzoïque est stable jusqu'à 200°C, alors que le PFBA est extrêmement dégradé thermiquement. De plus, pour tous les acides diméthyl-fluoro-ou trifluorométhyl-benzoïques, la position du groupe de substitution par rapport au groupement acide influe sur la stabilité thermique.

La stabilité de l'ensemble de ces composés est généralement diminuée en présence d'oxygène. On note aussi un effet de la salinité des fluides sur la stabilité. Cet effet est constaté surtout sur le groupe des acides sulfoniques dont la stabilité est supérieure dans un fluide géothermal que dans l'eau distillée.

Un essai a aussi été réalisé en milieu géothermique (Adams *et al.*, 1989). Les auteurs ont injecté 4 produits : l'acide benzoïque, l'acide benzène sulfonique, l'acide 4-ethylbenzène sulfonique et la fluorescéine. Ils n'ont pu observer que les restitutions de la fluorescéine et de l'acide benzoïque. Il s'agit de deux produits thermiquement dégradables. Comme nous l'avons vu précédemment au cours du paragraphe sur les traceurs fluorescents, ils ont alors étudié l'évolution du rapport fluorescéine/acide benzoïque en fonction du temps et de la température. En comparant les rapports dans les échantillons prélevés à ceux d'échantillons de laboratoire, ils ont pu recalculé une température en accord avec la température réelle du fluide.

8. LES ACIDES ORGANIQUES ALIPHATIQUES

Plusieurs acides organiques aliphatiques sont proposés comme traceurs chimiques éventuels (Bentson *et al.*, 1985). Il s'agit notamment de :

- l'acide chlorodifluoroacétique ;
- l'acide heptafluorobuterique ;
- l'acide pentafluoropropionique ;
- l'acide trifluoroacétique.

Cependant, les informations sur ces traceurs potentiels sont assez rares. Il n'y a pas suffisamment de données pour comparer leurs performances avec celles d'autres traceurs : biodégradation, adsorption, exclusion anionique, ou diffusion...



9. LES ESTERS

L'emploi de ce type de composés en tant que traceurs artificiels est extrêmement restreint : il a été proposé pour le milieu géothermique par Robinson (1985). L'objectif était alors une utilisation en tant que traceur réactif à la température.

Un ester est un produit dont la formule générale est RCOOR' . Il se décompose en milieu aqueux pour donner un alcool et un acide, selon la réaction suivante :



La vitesse d'hydrolyse de l'ester dépend de la température. Ainsi, en connaissant à la fois les concentrations en solution de l'ester et de ces produits de dégradation, ainsi que le temps d'interaction, il est possible de remonter à la température du réservoir géothermique. Des résultats concluants ont d'ailleurs été obtenus au cours d'une opération dans le forage GPK1 de Soultz-sous-Forêts (Pauwels *et al.*, 1992).

Précédemment, nous avons vu avec l'exemple de la fluorescéine qu'un aquifère pouvait rapidement acquérir une concentration rémanente en un traceur particulier ce qui faussait l'interprétation. Ainsi, l'idée du traceur dégradable semble à retenir. Un produit adéquat pour une opération de traçage en hydrogéologie aurait une constante de vitesse de dégradation suffisamment faible pour que l'hydrolyse du traceur soit négligeable au cours de l'opération, mais néanmoins suffisamment élevée pour éviter toute accumulation du produit dans l'aquifère.

Le point le plus délicat est la stabilité biologique de ces produits. En effet, s'il est intéressant qu'ils soient dégradables chimiquement, il est nécessaire de maîtriser la vitesse de dégradation. Avant toute utilisation de tels produits, une sélection sur la stabilité biologique doit être réalisée.



10. LES CHELATES

10.1. DESCRIPTION DES CHELATES

Les complexes organiques des métaux sont aussi utilisés comme traceurs dans les études hydrologiques. On s'est alors surtout intéressé aux complexes des terres-rares, car ces éléments sont généralement peu concentrés dans les solutions naturelles et sont facilement dosables par activation neutronique. Cependant, les autres métaux peuvent également former des complexes avec des produits organiques, ils seront alors dosés en utilisant d'autres techniques.

L'agent complexant le plus souvent mentionné est l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique), cependant il existe un certain nombre de dérivés tels que le NTA (acide nitrilotriacétique), le PDTA (acide 1,3-propylènediaminetétra-acétique) ou le DTPA (acide diéthylènetriamine-NNN'N"N" penta acétique) qui forment également de forts complexes avec les métaux.

L'étude du comportement des métaux en présence d'EDTA commence à se développer car il est utilisé comme agent de décontamination et est présent dans certaines lessives. Toutefois, les informations à ce sujet restent faibles.

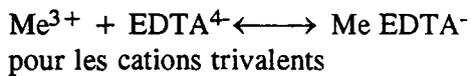
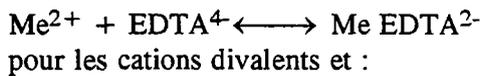
Metal	Complexe EDTA	Complexe NTA	Complexe PDTA	Complexe DTPA
Ca	10.7	6.41	7.12	10.7
Mg	8.69	5.41	6.02	9.02
Sr	8.63	4.98	5.18	9.68
Cd	16.59	9.54	13.45	18.93
Mg (II)	21.8	-	19.70	26.7
Cu	18.79	12.68	-	21.3
Co	16.21	10.6	-	19
Fe (II)	14.33	8.84	-	16.5
Fe (III)	25.1	15.87	-	28.6
Mn (II)	13.56	7.44	-	15.11
Ni	18.56	11.26	-	20.21
Pb	18.3	11.8	-	-
Zn	16.26	10.45	18.14	-
In	24.9	-	-	-
Lu	16.6	-	-	-
La	15.6	-	-	-
Sm	17.1	-	-	-

Tabl. 2 - Logarithme des constantes de stabilité de quelques complexes metal à température ambiante homologue de l'EDTA.

L'EDTA est un tétra acide dont les 4 réactions de dissociation sont :

		-log Keq
HEDTA ³⁻	→ EDTA ⁴⁻ + H ⁺	11.03
H ₂ EDTA ²⁻	→ EDTA ⁴⁻ + 2H ⁺	17.78
H ₃ EDTA ⁻	→ EDTA ⁴⁻ + 3H ⁺	20.89
H ₄ EDTA	→ EDTA ⁴⁻ + 4H ⁺	23.10

La forme complètement dissociée de l'EDTA complexe les ions métalliques, dans un rapport 1:1, une molécule d'EDTA complexe un ion métallique :



Les alcalins ne sont pas (ou très faiblement) complexés par l'EDTA. Les constantes de complexation des autres métaux (West, 1969 ; Martell et Smith, 1974 ; Dumonceau, 1979) sont présentés au tableau 2. A pH faible, l'EDTA forme des complexes plus stables avec les métaux trivalents qu'avec les métaux divalents.

10.2. COMPORTEMENT DES METAUX COMPLEXES A L'EDTA

10.2.1. Stabilité de l'EDTA

L'EDTA est un composé relativement stable dans les conditions ordinaires, il semble se dégrader en présence d'oxydants relativement puissants (par ex. : solution de dichromates). Son utilisation en milieu géothermique reste cependant limitée à des températures pas trop élevées, sinon il est dégradé thermiquement. Néanmoins, selon Venezky et Moniz (1969), certains complexes métaux-EDTA sont plus stables thermiquement que l'EDTA seul. En outre, pour les cations divalents, la vitesse de dégradation serait inversement proportionnelle à la constante de formation (Motekaitis *et al.*, 1982). Des études en laboratoire (Chrysikopoulos et Kruger, 1987, Pauwels et Lafforgue, 1993) ont montré qu'il est possible d'utiliser de tels composés au voisinage de 150°C.

Des études en laboratoire (Tiedje, 1977, Means *et al.*, 1980) montrent que ce type d'agent complexant est sensible à la biodégradation. Il apparaît notamment que cette dégradation est plus importante en milieu aérobie qu'en milieu anaérobie. Pour des périodes supérieures à deux mois, le NTA est plus dégradé que l'EDTA ou le DTPA.

Le DTPA est plus sensible à la photodégradation que le NTA et l'EDTA (Means *et al.*, 1980).

10.2.2. Stabilité chimique des complexes

Lors de l'utilisation d'un complexe donné, il faut être attentif à sa stabilité thermique, biologique... mais également à la présence des autres ions dans le milieu étudié. En effet, l'EDTA peut libérer un ion métallique pour en complexer un autre dont la constante de stabilité métal-EDTA est plus élevée. Ces ions peuvent être contenus dans la solution tracée ou dissous depuis la roche encaissante. Ces dissociations possibles des complexes utilisés peuvent entraîner des pertes importantes de traceurs.

Pour être sûr qu'un ion métallique reste complexé durant toute une opération de traçage, Chrysikopoulos et Kruger (1987) proposent d'employer des concentrations en EDTA supérieures à celle du métal bien que la complexation se fasse dans un rapport 1:1.

Les échanges entre les complexes Fe (III)-EDTA et les complexes des autres métaux ont été observés en laboratoire mais les cinétiques d'échange semblent lentes (Sigg *et al.*, 1994).

10.2.3. Répulsion, adsorption des complexes

D'après les résultats qu'il a obtenu en milieu granitique, Chupeau (1991) pense que les complexes terres rares-EDTA qu'il a utilisé diffusent moins vers la matrice que les ions iodures qu'il a injectés simultanément, parce que les complexes sont plus gros que les ions iodures.

Plusieurs travaux portent sur l'adsorption de ces composés. Les complexes métaux-EDTA sont des formes anioniques, ainsi ils doivent d'autant plus s'adsorber que le pH est faible.

Lors d'une expérience de multitraçage dans le granite de Stripa, Birgersson *et al.* (1993) ont injecté 6 métaux complexés au DTPA : Tb, Re, Gd, Py, Ho et Eu. Ils ont alors pu comparer leur restitution à celle de traceurs fluorescents. Il s'avère qu'à l'arrivée, les traceurs fluorescents présentent des concentrations plus faibles que les chélates. Les deux types de composés ayant des poids moléculaires voisins, ils doivent avoir des valeurs de diffusivité effectives à peu près identiques. Ainsi, les auteurs interprètent la différence observée par une adsorption plus importante des traceurs fluorescents que des chélates.

L'adsorption des complexes métaux de transition-EDTA a été observée (Sigg *et al.* 1994 ; Szecsody *et al.*, 1994), elle diminue bien lorsque le pH augmente. L'adsorption des complexes de métaux trivalents est moins importante que celle des complexes de métaux bivalents. Szecsody *et al.* (1994) ont étudié l'adsorption du complexe Co (II)-EDTA sur des hydroxydes de fer. Ils montrent que cette adsorption augmente la solubilité apparente de la phase solide ; elle entraîne la libération en solution d'ions Co^{2+} libres et le complexe Fe (III)-EDTA. Ces composés libérés s'adsorbent à la surface des hydroxydes de fer, entrent donc en compétition avec les complexes Co-EDTA adsorbés et affectent ainsi la vitesse de dissolution de la phase solide. La vitesse de dissolution et l'évolution temporelle de la spéciation des métaux dépend de plusieurs paramètres dont le pH, la concentration en EDTA et le rapport Fe/EDTA. Cette étude montre donc qu'en présence d'hydroxydes de fer, selon le pH du milieu le cobalt ne restera pas sous forme de complexe EDTA. Ce ne sera donc un bon traceur. Des résultats similaires peuvent être attendus pour d'autres métaux.

Ainsi l'utilisation de ces produits semble assez délicate, néanmoins ils feraient partis des composés à faible diffusivité certains présenteraient même une faible tendance à s'adsorber au moins dans certains milieux. Avant une utilisation importante de ces produits, de nombreux travaux de recherche doivent être menés, notamment pour comprendre les compétitions entre métaux.

11. LES TRACEURS BIOLOGIQUES

Des essais de traçage ont été effectués en utilisant des organismes biologiques. Les traceurs les plus importants sont les spores et les bactéries. Les essais de traçage avec les bactéries sont envisagés pour évaluer les risques de contamination d'un aquifère par des organismes pathogènes, ainsi que pour suivre ou mettre en place des opérations de dépollution d'aquifère par des techniques utilisant des bactéries. Cependant, des essais ont aussi été effectués pour utiliser ces organismes en tant que traceurs conservatifs. Dans les milieux où tous les traceurs conventionnels sont retardés par la diffusion dans la matrice rocheuse, ce type de traceurs peut en effet être très utile pour étudier les caractéristiques du milieu étudié.

Les bactériophages présentent des propriétés particulières, intéressantes pour des essais de traçage :

- leur taille est en effet suffisamment large pour qu'ils soient exclus de la matrice dans de nombreux cas ;
- ils sont en général suffisamment hydrophobes pour ne pas adhérer à la surface des minéraux. Plus le bactériophage est hydrophile, plus il sera retardé sauf si la fraction de carbone organique est importante ;
- la limite de détection se situe en général autour de 0.1 pfu/ml alors qu'ils peuvent être concentrés jusqu'à 10^{13} pfu/ml. Ceci permet de retrouver le traceur après des dilutions de plusieurs ordres de grandeurs.

Par contre, des problèmes peuvent se poser à cause l'inactivation ou de la décroissance. Cette inactivation augmente généralement avec la température. Par exemple, pour la plupart des organismes, elle n'est plus négligeable au-dessus de 10 à 12°C. La décroissance quant à elle à ses atouts et ses inconvénients : le traceur finit toujours par disparaître complètement du milieu, ce qui évite toute augmentation du bruit de fond. Par contre, le taux de décroissance doit être connu afin d'évaluer correctement les quantités de bactériophages à injecter.

Des expériences réalisées en laboratoire pour étudier les propriétés des bactériophages montrent que leur comportement est assez complexe (Rossi, 1992). La vitesse de décroissance dépend non seulement de la température mais aussi de la composition chimique du fluide et de son pH. La composition de la phase solide semble aussi jouer un rôle. Ainsi, lorsque les bactériophages sont adsorbés sur des particules d'argile, le taux de décroissance est amoindri.

Il semblerait que les bactériophages puissent être utilisés pour des tests assez longs. En effet, au cours d'expériences dans la craie, Spliten et Wheeler (1989) retrouvent des bactériophages à 1 km du point d'injection, 6 mois après l'injection.

McKay *et al.* (1993) présentent des résultats obtenus au cours d'une opération à courte distance dans un milieu de dépôts glaciaires très riches en argiles (25-45 %) qui est fracturé. Ils ont utilisé deux types de bactériophages et effectué une comparaison avec les bromures. Ils constatent un contraste entre la vitesse de transport des bromures (0,001 à 0,007 m/jour selon le chemin suivi) et celles des phages (2 à plus de 5m/jour). Ce contraste est attribué à la diffusion des bromures vers les eaux interstitielles de la matrice. Malgré une restitution rapide des bactériophages, il faut noter qu'elle est loin d'être complète : une grosse partie est perdue par inactivation et adhérence sur les minéraux.

Des essais dans un aquifère sableux avec deux bactériophages (Bales *et al.*, 1989) montrent aussi une restitution plus rapide des bactériophages que des bromures. Cependant, dans ce cas, il ne semble pas y avoir de perte par inactivation et/ou adsorption, et les auteurs concluent à des traceurs conservatifs.

Des essais effectués dans un aquifère sableux par Harvey *et al.* (1993) montrent trois résultats différents : dans un cas, les bromures et les bactéries sont restitués en même temps, dans un second cas les bactéries sont plus rapides et dans le dernier cas elles sont plus lentes que les bromures. En comparant ces résultats à des tests effectués sur colonnes, les auteurs attribuent ces variations de comportement à des hétérogénéités physiques dans le réservoir (notamment à la taille des particules).

Parmi les bactériophages qui ont été utilisés ou étudiés en laboratoire, on peut citer :

- MS-2 Escherichia Coli (Bales *et al.*, 1989 ; Skilton et Wheeler, 1989 ; McKay *et al.*, 1993) ;
- PRD-1, (McKay *et al.*, 1993) ;
- PH7a et PH6a, un virus du bacille Subtilis (Rossi, 1992) ;
- VH5a, virus de Vibrio Harveyi qui est une bactérie marine (Rossi, 1992) ;
- BS3a, une bactérie thermophile (Rossi, 1992) ;
- Serratia Marcescens, Enterobacter Clocae (Skilton et Wheeler, 1989).

L'utilisation d'organismes macroscopiques est aussi proposée. Ce type de traçage doit permettre d'étudier les possibilités de colonisation par des organismes qui peuvent influencer sur le milieu aquifère. Ainsi, Bruyère *et al.* (1993) ont effectué un test en utilisant plusieurs organismes vivants ou inertes et du NaCl. Pour ne pas contaminer le milieu étudié par l'introduction de nouvelles espèces, ils ont utilisé des gammares prélevés dans le milieu étudié et des artémies qui ne peuvent vivre longtemps dans les conditions de faible salinité de l'aquifère testé. Au cours de ce test, ils ont récupéré de très faibles quantités de gammares. Par contre, les artémies présenteraient la même dynamique de restitution que les chlorures.

12. LES MICROSPHERES

Des essais de traçage en utilisant des microsphères ont été effectués dans l'aquifère sableux de Cape Cod et sur colonnes en utilisant le même matériel (Harvey *et al.*, 1989, 1993). Le premier objectif de cette étude était de déterminer si le transport de microsphères pouvait être représentatif du transport bactérien. Cependant, on pourrait aussi envisager d'utiliser des microsphères comme traceur conservatif. Pour ces essais, les auteurs ont donc utilisé plusieurs tailles (0.2 à quelques microns) et plusieurs compositions de microsphères (carboxylées, en latex neutre ou en polyacroléine). Ils ont alors comparé leur restitution à celle de bactéries. Les microsphères ont été imprégnées d'un produit fluorescent avant leur injection en vue de leur dosage.

Au cours des essais sur site, ils ont généralement constaté un pourcentage de restitution des microsphères plus faible que celui des bactéries. De même, l'allure des courbes de restitution était différente dans les deux cas. Ainsi le transport des bactéries ne peut être représenté par celui de microsphères de même taille, puisque des interactions semblent exister entre la matière solide de l'aquifère et les microsphères. Les auteurs ont alors remarqué une influence de la taille des microsphères sur leur transport (fig. 13). Elles seraient d'autant plus immobilisées que leur taille est faible, ce qui est en accord avec la théorie de filtration des colloïdes. Pour éviter tout retard, il serait alors préférable d'utiliser des microsphères de quelques microns. La composition des microsphères jouerait également un rôle (fig. 14), le problème est d'ailleurs compliqué puisqu'elles peuvent interagir à la fois avec le carbone organique dissous et la matière particulaire. Leur immobilisation pourrait également dépendre de la chimie du fluide.

Au cours de certains essais en colonnes, des résultats inverses ont été observés : les microsphères les plus petites ont été les plus rapides. Il semblerait que la façon dont est préparée la colonne joue un rôle primordial. Il y aurait une influence de la taille du matériel solide employé sur le transport des microsphères.

L'utilisation de microsphères comme traceurs semblent donc poser de nombreuses questions en milieu poreux. Il serait intéressant d'avoir des résultats quantitatifs en milieu fracturé ou fissuré.

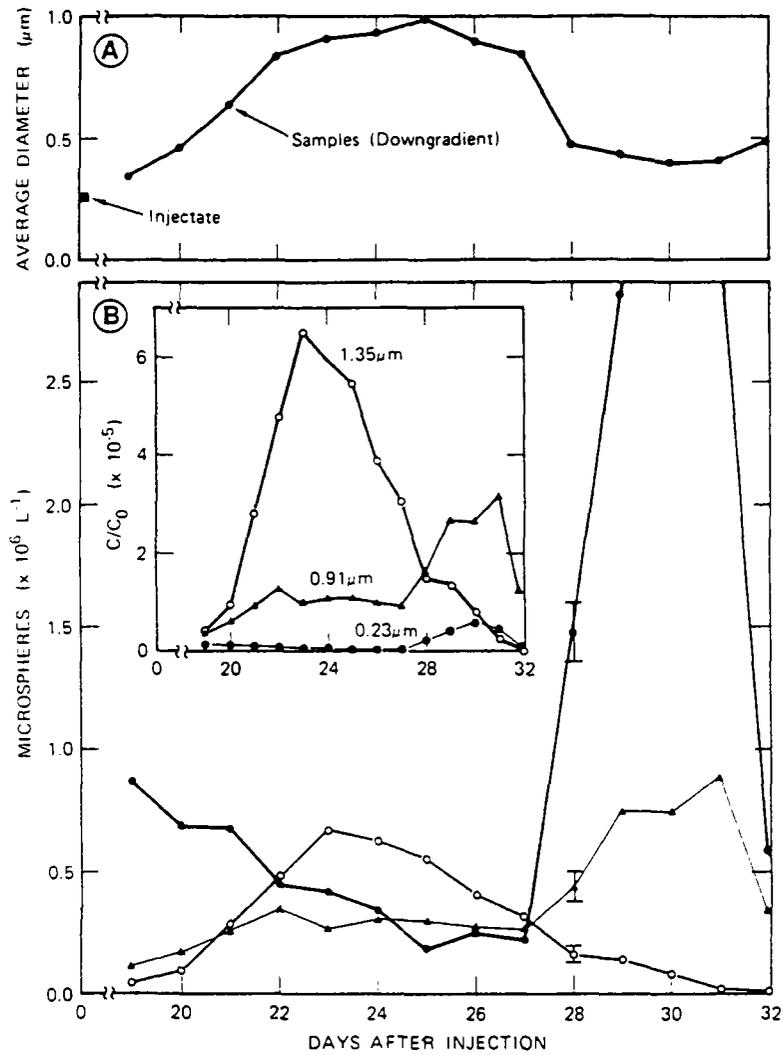


Fig. 13 - Diamètre moyen des microsphères (A) et concentrations (B) des microsphères carboxylés de 0.23 - 0.91 et 1.35 μm au cours d'un test de traçage en gradient naturel à Cape Cod (d'après Harvey *et al.*, 1989).

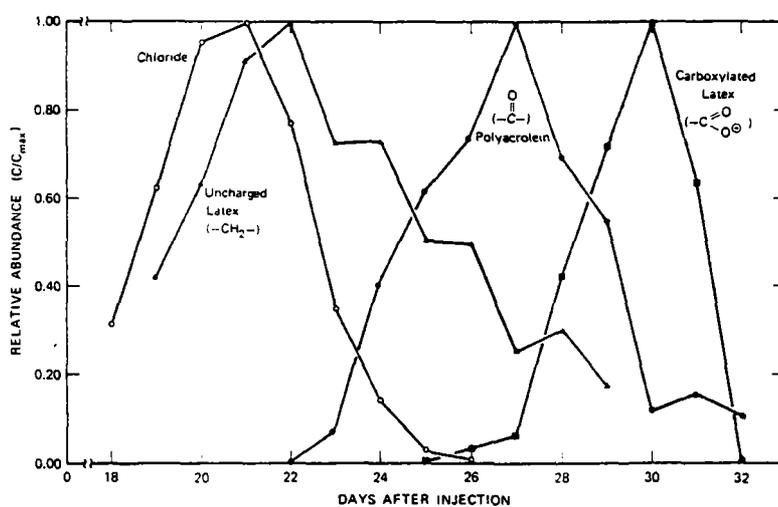


Fig. 14 - Concentration de microsphères de diverses compositions au cours d'un test de traçage en gradient naturel à Cape Cod (d'après Harvey *et al.*, 1989).



13. LES COMPOSES ORGANIQUES MARQUES ISOTOPIQUEMENT

Beaucoup de polluants organiques peuvent être synthétisés à partir de ^{13}C ou de deutérium. Un test de traçage avec de tels composés doit permettre d'étudier le comportement des polluants dans des zones qui sont déjà polluées, sans augmenter la pollution puisque l'apport de composés deutérés ou enrichis en ^{13}C peut être très faible par rapport aux teneurs totales du polluant. Cette technique est tout de même très peu utilisée, il faut noter qu'elle nécessite pour de nombreux laboratoires de la mise au point analytique et un équipement adapté.

Un test a toutefois été effectué en Australie pour étudier la dégradation in-situ de polluants (Thierrin *et al.*, 1992). Quatre composés deutérés (benzène, toluène, p-xylène et naphtalène) ont été injectés avec des bromures. Des pertes des composés ont été observées par rapport aux bromures. Les raisons sont la dispersion, la sorption et la dégradation.

On note également l'utilisation avec succès d'ions acétate marqués au deutérium (CD_3COOH) pour étudier des processus microbiens en milieu lacustre (Hordijk *et al.*, 1994).

D'autres études ont été effectuées en marquant les molécules avec du ^{14}C . Dans ce cas l'analyse des composés est plus aisée que lors de l'utilisation du ^{13}C . Cependant, le principe du traçage reste le même et les deux exemples suivants sont cités parce que les résultats d'utilisation du ^{14}C peuvent être extrapolés au ^{13}C .

MacIntyre *et al.* (1993) ont étudié à partir de données de terrains les vitesses de dégradations des 4 composés suivants : benzène, p-xylène, naphtalène et o-dichlorobenzène. Parmi ces 4 composés, le p-xylène était marqué au ^{14}C . Leur étude montre que l'emploi des isotopes permet de détecter les produits de dégradation, ainsi il est possible de distinguer la dégradation du soluté des autres processus qu'il peut subir tels que la sorption ou l'évaporation.

Le marquage au ^{14}C de matière organique naturelle, avant sa réinjection dans l'environnement où son mode de transport doit être étudié, est une méthode qui a été appliquée avec succès sur des eaux de surface (Cushing *et al.*, 1993) et devrait pouvoir être appliquée aux eaux souterraines.



14. LA MATIERE ORGANIQUE

Les polluants peuvent être associés à de la matière organique, ainsi étudier le processus de transport de la matière organique dans un aquifère revient à tracer au moins en partie de transfert des polluants. McCarthy *et al.* (1993) ont injecté de la matière organique naturelle dans un aquifère sableux. Ils ont observé une mobilité considérable qui dépend de la nature des composants présents dans l'ensemble que forme la matière organique. Les composants les plus petits et les plus hydrophiles sont plus mobiles que les plus gros et plus hydrophobes.



15. ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT DES TRACEURS

15.1. EXPERIMENTATIONS EN LABORATOIRE

L'étude du comportement des traceurs passent souvent par des études de laboratoire. Les principales techniques développées sont alors les expériences en batch et les expériences en colonnes. Il n'est pas question d'effectuer ici une description des conditions opératoires, ni une synthèse des résultats obtenus dans des expérimentations de laboratoire avec des traceurs chimiques. Nous rappelons seulement que ces expériences sont utiles pour évaluer les potentialités d'un produit à être un traceur performant ou non. Les données obtenues avec des essais de laboratoire concernent principalement les paramètres suivants :

- la stabilité chimique, biologique ou thermique du produit ;
- les capacités d'adsorption du produit à la surface de phases solides.

Néanmoins, des expériences peuvent également mettre en évidence des phénomènes comme la répulsion anionique ou la diffusion du traceur. Ce dernier processus a par exemple été mis en évidence par Wood *et al.* (1990) lors d'expériences en batch avec du lithium et du sodium radioactif. Après interaction, les surfaces solides ont été abrasées en plusieurs étapes pour suivre le profil de radioactivité dans les minéraux. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la diffusion du sodium dans des minéraux tels que le feldspath potassique et le quartz. Au cours d'une expérience qui a duré 28 jours, ils ont observé une décroissance régulière de la concentration de lithium en solution. Cette lente décroissance est interprétée par la diffusion du lithium dans les phases minérales puisque une réaction d'échange ne mettrait que 2 heures pour que la concentration atteigne une valeur stationnaire.

Les réactions d'adsorption sont généralement étudiées par des expériences en batch en établissant des isothermes d'adsorption. Cependant, elles peuvent également être étudiées par des expériences sur colonnes. Les différences entre les paramètres déterminés par ces deux types d'expériences ont tendance à croître lorsque les variables expérimentales (rapport liquide/solide, surface spécifique, densité, porosité effective, temps de résidence...) ne sont pas les mêmes. Pavlik *et al.* (1992) montrent que les deux paramètres déterminants sont la porosité et la densité. Ainsi, à partir d'un coefficient de partage K_d mesuré lors d'une expérience en batch, il faut recalculer ces deux paramètres dans les conditions expérimentales et non pas utiliser les valeurs propres du matériel solide pour calculer un coefficient de retard. Bürgissen *et al.* (1992) montrent également que l'on peut remonter à une isotherme d'adsorption à partir d'une expérience en colonne. En effet, la forme de la courbe de restitution indique si l'isotherme est concave, convexe ou linéaire :

- si elle est linéaire, la forme de la courbe de restitution est identique à celle d'un traceur conservatif, elle est simplement retardée ;

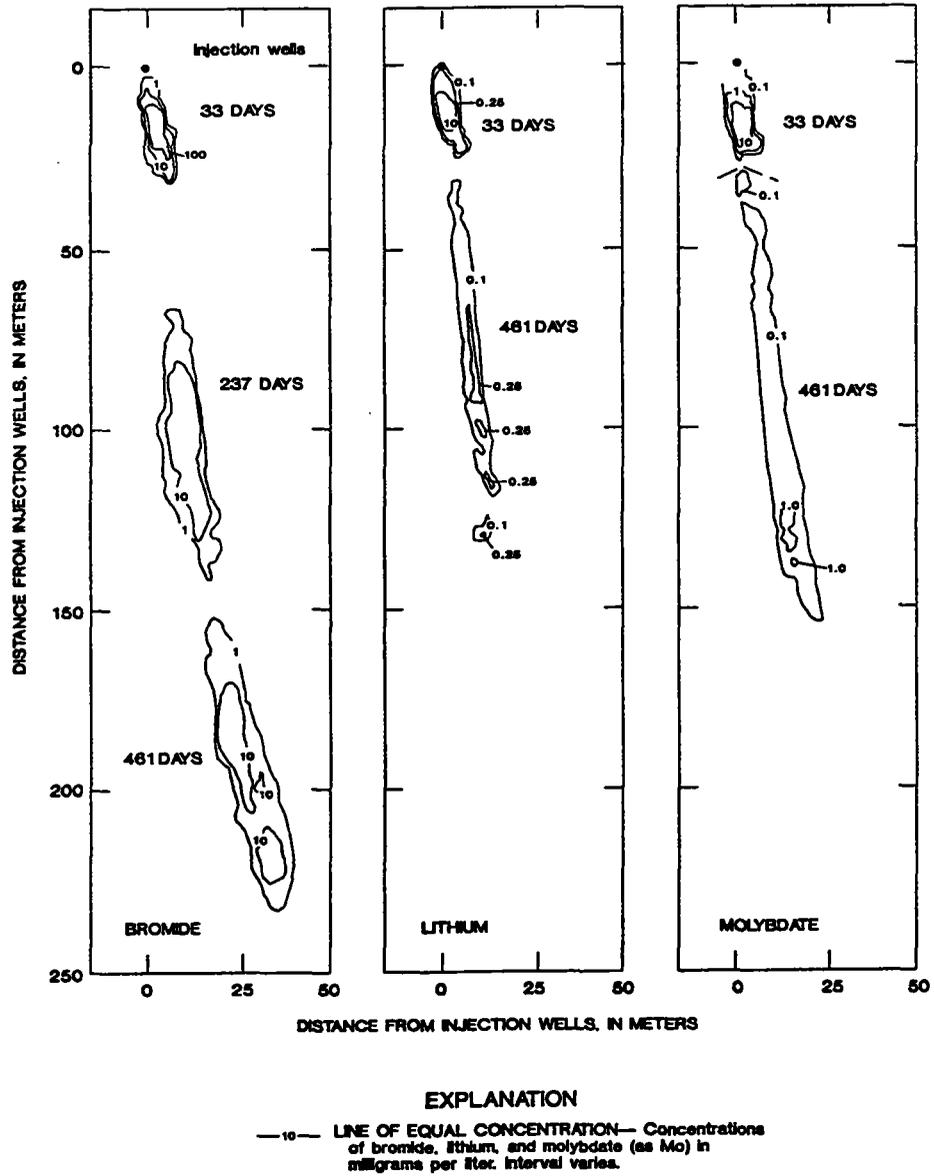


Fig. 15 - Expérience de traçage à Cape Cod : distribution des concentrations en Br : 33, 237 et 461 jours après injection (d'après Leblanc *et al.*, 1991).

- si elle est convexe, la rétention du produit augmente au cours de la désorption (la rétention augmente lorsque la concentration de l'espèce en solution diminue), ainsi la courbe de restitution montre un front de désorption diffus, enfin ;
- si elle est concave, la rétention croît au cours de la sorption (la rétention augmente lorsque la concentration augmente), ainsi la courbe de restitution présente un front de sorption diffus.

Il apparaît donc que les expériences en batch et en colonne peuvent toutes les deux être utilisées pour déterminer les capacités d'adsorption d'un traceur. Toutefois, on peut rappeler que les expériences en colonnes présentent les avantages suivants :

- elles peuvent être automatisées (avec en plus une analyse automatique) ;
- le rapport solide/solution est généralement plus près de celui du milieu naturel ;
- elles sont plus pratiques si les conditions opératoires doivent être modifiées au cours de l'expérience (variations de force ionique, incorporation d'additif...).

Par contre, avec les expériences sur colonne, les problèmes de cinétique sont assez longs à traiter puisqu'il faut réaliser des essais à plusieurs débits.

Il faut également noter que le comportement d'un traceur observé au laboratoire est souvent difficile à extrapoler directement aux conditions naturelles, parce que le milieu naturel est beaucoup plus hétérogène que l'échantillon de laboratoire.

15.2. EXPERIMENTATIONS SUR SITE

15.2.1. Expériences en milieu poreux

Le test de traçage est un outil largement utilisé pour étudier un aquifère et certains tests ont permis d'étudier le comportement de traceurs. Néanmoins compte-tenu du grand nombre de tests réalisés, il n'est donc pas question d'effectuer une étude bibliographique des tests de traçage. Cependant, on trouve dans la littérature des tests à grande échelle réalisés pour étudier précisément les mécanismes de transport des solutés, les résultats obtenus doivent alors permettre de tester les modèles mathématiques de transport. Les mises en oeuvre de ces tests sont assez spectaculaires et méritent d'être mentionnées ici.

Le transport et la dispersion de solutés inertes (Br) et réactifs (Li et Mo) ont été étudiés au cours d'une expérience à grande échelle dans un aquifère de sable et de graviers à Cape Cod dans le Massachusetts par LeBlanc *et al.* (1991). L'expérience en gradient naturel a duré 3 ans. Le site (12 à 22 m de large et 282 m de long) est équipé 656 échantillonneurs, permettant chacun des prélèvements à 15 profondeurs différents. Ceci représente 9840 points de prélèvement sur le site qui peut alors être étudié en trois dimensions. Un échantillonnage en chaque point nécessite alors la présence sur site d'une équipe de 5 personnes pendant plus de 2 jours. Pour cette étude, 30 000 analyses de Br, 33 000 de Li et 38 000 de Mo ont été réalisées. La répartition des différentes solutés en fonction du temps est illustrée par la figure 15.

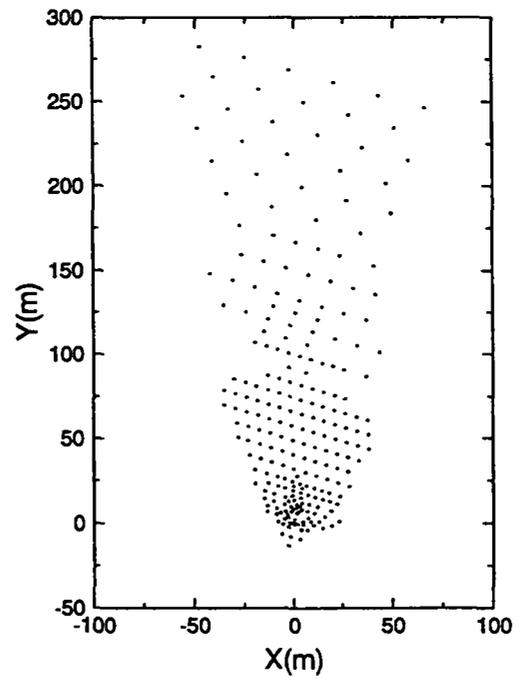


Fig. 16 - Expérience de traçage à Columbus Air Force base site : réseau d'échantillonnage (d'après Boggs *et al.*, 1992).

D'autres travaux à plus petite échelle ont également été effectués sur ce site. On peut citer par exemple l'étude du transport de bactéries et de microsphères (Harvey *et al.*, 1989, 1993), ou du potassium et des ions ammonium (Ceazan *et al.*, 1989).

L'étude à grande échelle de la dispersion dans un aquifère hétérogène a également été entreprise sur un site près de Columbus Air Force Base au Nord Est de l'état du Mississippi (Boggs *et al.*, 1992). Il s'agit d'un aquifère de dépôts alluvionnaires contenant des graviers et du sable. Les traceurs utilisés sont les bromures et des acides benzoïques (PFBA, TFBA et o-DFBA). L'injection a été effectuée simultanément depuis 5 puits et a duré plus de 48 heures. L'étude a été poursuivie sur 20 mois. La zone étudiée a près de 300 m de long et 150 m de large (fig. 16), elle est équipée de 258 échantillonneurs à plusieurs niveaux offrant 6000 points de prélèvement en 3 dimensions. Les échantillonneurs ont été installés sur site au fur et à mesure de l'avancement du pulse de traceurs. Les figures 17 et 18 montrent la répartition latérale et verticale des bromures après 49, 270 et 503 jours d'expérience.

Des expériences similaires ont également été menées au Danemark, dans un aquifère sableux. Sur une zone de 200 m de long sur 40 m de large, Jensen *et al.* (1993) ont étudié la dispersion de traceurs et la dispersivité de l'aquifère par injection de chlorures et de tritium. Ils disposaient alors de 100 échantillonneurs permettant des prélèvements à multiples profondeurs (fig. 19) Des cartes de distribution du tritium à différentes époques ont pu être établies (fig. 20). Le transport de sodium, de potassium (principaux composés de beaucoup de lixiviat de déchets) et de chlorures a été étudié par Bjerg et Christensen (1993) au cours d'un essai qui a duré 2 ans et demi sur une zone de 100 m de long en utilisant 336 points de prélèvements.

Des expériences à grande échelle similaires aux précédentes ont également été menées dans deux aquifères relativement homogènes à Borden site (Freyberg, 1986 ; Sudicky, 1986) et à Twin Lakes site (Killey et Moltyaner, 1988 ; Moltyaner et Killey, 1988a, b).

15.2.2. Expériences en milieu fracturé

Des expériences de grandes échelles ont également été utilisées dans des milieux fracturés pour étudier les processus de transports dans un tel milieu.

Abelin *et al.* (1991), et Birgersson *et al.* (1993) décrivent des travaux effectués dans une galerie souterraine de Stripa (Suède), qui est un site de granite où on s'intéresse plus particulièrement au comportement des radioéléments. Les expériences de traçage ont alors été réalisées à plus de 350 mètres de profondeur. Les traceurs ont été injectés à partir de forages verticaux réalisés dans le plafond de la galerie souterraine. L'injection s'est faite entre packers en bentonite et a duré plusieurs mois. La restitution des traceurs a alors été suivie par échantillonnage des fluides récupérés au moyen de feuilles plastiques d'environ 2 m² de superficie posées sur les murs et le plafond de la galerie. Dans l'expérience de Abelin *et al.* (1991), les prélèvements ont été réalisés pendant deux ans à partir de près de 380 feuilles plastiques (fig. 21). Environ 150 feuilles ont été utilisées pour l'expérience de Birgersson *et al.* (1993). Les essais ont été réalisés avec des traceurs fluorescents, des anions inorganiques et des métaux complexés à l'EDTA. Arrivée de traceurs dans la galerie souterraine lors de l'expérience de Abelin *et al.* (1991) est illustrée sur la figure 22.

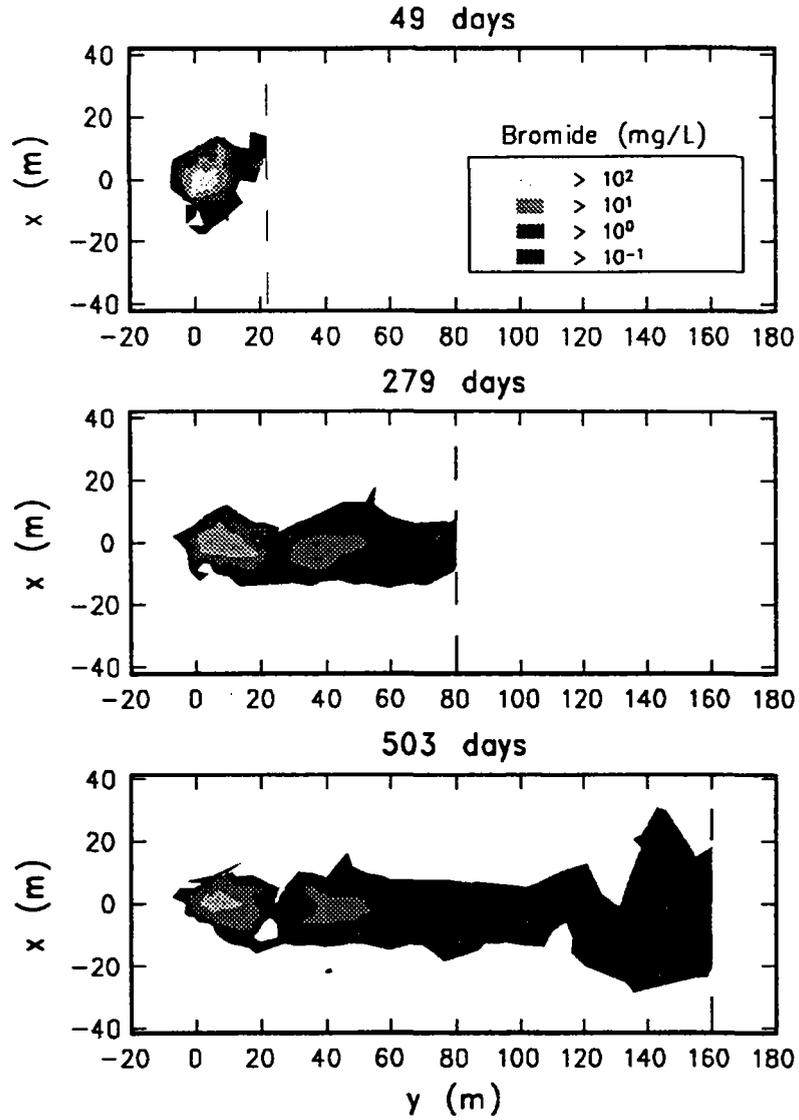


Fig. 17 - Expérience de traçage à Columbus Air Force base site. Répartition latérale des bromures en fonction de l'avancement du pulse à 3 dates différentes après l'injection des traceurs (d'après Boggs *et al.*, 1992).

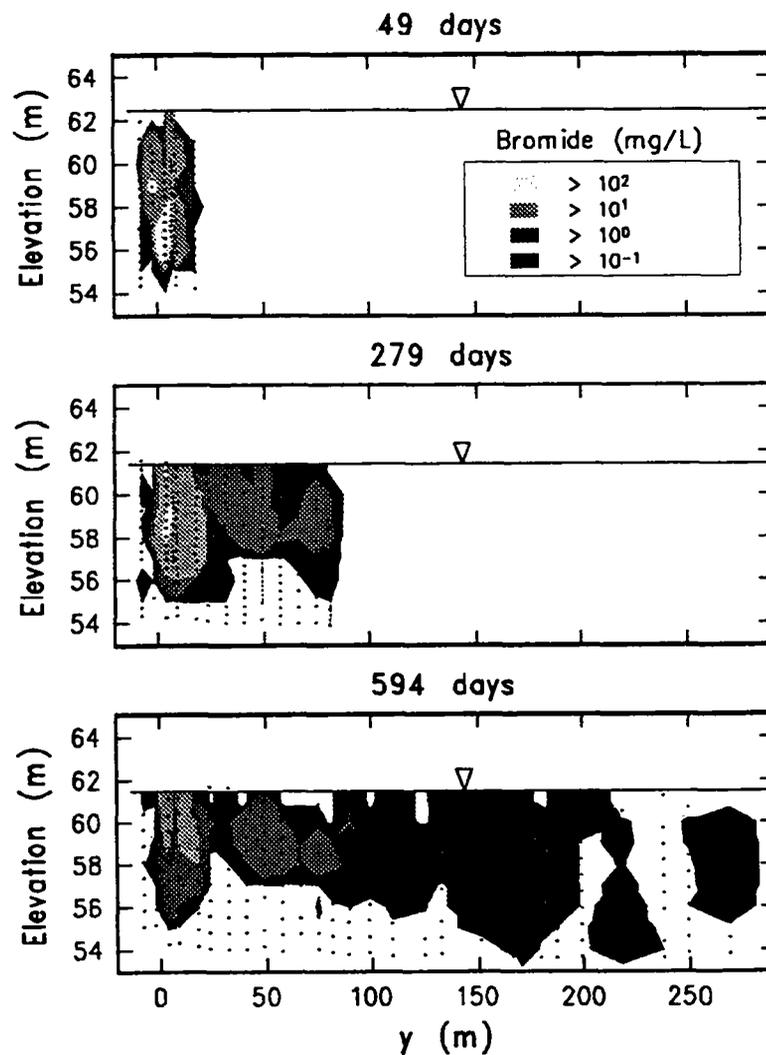


Fig. 18 - Expérience de traçage à Columbus Air Force base site. Répartition verticale des bromures le long l'axe longitudinal à 3 dates différentes après l'injection des traceurs (d'après Boggs *et al.*, 1992).

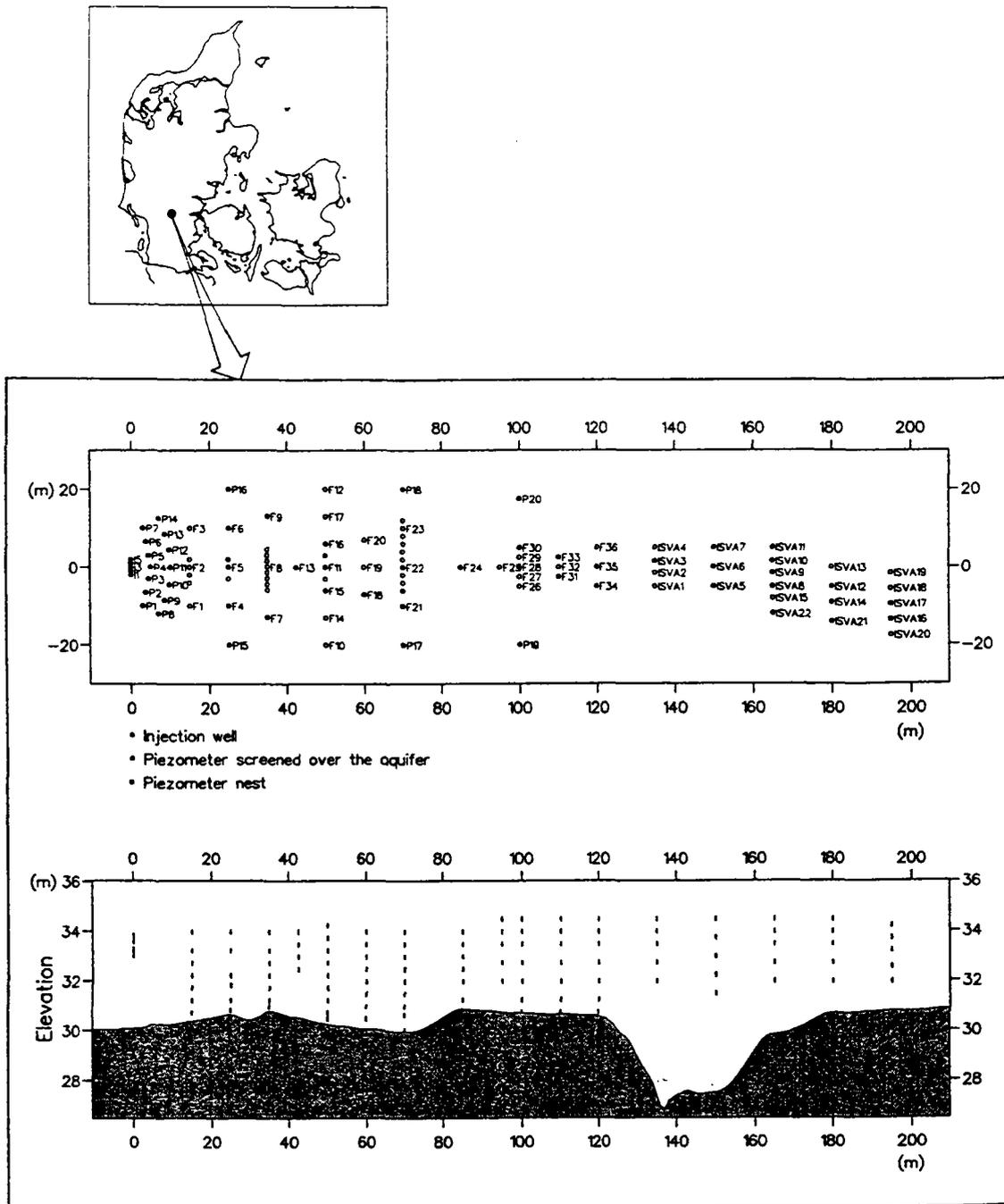


Fig. 19 - Expérience de traçage à l'ouest du Danemark : Localisation latérale et verticale de chaque point d'échantillonnage (d'après Jensen *et al.*, 1993).

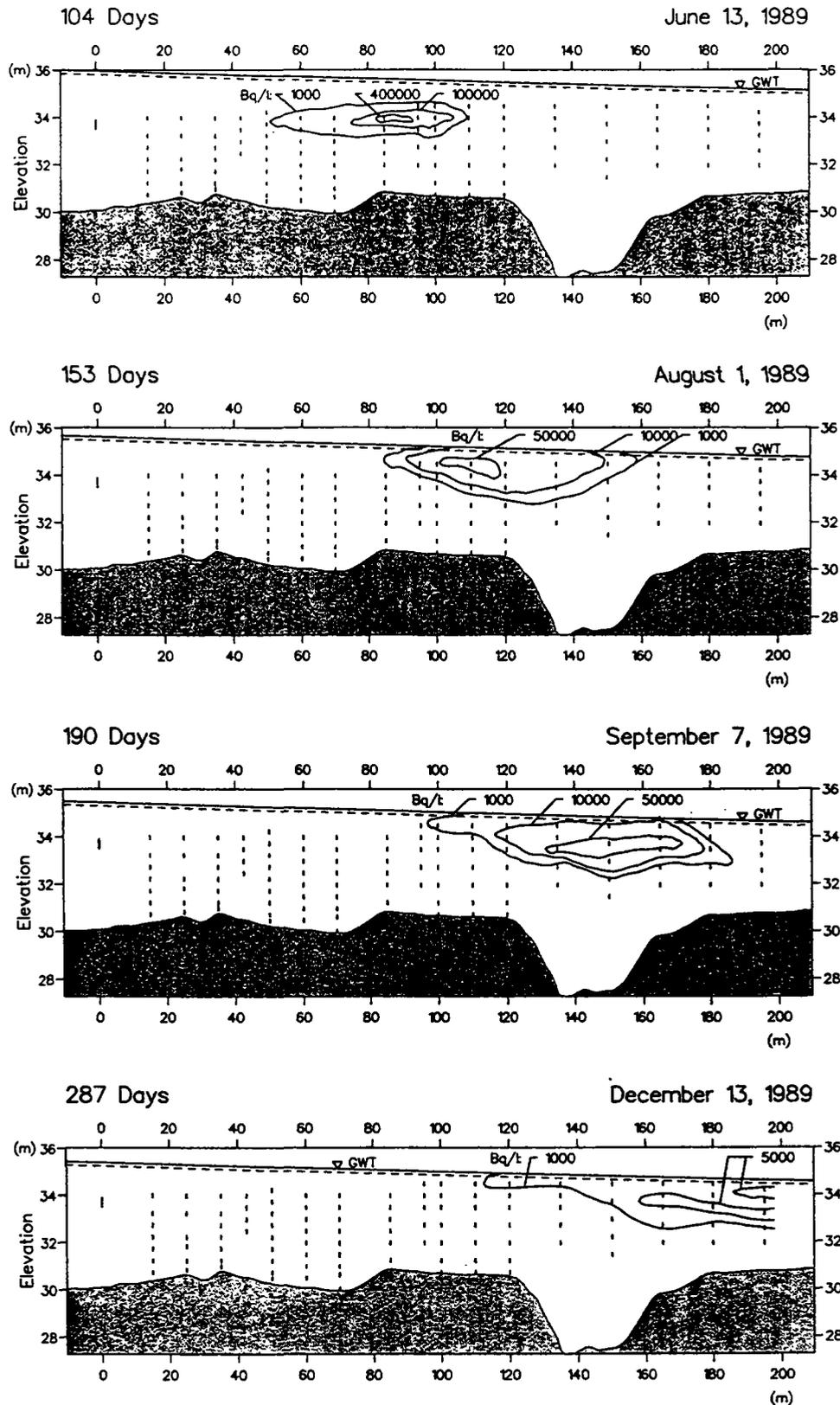


Fig. 20 - Expérience de traçage à l'ouest du Danemark : Distribution verticale du tritium le long de l'axe longitudinal à 4 dates différentes après l'injection (d'après Jensen *et al.*, 1993).

- Approx. 375 plastic sheets
- Each sheet with an area of 2 m²
- 9 different conservative tracers
- Migration distances 10 to 56 m

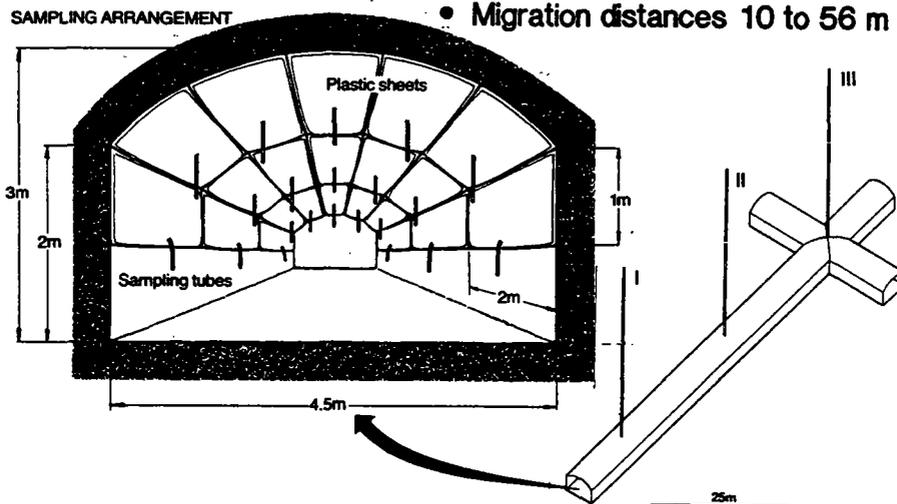


Fig. 21 - Expérience de traçage dans le granite : Dimensions du site. Les traceurs ont été injectés dans les 3 forages notés I, II, et III (d'après Abelin *et al.*, 1991).

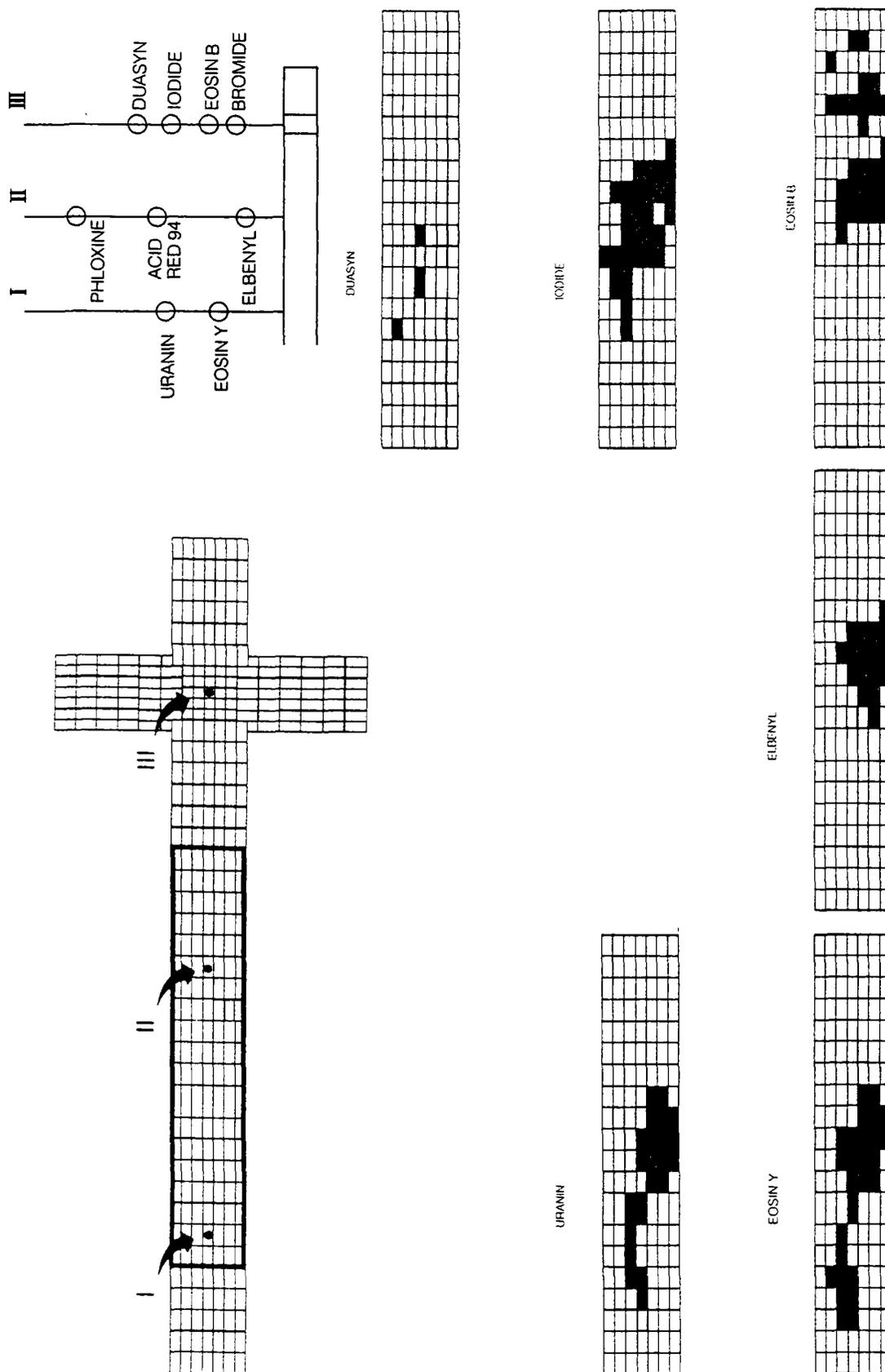


Fig. 22 - Expérience de traçage dans le granite : Cartographie de la présence des traceurs. La position d'injection de chacun des traceurs est indiquée en haut à droite (d'après Abelin *et al.*, 1991).

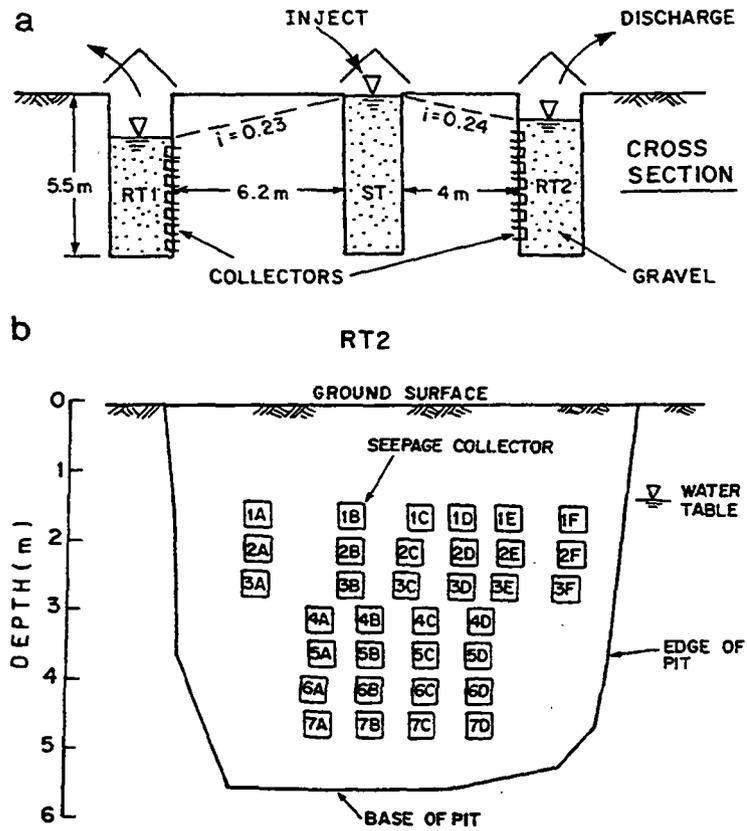
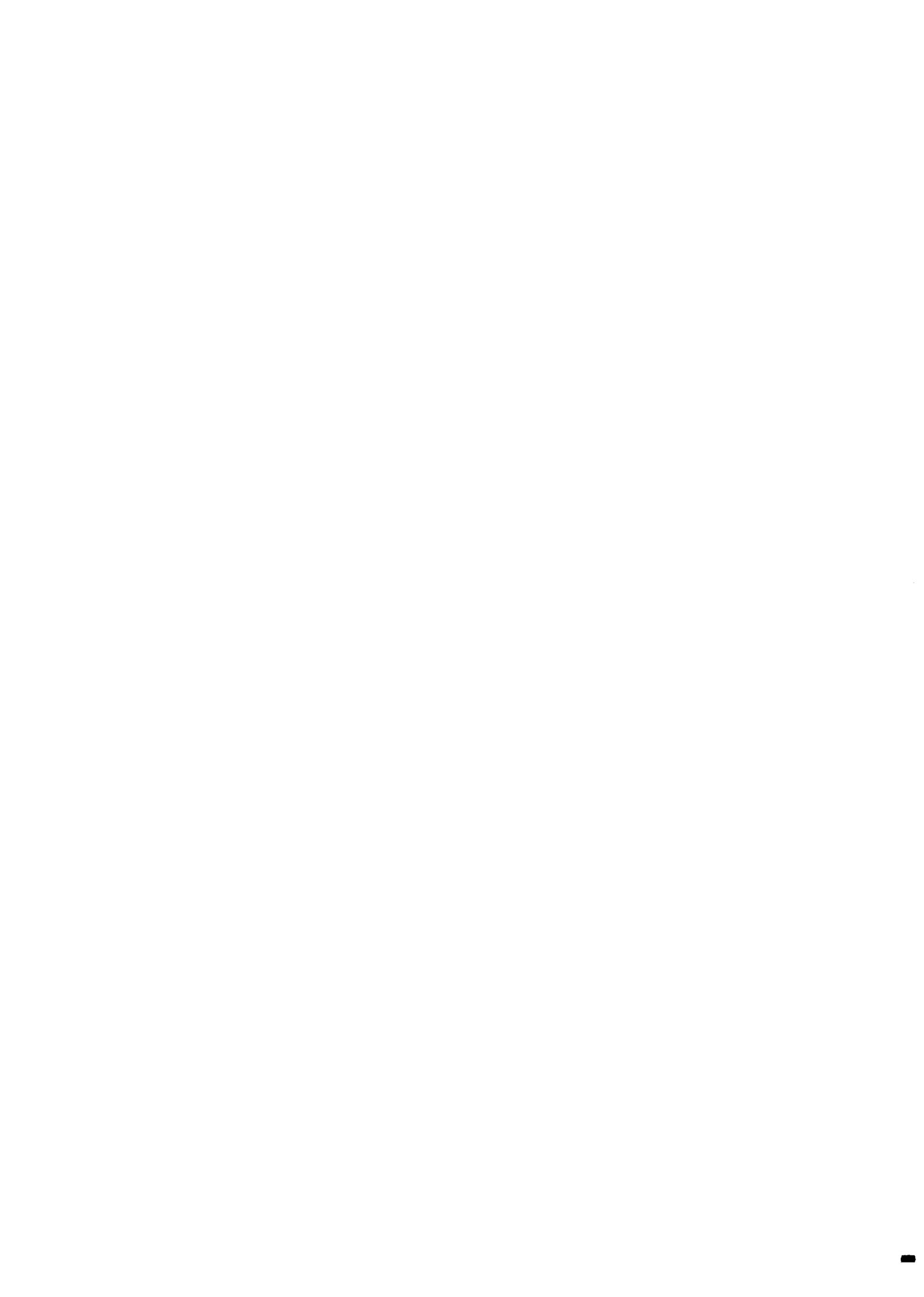


Fig. 23 - Expérience de traçage en milieu fracturé argileux : Dispositif expérimental (d'après McKay *et al.*, 1993).

McKay *et al.* (1993a, b) décrivent des essais réalisés près de Sarnia dans l'Ontario, sur un site de dépôts glaciaires riches en argiles dont les 6 premiers mètres sont altérés et fracturés. Le dispositif expérimental (fig. 23) consiste en 3 tranchées d'environ 7 m de long, 5,5 m de profondeur et 1,8 m de large, remplies avec du gravier. La solution de traceurs est injectée dans la tranchée centrale et recueillie dans les deux tranchées adjacentes situées à 6,2 m et 4 m de la tranchée centrale. Le gradient hydraulique entre les tranchées est maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience par ajout d'eau dans la tranchée centrale et pompage dans les deux autres. Des piézomètres et des collecteurs ont été installés dans les murs des deux tranchées adjacentes pour échantillonner les fluides. Cette installation représente 70 points de prélèvement. L'expérience a duré 2 ans, elle a permis d'étudier le transport dans un tel milieu des bromures, de bactériophages et d'isotopes de l'eau, et les rôles respectifs des fractures et de la matrice dans les processus de transport.



CONCLUSION

Ce rapport montre que de nombreux produits ont été utilisés comme traceur artificiel ou sont susceptibles de l'être. Il apparaît aussi clairement que le besoin de traceurs toujours plus performants se fait sentir.

De nombreux travaux sont encore menés sur la recherche de traceurs conservatifs. Ils montrent que l'on a besoin de disposer d'une batterie assez importante de cette classe de traceurs. Les raisons de ce besoin sont variées, certaines sont rappelées ici de façon non exhaustive :

- Dans un test de traçage, il est généralement utile (voire nécessaire) d'employer un traceur conservatif, même si des traceurs réactifs sont principalement concernés par le test ;
- on a très souvent besoin d'effectuer des tests de multitraçage (aquifère hétérogène, étude d'un réseau de fissures ou de fractures), dans ce cas le nombre de traceurs employés peut devenir très important ;
- certains traceurs ne peuvent pas être utilisés dans un milieu particulier, notamment si leur concentration dans le fluide naturel est élevée. Dans ce cas, il faut avoir des produits de remplacement ;
- un traceur peut-être conservatif sous certaines conditions d'utilisation et ne plus l'être sous d'autres conditions.

Actuellement, le traceur conservatif le plus performant est le bromure. Des composés fluorescents peuvent également dans certains milieux se comporter comme des traceurs conservatifs, des travaux de recherche sont menés dans diverses directions :

- la mise au point de nouveaux traceurs fluorescents ;
- on assiste également au développement des anions organiques.

Les dérivés fluorés des acides benzoïques donnent des résultats tout à fait prometteurs, mais une ombre subsiste sur une partie importante de leur comportement : leur toxicité reste méconnue. L'étude bibliographique entreprise ici laisse entrevoir d'autres perspectives :

- les utilisations des isotopes stables de l'eau sont peu nombreuses, mais elles ont donné des résultats tout à fait encourageants ;
- l'utilisation de particules colorées avec un composé fluorescent a également donné des résultats intéressants. On pourrait envisager une utilisation avec dosage par compteur de particules ;
- nous avons constaté que l'emploi intensif de traceurs fluorescents pose le problème de la rémanence dans les aquifères. Il serait intéressant de pouvoir utiliser un produit qui soit stable pendant la durée d'un test de traçage mais qui ait une cinétique de dégradation chimique suffisante pour être évacué de l'aquifère quelques mois après la fin du test. Une piste à explorer pourrait être celle des esters. Dans ce domaine, la recherche n'a pas atteint les premiers balbutiements ;

- on peut également envisager d'utiliser des traceurs réactifs en tant que traceurs conservatifs. Pour cela, il convient de connaître parfaitement leurs propriétés, afin de pouvoir interpréter (par modélisation) le test de traçage. C'est un peu dans ce sens que sont menés les travaux sur le comportement des complexes métaux-EDTA.

Le domaine des traceurs réactifs est en train de prendre un essor important. Les principaux axes de recherche sont les suivants :

- certains composés doivent permettre d'étudier les propriétés d'un aquifère, notamment sa capacité d'échange et ses hétérogénéités. Il s'agit principalement des cations ;
- on cherche également à utiliser des bactériophages ou des particules pour mimer le comportement d'un polluant. Il serait alors possible d'effectuer en toute sécurité des tests directement dans la zone à risque. Pour cela le comportement des traceurs fluorescents doit être parfaitement connu et pouvoir être comparé à celui des polluants. Un gros effort de méthodologie associant des travaux de laboratoire et de terrain doit être entrepris, si on souhaite une telle utilisation ;
- une autre piste à explorer est celles des composés marqués isotopiquement. Des polluants organiques marqués en ^{13}C ou en deutérium peuvent être utilisés et injectés dans des zones déjà polluées par les substances organiques sans modifier la teneur totale en polluants. Ils permettraient d'approfondir nos connaissances sur l'état de la pollution (retard du polluant, dégradation chimique ou bactérienne) ou permettraient de suivre une opération de décontamination.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abelin H., Birgersson L., Gírlund J. and Neretnieks (1991) - A large-scale flow and tracer experiment in granite 1 Experimental Design and flow distribution. *Water Resourc.Res.*, 27 (12), 3107-3117.
- Adams M.C. (1985) - Tracer Stability and Chemical Changes In An Injected Geothermal Fluid During Injection-Backflow Testing at the east Mesa Geothermal Field. *Proceedings, Tenth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California.*
- Adams M.C., Ahn J.H., Bentley H., Moore J.N. and Veggeberg S. (1986) - Derivatized Hydrocarbons as Geothermal Tracers. *Geoth. Res. Council, Trans.*, vol. 10.
- Adams M.C., Benoît W.R. *et al.*, (1989) - The Dixie Valley, Nevada Tracer Test. *Geothermal Res. Council trans.*, pp. 215-220.
- Adams M.C. and Davis J. (1991) - Kinetics of Fluorescein Decay and Its Application As A Geothermal Tracer. *Geothermics*, vol. 20, n°1/2, pp. 53-66.
- Adams M.C., Beall J.J., Eney S.L. and Hirtz, P. (1991) - The Application of Halogenated Alkanes as Vapor-Phase Tracers: A Field Test in the southeast Geysers. *Geoth. Res. Council Trans.*, vol. 15.
- Adams M.C., Moore J.N., Fabry L.G. and Ahn J.H. (1992) - Thermal Stabilities of Aromatic Acids As Geothermal Tracers. *Geothermics*, vol. 21, n°3, pp. 323-339.
- Bales C.R., Gerba P.C., Grondin HG. and Jensen L.S. (1989) - Bacteriophage Transport in Sandy Soil and Fractured Tuff. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 2061-2067.
- Benson C.F. and Bowman R.S. (1994) - Tri and Tetrafluorobenzoates as Nonreactive tracers in Soil and Groundwater. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, pp. 1123-1129.
- Betson R.P., Boggs J.M., Young S.C. and Gelhar L.W. (1985) - Macrodispersion Experiment (MADE): Design of a field experiment to investigate transport processes on the saturated groundwater zone. *Electric Power Research Institute, Interim Report, EA-4082, Palo Alto, California.*
- Bjerg, L.P. and Christensen H.T. (1993) - A field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in a sandy aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, pp. 269-290.
- Birgersson L., Moreno L., Neretnieks I., Widen H. and Agren T. (1993) - A Tracer Migration Experiment in a Small Fracture Zone in Granite. *Water Res. Research*, vol. 29, n°12, pp. 3867-3878.

- Boggs J.M., Young S.C., Beard L.M., Gelhar L.W., Rehfeldt K.R. and Adams E.E. (1992) - Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer 1. Overview and site description. *Water Resources Research*, vol 28 (12), pp. 3281-3291.
- Bowman R.S. (1984) - Evaluation of Some New Tracers for Soil Water Studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 pp. 987-993.
- Bowman R.S. and Rice R.C. (1986) - Transport of Conservative Tracers in the Field Under Intermittent Flood Irrigation. *Water Res. Research*, vol. 22, n°11, pp. 1531-1536.
- Bowman R.S. (1984b) - Analysis of soil extracts for inorganic and organic tracer anions via High-Performance Liquid Chromatography. *Journ. Chromatography* 285, pp. 467-477.
- Bowman R.S. and Gibbens, F.J. (1992) - Difluorobenzoates as Nonreactive Tracers in Soil and Ground Water. *Ground Water*, vol. 30, n°1.
- Bruyère E., Turquin J.M., Reygrobellet L.J. (1993) - Le traçage biologique, une nouvelle approche du milieu souterrain aquatique. *Acad. Sci. Paris*, t. 317, Série II, pp. 479-485.
- Bürgisser C.S., Cernik M., Borkovec M. and Sticher H. (1993) - Determination of Nonlinear Adsorption Isotherms from Column Experiments: An Alternative to Batch Studies. *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 943-948.
- Ceazan L.M., Thurman M.E. and Smith L.R. (1989) - Retardation of Ammonium and Potassium Transport through a Contaminated Sand and Gravel Aquifer: The Role of Cation Exchange. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, n°11.
- Chrysikopoulos C.V. and Kruger P. (1987) Investigation of soluble indium chelates for groundwater and hydrothermal fluid tracing. *Appl. geochem.* 2, pp. 329-335.
- Cushing C.E., Minshall G. W. and J.D. Newbold (1993) - Transport dynamics of fine particulate organic matter in two Idaho streams. *Limnol. Oceanogr.*, 38 (6), pp. 1101-1115.
- D'Astous A.Y., Ruland W.W., Bruce J.R.G., Cherry J.A., and Gillham R.W. (1989) - Fracture effects in the shallow groundwater zone in weathered Sarnia-area clay. *Can. Geotech. J.*, 26, 43-56.
- Dumonceau J. (1979) - Stabilité des tétracarbolanthanides III. Application à l'étude des carbonates complexes mixtes. Thèse d'Etat, Université de Reims, 217 p.
- Eikenberg J., Frick U., Fierz T. and Bühler C. (1992) - On-line detection of stable helium isotopes in migration experiments. In *Tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp 77-84.
- Freyberg D.L. (1986) - A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer, 2, Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. *Water Resour. Res.* 22(13), pp. 2031-2046.

- Garnier J.M., Crampon N., Préaux C., Porel G., Vreux M. (1985) - Traçage par ^{13}C , ^2H , I⁻ et uranine dans la nappe de la craie sénonienne en écoulement radial convergent (Béthune, France) - *Journal of Hydrology*, 78, pp. 379-392.
- Gelhar L.W., Welty C. and Rehfeldt K.R. (1992) - A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. *Water Res. Research*, vol. 28, n°7, pp. 1955-1974.
- Gerritse R.G. and Singh R. (1988) - The relationship between pore water velocity and longitudinal dispersivity of Cl⁻, Br⁻, and D₂O in soils. *J. Hydrol.*, 104: pp. 173-180.
- Gvirtzman H. and Gorelick S.M. (1991) - Dispersion and advection in unsaturated porous media enhanced by anion exclusion. *Nature*, vol. 352.
- Hager G.P. and Starkey E.B. (1943) - Fluorine substituted aromatic acids. *J. Amer. Pharm. Assoc.* 32, pp. 44-49.
- Harvey R.W., George L.H., Smith R.L. and Leblanc D.R. (1989) - Transport of Microspheres and Indigenous Bacteria through a Sandy Aquifer: Results of Natural- and Forced-Gradient Tracer Experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp. 51-56.
- Harvey R.W., Kinner N.E., MacDonald, D., Metge, D.W. and Bunn, A. (1993) - Role of Physical Heterogeneity in the Interpretation of Small-Scale Laboratory and Field Observations of Bacteria, Microbial-Sized Microsphere, and Bromide Transport Through Aquifer Sediments. *Water Res. Research*. vol. 29, n°8, pp. 2713-2721.
- Hordijk C.A., Kamminga H. and Cappenberg T.E. (1994) - Kinetic studies of acetate in freshwater sediments: Use of stable isotope tracers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol 58 (2), pp. 683-694.
- Jakobsen R., Jensen K.H. and Brettmann K.L. (1993) - Tracer Test in Fractured Chalk. *Experimental Design and Results*. *Nordic Hydrology*, 24, pp. 263-274.
- Jauzein M. (1988) - Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux : outils théoriques et numériques, méthodes expérimentales, application à l'étude du transport transitoire du césium sous forme cationique (Cs⁺) dans un aquifère alluvial. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine p. 204.
- Jaynes D.B. (1994) - Evaluation of fluorobenzoate tracers in surface soils. *Groundwater* 32 (4), pp. 532-538.
- Jensen H.K. and Bitsch K. (1993) - Large-Scale Dispersion Experiments in a Sandy Aquifer in Denmark: Observed Tracer Movements and Numerical Analyses. *Water Res. Research*, vol. 29, n°3, pp. 673-696.
- Käss W.A. (1992) - Geohydrologische Markierungstechnik. *Lehrbuch der hydrogeologie band 9*. Gebrüder borntraeger, Berlin, Stuttgart, 519 p.

- Käss W.A. (1994) - Hydrological tracing practice on underground contaminations. *Environmental geology* 23, pp. 23-29.
- Killey R.W.D. and Moltyaner G.L. (1988) - Twin Lake tracer tests: Setting, methodology, and hydraulic conductivity distribution. *Water Resour. Res.* 24 (10), pp. 1585-1612.
- Lallemand-Barrès A. Traceurs artificiels en hydrogéologie. Rapport BRGM 84 SGN 319 EAU.
- Lantier F. (1994) - Simulation d'une pollution sur un champ captant auprès d'un fleuve -suivi dans l'espace et dans le temps à partir d'un traceur NaCl à l'aide d'une méthode électrique. *Jour. Appli. Geophys.*, 31 , pp.165-169.
- Leblanc R.D., Garabedian P.S., Hess M. K., Gelhar W.L., Quadri D.R., Stollenwerk G.K. and Wood W.W. (1991) - Large-Scale Natural Gradient Tracer Test in Sand and Gravel, Cape Cod, Massachusetts. 1. Experimental Design and Observed Tracer Movement. *Water Res. Research*, vol. 27 n°5, pp. 895-910.
- Lyons R.G. (1993) - Identification and separation of water tracing dyes using pH response characteristics. *Journal of Hydrology*, 152, pp. 13-29.
- MacIntyre W. G., Boggs M., Antworth C.P. and Stauffer T.B. (1993) - Degradation of kinetics of aromatic organic solutes introduced into a heterogeneous aquifer. *Water Resources Research*, vol. 29 (12), pp. 4045-4051.
- Malcolm R.L., Aiken G.R., Thurman E.M. and Avery P.A. (1980) - Hydrophilic organic solutes as tracers in groundwater recharge studies. In *Contaminants and Sediments* (R.A. Baker Ed.), 71-88, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor, MI.
- Martell A.E. and Smith R.M. (1974) - Critical stability constants. Vol 1 : Amino acids. plenum Press.
- Martell A.E., Motekaitis R.J., Fried A.R., Wilson J.S. and MacMillan D.T. (1975) - thermal decomposition of EDTA, NTA and Nitrilotrimethylenephosphoric acid in aqueous solution. *can. Jour. Chem.* 53, pp. 3471-3476.
- McCarthy J.F., Williams T.M., Liang L., Jardine P.M., Jolley L.W., Taylor D.L., Palumbo A.V. and Cooper L.W. (1993) - Mobility of Natural Organic Matter in a Sandy Aquifer. *Environ. Sci. & Technol.*, vol. 27.
- Mckay D.L., Cherry A. J. and Gillham W.R. (1993) - Field Experiments in a Fractured Clay Till Hydraulic Conductivity and Fracture Aperture. *Water Res. Research*, vol. 29, n°4, pp. 1149-1162.
- Mckay L.D., Cherry J.A., Bales R.C., Yahya M.T. and Gerba C.P. (1993) - A Field Example of Bacteriophage as Tracers of Fracture Flow. *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 1075- 1079.

- Mckay D.L., Gillham W.R. and Cherry A.J. (1993) - Field Experiments in a Fractured Clay Till Solute and Colloid Transport. *Water Res. Research*, vol. 29, n°12, pp. 3879-3890.
- Means J.L., Kucak T. and Crerar D.A. (1980) - Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications. *Environm. Pollution(B)* 1, pp. 45-60.
- Moltyaner G.L. and Killey R.W.D. (1988a) - Twin lakes tracer tests: Longitudinal dispersion. *Water Resour. Res.* 24 (10) pp. 1613-1627.
- Moltyaner G.L. and Killey R.W.D. (1988b) - Twin lakes tracer tests: Transverse dispersion. *Water Resour. Res.* 24 (10) pp. 1628-1637.
- Molz J.F., Güven O. Melville G.J., Crocker D.R. and Matteson T.K. (1986) - Performance, Analysis, and Simulation of a Two-Well Tracer Test at the Mobile Site. *Water Res. Research*, vol. 22, n°7, pp. 1031-1037.
- Miyazaki A., Matsunaga I. and Tao H. (1990) - Investigation of tracer to eluci date the behavior of geothermal fluid. *Pollution Control*, pp. 119-127.
- Moreno L., Neretnieks I. and Eriksen T. (1985) - Analysis of Some Laboratory Tracer Runs in Natural Fissures. *Water Res. Research*, vol. 21, n°7, pp. 951-958.
- Motekaitis R.J., Cox X.B., Taylor P., Martell A.E., Miles B. and Tvedt T.J. (1982) - thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution. *Can. J. Chem.* 60, pp. 1207-1213.
- Nahold M. and Hötzl H. (1992) - The use of water tracers in order to improve remediation techniques. In *tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp 119-123.
- Neretnieks I., Eriksen T. and Tähtinen P. (1982) - Tracer Movement in a Single Fissure in Granitic Rock: Some Experimental Results and Their Interpretation. *Water Res. Research*, vol. 18, n°4, pp. 849-858.
- Nishimaki K., Satta N., Maeda M. (1994) - Sorption and migration of radioiodine in saturated sandy soil. *J. Nuclear Sci. Tech.* 31 (8), pp. 828-838.
- Parriaux A., Dubois J-D et Mandia Y. (1990) - Persistance des traceurs fluorescents dans les nappes d'eaux souterraines. *Hydrogéologie*, n°3, pp. 183-193.
- Pauwels H. et Lafforgue M. (1993) - Etude expérimentale du comportement du complexe In-EDTA : Application au traçage artificiel à Soultz-sous-Forêts. Document BRGM non publié, SGN/GCH/GSI 315/93.
- Pauwels H., Criaud A., Vuataz F-D., Brach M. and Fouillac C. (1991) - Uses of chemical tracers in H.D.R. reservoir studies : example of Soultz-sous-Forêts (Alsace, France) - *Geotherm. Sci. Tech.* 3 (1-4), pp. 83-103.

- Poeter E. and Gaylord D.R. (1990) - Influence of Aquifer Heterogeneity on Contaminant Transport at the Hanford Site. *Ground Water*, vol. 28, n°6.
- Reichert B. and Hötzl H. (1991) - Application of artificial tracers in a hazardous waste site - Laboratory studies. In *Use of artificial tracers in hydrology*, IAEA-TECDOC-601. pp. 210-212.
- Reichert B. and Hötzl H. (1992) - Transport processes by bank filtration in heterogeneous porous media. In *tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp. 157-163.
- Robinson B.A. (1985) - Non reactive and chemically reactive tracers: theory and applications Ph D Massachusetts institute of technology p. 551.
- Rossi P. (1992) - Use of new bacteriophages as groundwater tracers: Decay rate and adsorption. In *tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp. 65-70.
- Sabatini A.D. and Austin A.T. (1991) - Characteristics of Rhodamine WT and Fluorescein as Adsorbing Ground-Water Tracers. *Ground Water*, vol. 29, n°3.
- Shiau J.B., Sabatini A.D. and Harwell H.J. (1993) - Influence of Rhodamine WT Properties on Sorption and Transport in Subsurface Media. *Ground Water*, vol. 31, n°6.
- Skilton H. and Wheeler D. (1989) - The application of bacteriophage as tracers of chalk aquifer systems. *J. of Applied Bacteriology* 66, pp. 549-557.
- Sigg L., Nowack B. and Xue H. (1994) - Role of strong ligands for the filtration of trace metals into groundwater. *Mineralogical Magazine* 58A, pp. 838-839.
- Sudicky E.A. (1986) - A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resour. Res* 22 (13), pp. 2069-2082.
- Suijlen J.M., Staal W., Houpt P.M. and Draaijer A. (1994) - A PHLC-based detection method for fluorescent sea water tracers using on-line solid phase extraction. *Continental Shelf Research* 14 (13/14), pp. 1523-1538.
- Swart P.L., Laidlaw I.M.S. (1977) - An Evaluation of Some Fluorescent Dyes for Water Tracing. *Water Res. Research*, vol. 13, n°1.
- Szecsody J.E., Zachara J.M. and Bruckhart P.L. (1994) - Adsorption-dissolution reactions affecting the distribution and stability of Co^{II}-EDTA in iron oxide-coated sand. *Environ. Sci. Technol.* 28, pp. 1706-1716.
- Thierrin J., Davis G.B., Barber C. and Power T.R. (1992) - Use of deuterated organic compounds as groundwater tracers for determination of natural degradation rates in contaminated zone. In *tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp 85-92.

Tiedje J.M. (1977) - Influence of environmental parameters on EDTA biodegradation in soils and sediments. *J. Environ. Qua.* 6 (1), pp. 21-26.

Venesky D.L. and Moniz W.B. (1969) - Nuclear magnetic resonance study of the thermal decomposition of ethylene dinitrotetraacetic acid and its salts in aqueous solutions. *Anal. Chem.* 41, pp. 11-16.

West T.S. (1969) - Complexometry with EDTA and related reagents. Broglia Press Ltd. Bournemouth, England, 235 p.

Wilson D.R. and Mackay M. (1993) - The Use of Sulphur Hexafluoride as a Conservative Tracer in Saturated Sandy Media. *Ground Water*, vol. 31, n°5.

Wood W.W., Kraemer F.T. and Hearn P.P., JR (1990) - Intragranular Diffusion: An Important Mechanism Influencing Solute Transport in Clastic Aquifers. *Science* 247, pp. 1569- 1572.

Young S.C. and Boggs J.M. (1989) - Observed migration of a tracer plume at the Made site. Proc. Environmental Research Conf. on groundwater quality and waste Disposal, Washington. DC, May 2-4, 1989. Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA. EPRI EN-6749, p 11-1 to 11-18.

Zahn M.T. and Behrens H. (1992) - Qualitative investigations on the transport of fluorescein in fluvio-glacial gravels. In *tracer Hydrology*. H. Hötzl and A. Werner editors. Balkema. pp 135-138.

Zellweger G.W. (1994) - Testing and comparison of four ionic tracers to measure stream flow loss by multiple tracer injection *Hydrological Processes* 8, pp. 155-165.

RÉALISATION BRGM

impression et façonnage :
SERVICE REPROGRAPHIE