

Réflexion sur la fiabilité des traçages au regard des difficultés analytiques

par Nevila Jozja (1), Paul-Henri Mondain (2), Philippe Muet (3)

(1) Université d'Orléans, CETRAHE (Cellule R&D d'Expertise et de Transfert en TRaçages Appliqués à l'Hydrogéologie et à l'Environnement), Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans cedex 2, nevila.jozja@univ-orleans.fr

(2) CALLIGEE – BP 82118 – 1 rue de la Noë – 44321 Nantes Cedex 3, ph.modain@calligee.fr

(3) GINGER CEBTP - 117 route de Nexon – 87016 Limoges Cedex, p.muet@gingergroupe.com

Résumé

Le traçage artificiel des eaux souterraines est une méthode rapide et pratique de reconnaissance des écoulements souterrains, de plus en plus utilisée. Dans la perspective d'une meilleure gestion des eaux souterraines la compilation de données anciennes ou la valorisation de données récentes de traçages artificiels prennent de plus en plus d'intérêt. Des traçages mal exercés peuvent conduire à des interprétations hâtives et erronées. D'où la nécessité d'une logique de fiabilité du résultat des traçages.

En reprenant les premières tentatives de Michel Lepiller, P-H Mondain et P. Muet (2008) ont proposé les premières grilles d'évaluation de la fiabilité des traçages réalisés avec des traceurs fluorescents. L'intérêt de cette cotation est de pouvoir évaluer, *a priori* ou *a posteriori*, pour chaque traçage, la fiabilité statistique du résultat.

Toutefois même lorsque le protocole, conformément à la grille d'évaluation, correspond à la note de fiabilité maximale, il existe des cas où les difficultés analytiques empêchent la détection avec certitude des traceurs.

Il s'agit notamment de phénomènes d'interférence entre deux traceurs possédant des longueurs d'onde d'excitation et d'émission proches ou bien encore d'interférences entre le traceur et le bruit de fond. Quelques exemples illustrent ces limites imposées par les techniques de détection.

Abstract

Applying artificial tracers in hydrogeology is a rapid and practical method of groundwater flow paths that have been receiving interest in recent years. The compilation of old data as well as valorization of recent ones are increasingly challenged by the public interest in problems concerned with management and the protection of groundwater against contamination. Tracing tests carried out in an inadequate way could lead to the stupid interpretations. It was well accepted to talk about the reliability of tracing test results.

According to the first attempt of Michel Lepiller, P-H Mondain and P. Muet (2008) have proposed for the first time an evaluation table of the reliability of fluorescents tracing tests: An evaluation table established for the tests of a positive result and another one for the negatives tracing tests. A note going from 0 to 10 is given in increasing order of reliability. The aim of this quotation is to be able to evaluate *a priori* and *a posteriori*, for each tracing test, their statistical reliability due to analytical method used for detection.

However, for the tracing test corresponding exactly to a maximal evaluation of the table, it must be known that sometimes, there are great difficulties to detect the dye tracers in the natural waters. The question is more particularly when two fluorescents dyes used simultaneously and present in the same sample have their fluorescent maxima wavelengths close together (<10 nm). Some examples are shown to explain these phenomena.

1. Introduction

Le traçage des eaux souterraines à l'aide de traceurs fluorescents est une méthode de plus en plus conseillée. Elle est préconisée dans les guides techniques concernant la délimitation des aires d'alimentation des captages d'eau potable (VERNOUX *Et al.*, 2007), l'établissement des périmètres de protection en particulier en milieu karstique (GUIDE PRATIQUE, 2011), l'évaluation des caractéristiques du transit ainsi que la simulation de propagation des pollutions. Plus récemment la réglementation française concernant les études nécessaires en cas d'infiltration des rejets des systèmes d'assainissement collectifs (ARRETE du 22 juin 2007) préconise la réalisation de traçages pour évaluer l'impact de tels rejets.

La compilation de données anciennes ou la valorisation de données récentes de traçages artificiels sont également utilisées pour une meilleure gestion des eaux souterraines.

Dans ce contexte il paraît évident que des résultats erronés peuvent conduire à des erreurs grossières voire à des

incohérences hydrogéologiques majeures dont les conséquences, outre le risque environnemental peuvent avoir des incidences financières importantes. D'où la nécessité d'une logique de fiabilité du résultat des traçages.

Cette fiabilité peut s'apprécier à partir de la méthode de détection du traceur utilisé (DÖRFLIGER *et al.*, 2010 ; JOZJA, 2008) mais également par le choix du traceur fluorescent employé. C'est particulièrement dans le cas des multi-traçages que le choix des traceurs devient très important pour apprécier cette fiabilité.

2. Rappel de l'intérêt d'une grille d'évaluation de la fiabilité des résultats de traçages

Michel Lepiller dans les années 1990 avait réfléchi à une grille d'évaluation sur les résultats de traçages. En reprenant ses travaux, P-H Mondain et P Muet ont proposé les premières grilles d'évaluation de la fiabilité des traçages réalisés avec des traceurs fluorescents (JOZJA *et al.*, 2009): l'une pour les traçages à résultat positif, et l'autre pour les

Degré	Critères
10	FT et/ou échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une RS du traceur, prouvées par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
9	OV par plusieurs observateurs, et à plusieurs reprises, d'une coloration intense au point de restitution.
	FT montrant une RS du traceur avec une seule analyse spectrofluorimétrique en laboratoire, avec réalisation d'un spectre d'excitation et d'émission
8	OV d'une coloration intense au point de restitution, par un observateur et à plusieurs reprises ou par plusieurs observateurs une seule fois.
	RS obtenue par FT complété par plusieurs analyses en laboratoire, non prouvées par des spectres ou par un nombre suffisant d'EF colorés avec analyse en laboratoire et spectres.
7	OV une seule fois d'une coloration intense au point de restitution, par un seul observateur.
	RS obtenue par un nombre suffisant d'EF non colorés avec analyse en laboratoire, prouvée par spectres.
6	OV à plusieurs reprises par plusieurs observateurs d'une coloration faible mais présentant une variation structurée.
5	OV à plusieurs reprises par un seul observateur d'une coloration faible mais présentent une variation structurée.
	RS obtenue par un FT sans analyses en laboratoire ou par un nombre suffisant d'EF colorés avec analyse en laboratoire, non prouvée par spectres.
4	OV à plusieurs reprises par plusieurs observateurs d'une coloration faible ne présentant pas de variations structurées.
	RS obtenue par un nombre suffisant d'EF non colorés avec analyse en laboratoire, non prouvée par spectres.
3	OV à plusieurs reprises par un seul observateur d'une coloration faible ne présentant pas de variations structurées.
	RNS obtenue sur un ou plusieurs EF avec analyse en laboratoire, prouvée par spectres.
	Variation structurée de la coloration de plusieurs EF sans analyses en laboratoire.
	RNS obtenue à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, prouvée par spectres.
2	OV à une seule reprise par plusieurs observateurs d'une coloration faible.
	RNS observée à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, non prouvée par spectres sur EF.
	RNS obtenue à l'aide d'un FT et/ou d'analyses d'échantillons en laboratoire, non prouvée par spectres.
1	OV à une seule reprise par un seul observateur d'une coloration faible.
	RNS observée visuellement sur des EF colorés.
	RNS obtenue sur des EF non colorés par analyse en laboratoire, non prouvée par spectres.
	RNS observée obtenue à l'aide d'un FT sans contrôle par analyse en laboratoire.
0	Aucune information concernant les modalités de réalisation du traçage.

Légende : FT (Fluorimètre de terrain), OV (Observation visuelle), RS (Restitution structurée), RNS (Restitution non structurée), EF (Éluats de fluocapteurs).

Tabl. 1. Grille d'évaluation de la fiabilité des résultats de traçages : cas des résultats positifs.

traçages à résultat négatif. Une note allant de 0 à 10 par ordre de fiabilité croissante est alors attribuée à chaque traçage en fonction des techniques mises en œuvre pour détecter la présence du traceur.

L'intérêt de cette cotation est de pouvoir évaluer, *a priori* ou *a posteriori*, pour chaque traçage réalisé avec des traceurs fluorescents, la fiabilité statistique du résultat par rapport à la méthode de détection employée.

3. Mais une méthode de suivi fiable n'aboutit pas nécessairement à un résultat fiable

Sachant que, dans la plupart des cas, aucune interprétation fiable ne pourrait être formulée à partir de résultats qui ne seraient pas basés sur des mesures spectrofluorimétriques en laboratoire, avec réalisation de spectres d'émission et d'excitation du traceur, il existe tout de même quelques limites objectives à la discrimination du signal de fluorescence de chaque traceur utilisé dans le cadre des multi-traçages. En effet, même lorsque le protocole de suivi aboutit, selon la grille d'évaluation, à la note de fiabilité maximale, il existe des cas où les difficultés analytiques empêchent la détection avec certitude des traceurs dans les eaux naturelles.

3.1 Exemple des traceurs à longueurs d'ondes trop proches

Il s'agit notamment de phénomènes d'interférence entre deux traceurs possédant des longueurs d'onde d'excitation et d'émission proches (< 30 nm) et présents dans un même échantillon d'eau. Ces difficultés sont notamment rencontrées lors de l'utilisation simultanée de plusieurs azurants optiques (naphthionate et amino-G-acide ou Tinopal) mais également de l'éosine et de l'uranine.

La figure 1 illustre ce phénomène. En laboratoire, l'interférence entre l'uranine et l'éosine est telle qu'il n'est pas possible de savoir si le signal mesuré aux longueurs d'onde de l'éosine ne correspond pas à l'interférence due à la présence d'uranine. Les écarts sont tels que l'on pourrait croire à une restitution importante d'éosine (>12 µg/L) alors qu'il n'y a que de l'uranine présente dans l'échantillon analysé.

Il en va de même pour les azurants optiques même si les écarts constatés sont moins importants : la présence de naphthionate nuit à la détection fiable d' amino-G-acide.

Degré	Critères
10	Un nombre suffisant d'échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une absence de restitution du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
9	FT et échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire montrant une absence de restitution du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
8	Un nombre suffisant d'échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire présentant quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
7	FT et échantillons avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire présentant quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
6	FT avec analyses spectrofluorimétriques en laboratoire prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission.
5	Résultats négatifs en laboratoire prouvés par spectres sur un nombre suffisant d'EF colorés ou non. Résultats négatifs obtenus avec un FT sans contrôle par analyse en laboratoire.
4	EF présentant après analyse en laboratoire sans spectres quelques valeurs positives non structurées du traceur ou pas de valeurs positives.
3	Plusieurs EF présentant après analyse en laboratoire quelques valeurs positives non structurées du traceur, prouvées par la réalisation de spectres.
2	Plusieurs EF non colorés présentant après analyse en laboratoire quelques valeurs positives non structurées du traceur sans réalisation de spectres. Un seul EF coloré ou non, négatif après analyse en laboratoire sans spectres.
1	Plusieurs EF non colorés sans analyse de contrôle en laboratoire. Un seul EF coloré ou non, négatif après analyse en laboratoire sans spectres.
0	Absence de coloration visuelle constatée à un ou plusieurs reprises par un ou plusieurs observateurs. Un seul EF non coloré sans analyse de contrôle en laboratoire. Un seul échantillon avec une analyse spectrofluorimétrique en laboratoire, prouvée ou non par la réalisation de spectres d'excitation et d'émission. Aucune information concernant les modalités de réalisation du traçage

Légende : FT (Fluorimètre de terrain), EF (Éluats de fluocapteurs).

Tabl. 2. Grille d'évaluation de la fiabilité des résultats de traçages : cas des résultats négatifs.

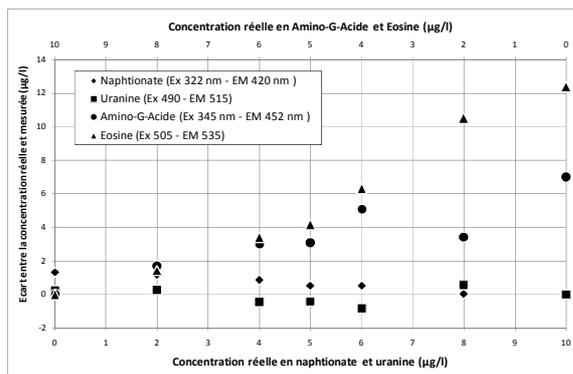


Fig. 1 : Comparaison des écarts entre des concentrations réelles et mesurées pour une eau contenant divers mélanges de traceurs. Expériences de suivi par spectrofluorimètre (Hitachi-7000) sur des mélanges allant de 10 à 100% d'uranine – éosine et de naphtionate – amino G.acide. Mélanges préparés à partir d'une solution mère de 10 µg/L.

Ainsi, des résultats de traçages où uranine et éosine ou bien deux (voire trois) azurants optiques sont détectés simultanément, même si les méthodes de suivi et d'analyse donnent une note maximale de fiabilité, doivent

systématiquement être mis en doute car un risque important d'erreur existe. Ce constat est d'autant plus vrai dès lors que les méthodes de suivi et de détection conduisent à une note de fiabilité plus faible.

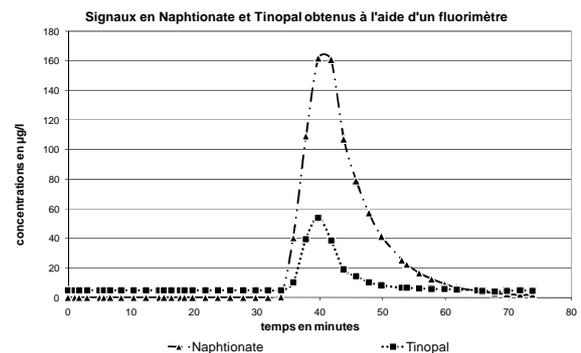


Fig. 2 : suivi de la restitution de naphtionate (50 g injecté dans un ruisseau) à l'aide d'un fluorimètre. Apparition d'un signal en Tinopal qui n'a pas été injecté.

A titre d'exemple, une injection de naphtionate réalisée sur un ruisseau donne lieu en aval à un signal de restitution mesuré au moyen d'un fluorimètre de terrain en naphtionate, mais également en tinopal (Figure 2). A contrario, ces mesures illustrent le fait qu'en cas de restitution de naphtionate lors d'un multitraçage utilisant

également du tinopal, il devient impossible de trancher entre une absence de restitution en tinopal et une restitution synchrone des deux traceurs.

On peut en déduire aussi qu'en cas de restitution non synchrone, l'établissement de la courbe réelle de restitution du traceur affecté par l'interférence (tinopal en l'occurrence) devient impossible. Cet exemple est transposable en cas d'utilisation conjointe de naphthionate et d'Amino-G-acide, ou bien encore d'uranine et d'éosine.

3.2 Exemple de l'impact du bruit de fond

Les substances humiques naturelles présentes en solution dans l'eau, voire même des substances organiques résiduelles induisent un bruit de fond important aux longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de la plupart des traceurs fluorescents et en particulier des azurants optiques. A titre d'exemple, la comparaison de deux courbes d'étalonnage du naphthionate, l'une réalisée avec de l'eau pure et l'autre avec une eau naturelle riche en substances humiques dissoutes, montre que la présence de matières organiques génère une concentration parasite en naphthionate d'au moins 36 mg/l (Figure 3).

Lorsque l'on sait par ailleurs que les substances humiques dans l'eau sont sujettes à des fluctuations naturelles importantes, on conçoit la difficulté qu'il peut y avoir à interpréter, dans un tel contexte, un signal de fluorescence mesuré aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission caractéristiques du naphthionate.

Une solution peut consister à injecter de plus grandes quantités de traceurs. Cette solution est acceptable à condition que le bruit de fond soit stable.

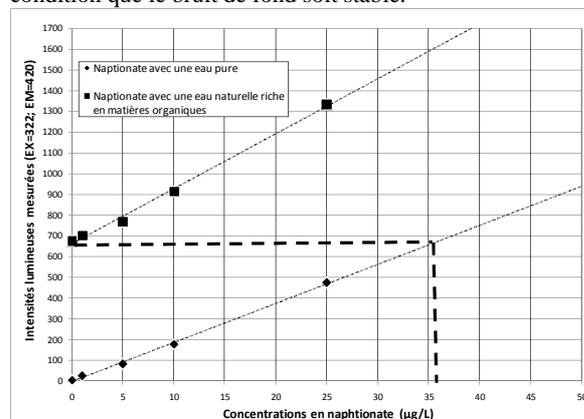


Fig. 3 : Comparaison de 2 courbes d'étalonnage de naphthionate

En cas de variations importantes des teneurs en substances humiques dans l'eau il restera toujours le risque de confondre une augmentation du bruit de fond avec une restitution et cela d'autant plus que le protocole de suivi et d'analyse donne une note de fiabilité inférieure à 10.

4. Conclusion

Les multi-traçages sont de plus en plus demandés car ils permettent à la fois l'obtention de résultats rapides et une diminution des coûts par économies d'échelle. L'emploi de fluorimètre de terrain offrant un suivi en temps réel d'une restitution éventuelle se généralise.

Par ailleurs la vigilance citoyenne en matière d'environnement nous impose d'utiliser des traceurs totalement inoffensifs tout en évitant une restitution colorée visible à l'exutoire.

Toutes ces contraintes amènent les praticiens à utiliser en même temps des traceurs fluorescents colorés en très faibles doses et/ou plusieurs azurants optiques invisibles à l'œil nu. Comme nous le montrons plus haut cette tendance n'est pas sans risque car, même si les méthodes de suivi et de détection sont fiables, le résultat hydrogéologique d'un multi-traçage peut être douteux. En cas de multi-traçage, il faut se rappeler qu'il existe des limites objectives à l'utilisation simultanée de certains traceurs et/ou que les doses utilisées ne peuvent pas être trop abaissées sans risque de présenter des résultats erronés à cause de possibles phénomènes d'interférence. Nous touchons ici à la limite objective des multi-traçages utilisant en même temps plusieurs traceurs fluorescents susceptibles d'interférer entre eux, ou bien avec d'autres molécules organiques présentes en solution dans les eaux.

Références

2007. Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5. » NOR: DEVO0754085A
- DÖRFLIGER *et al.*, 2010. « Guide méthodologique : Les outils de l'hydrogéologie karstique pour la caractérisation de la structure et du fonctionnement des systèmes karstiques et l'évaluation de leur ressource ». BRGM-ONEMA, 246 p
2011. Guide pratique « Stratégie de protection des ressources karstiques utilisées pour l'alimentation en eau potable ». Agence de l'eau Adour-Garonne
- JOZIA N. 2008. Importance de la composante analytique dans la fiabilité de l'interprétation d'un traçage. Actes du colloque « Hydrogéologie et karst au travers des travaux de Michel Lepiller », Journée technique du Comité français de l'Association Internationale des Hydrogéologues, Orléans, 16-17 mai 2008, p. 207-218
- JOZIA N., LEPILLER M., MONDAIN P-H, MUET P. 2009. Fiabilité de l'interprétation des traçages utilisant des traceurs fluorescents : importance de la composante analytique et proposition d'une grille d'évaluation. Géologues 163, « Eaux souterraines. Gestion et protection des captages », p. 67-75.
- MUET PH. ET MONDAIN P-H. 2008. Proposition d'une grille d'évaluation des résultats de traçage en milieu karstique (au moyen de traceurs fluorescents). Actes du colloque « Hydrogéologie et karst au travers des travaux de Michel Lepiller », Journée technique du Comité français de l'Association Internationale des Hydrogéologues, Orléans, 16-17 mai 2008, p. 194-205.
- VERNOUX J-F., WUILLEUMIER A., DÖRFLIGER N., 2007. Délimitation des bassins d'alimentation des captages et de leur vulnérabilité vis-à-vis des pollutions diffuses - Guide méthodologique ». BRGM/RP-55874-FR