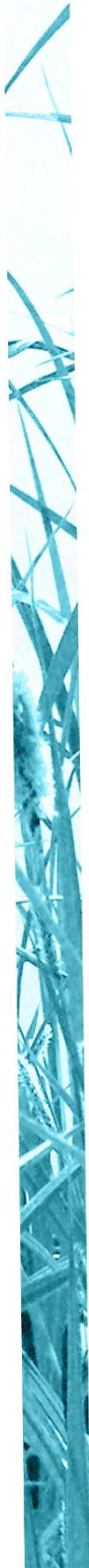


Année de programmation 2017 – **Domaine Innovation - Action n°1**



Etude de la qualité des produits fluorescents utilisés en traçage hydrogéologique

Rapport final

Christian DÉFARGE, Nevila JOZJA, Audrey DUFOUR (Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE), Philippe MEUS (European Water Tracing Services, Aquapôle de l'Université de Liège), Christine DEVOUGE-BOYER, Marie HUBERT-ROUX, Stéphane MARCOTTE (Laboratoire COBRA, UMR 6014, Normandie Université)

Décembre 2020

- **AUTEURS**

Christian DÉFARGE, maître de conférences hors-classe, directeur (Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE), chercheur (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Unité Mixte de Recherche 7327, Université d'Orléans/CNRS-INSU/BRGM), christian.defarge@univ-orleans.fr

Nevila JOZJA, ingénieure de recherche / directrice adjointe (Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE), nevila.jozja@univ-orleans.fr

Audrey DUFOUR, ingénieure d'études (Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE), audrey.dufour@univ-orleans.fr

Philippe MEUS, directeur (European Water Tracing Services, Nandrin, Belgique), collaborateur scientifique (Aquapôle de l'Université de Liège), ewts@skynet.be

Christine DEVOUGE-BOYER, assistante ingénieure (INSA Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), christine.devouge-boyer@insa-rouen.fr

Marie HUBERT-ROUX, ingénieure de recherche (Université de Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), marie.hubert@univ-rouen.fr

Stéphane MARCOTTE, responsable groupe de recherche Techniques séparatives (INSA Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), stephane.marcotte@insa-rouen.fr

- **CORRESPONDANTES**

OFB : Estérelle VILLEMAGNE, chargée de mission Innovations issues de la R&D et transfert, esterelle.villemagne@ofb.gouv.fr

Alice GENY, chargée de mission Innovations issues de la R&D et transfert.

- **AUTRES CONTRIBUTEURS**

Isabelle DELAROCHE, professeur agrégée (INSA de Rouen), isabelle.delaroche@insa-rouen.fr

Delphie DIDIER, ingénieure d'études (INSA de Rouen, UMR 6014 COBRA), delphie.didier@insa-rouen.fr

Florent GUILLAUMIN, technicien (INSA Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), florent.guillaumin@insa-rouen.fr **Sarah LEPRINCE**, technicienne (INSA Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), sarah.leprince@univ-rouen.fr

Mélanie SALENNE, étudiante cycle ingénieur (INSA ROUEN), melanie.salenne@insa-rouen.fr

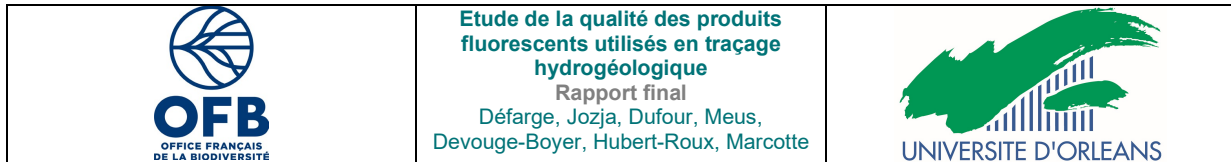
Léane YON, technicienne (INSA Rouen, Normandie Université, laboratoire COBRA, UMR 6014), leane.yon@insa-rouen.fr

Droits d'usage : accès réservé à l'OFB jusqu'à publication du rapport final ; libre ensuite

Niveau géographique : mondial

Couverture géographique : Europe

Niveau de lecture : experts, professionnels, étudiants, associations, citoyens



- **RESUME**

Une étude interlaboratoires de la qualité, pour les applications en traçage hydrogéologique artificiel, des produits fluorescents disponibles actuellement chez les fournisseurs professionnels, a été menée sur 36 lots, au total, des 6 traceurs les plus couramment utilisés en Europe occidentale (uranine, éosine, sulforhodamines B et G, naphthionate de sodium et acide amino G), acquis chez 6 revendeurs français en 3 séries d'achats séparés d'au moins 9 mois les uns des autres, ainsi que sur des produits plus anciens (achetés avant 2007) conservés au laboratoire, et des standards chimiques des mêmes molécules. Les caractéristiques analysées ont été l'aspect, la couleur et les teneurs en eau et en traceur des produits, et, une fois mis en solution (ou directement pour certaines uranines vendues sous forme de préparation liquide et non de poudre), l'aspect, la couleur, l'odeur éventuelle, les propriétés chimiques (conductivité électrique, pH), les caractéristiques spectrales, la fluorescence (intensité en fonction de la concentration) et la stabilité jusqu'à 6 mois, à plusieurs concentrations entre 0,1 et 25 µg/L, et dans 4 conditions d'exposition (lumière, obscurité à 3 températures entre < 4 °C et + 40 °C).

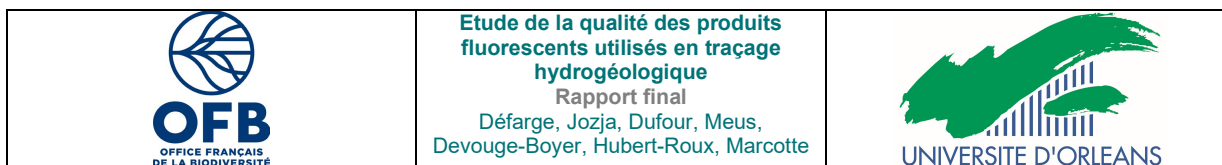
Les résultats obtenus apportent tout d'abord des informations rassurantes quant à la qualité comme traceurs hydrogéologiques des produits analysés, notamment sur leurs propriétés de fluorescence : présence du composé fluorescent avec les caractéristiques spectroscopiques connues (longueurs d'onde d'excitation et d'émission permettant leur détection), absence d'autres composants fluorescents, ou parasites pour la mesure spectrofluorimétrique, proportionnalité de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration des traceurs (autorisant les analyses quantitatives), et pour la plupart d'entre eux, conservation de leur intensité de fluorescence en solution jusqu'à 6 mois en l'absence de lumière, dans toute la gamme des températures rencontrées dans les eaux naturelles. Les seules exceptions concernent certains produits subissant, à faible concentration en solution, une dégradation précoce et brutale, pouvant aller jusqu'à la disparition totale de la fluorescence, qui pourrait être due à une biodégradation faisant suite à une contamination microbienne liée à l'humidification de la poudre ou à son caractère hygroscopique (cas notamment du naphthionate de sodium), ainsi que toutes les solutions d'acide amino G, qui subissent une dégradation (baisse de fluorescence pouvant aller jusqu'à 25 % à 6 mois) même dans les conditions les plus conservatives testées (obscurité et froid).

Cette étude a par contre permis de mettre en lumière la très grande variabilité de la teneur en traceur des produits fluorescents commerciaux, ainsi que son caractère incontrôlable, du fait des pratiques d'ajouts d'additifs par les fabricants afin d'abaisser leurs coûts, et de changements fréquents de fournisseurs ou de mélange entre plusieurs produits par les revendeurs, afin de disposer de stocks permanents de traceurs, qui expliquent que les fiches techniques fournies par ces revendeurs se soient avérées généralement inexactes. Par ailleurs, la proportion de produits dont la pureté approche les 100 % apparaît très faible (seules les poudres d'uranine et d'acide amino G étant dans ce cas, encore que pas de manière constante), alors que ce facteur n'était jamais pris en considération jusque-là par les praticiens et les analystes du traçage, qui procédaient implicitement comme s'ils avaient affaire à des traceurs purs. Certaines poudres ne contiennent pas plus de 50 % de traceur, y compris parmi les uranines, et les sulforhodamines, notamment, contiennent toujours une part insoluble (de nature inconnue) limitant leur teneur en traceur à un maximum de 60 % dans le cas de la sulforhodamine B.

Ces résultats, complétés des nouvelles connaissances que cette étude inédite et de grande ampleur a permis d'obtenir sur le comportement en solution de certains traceurs encore relativement peu étudiés comme l'acide amino G, et sur la cinétique de photodégradation de l'ensemble des molécules, permettent de proposer un certain nombre d'évolutions des pratiques du traçage hydrogéologique artificiel, depuis le choix des fournisseurs et l'estimation des quantités à injecter lors des opérations de traçage, jusqu'à la phase analytique, en passant par la conservation des produits et des échantillons et le mode opératoire sur le terrain. Ces évolutions des pratiques de la méthode traçage permettront d'améliorer encore son intérêt pour la gestion de la ressource en eau et de l'environnement.

- **MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)**

Traçage hydrogéologique artificiel, traceurs fluorescents, qualité



- **STUDY OF THE QUALITY OF FLUORESCENT PRODUCTS USED IN HYDROGEOLOGICAL TRACING**

- **ABSTRACT**

An inter-laboratory study of the quality of fluorescent products used for artificial tracing in hydrogeology was achieved. It was dealing with products currently available from professional suppliers and conducted on 36 batches of the 6 most commonly used dyes in Western Europe (uranine, eosin, sulforhodamines B and G, sodium naphthionate and amino G acid). These products were provided by 6 French retailers in 3 separate series purchased with 9 months intervals. Some older products (purchased before 2007 and stored in the laboratory) were also analyzed, as well as chemical standards of the same molecules. The studied characteristics were appearance, color, water and tracer content of the products, and, in solution (or directly for liquid uranines), appearance, color and possible odor, physico-chemical properties (electrical conductivity, pH), spectral characteristics, fluorescence yield (intensity as a function of concentration). The stability of the tracers was tested up to 6 months, with samples exposed to light, darkness, low (< 4°C) and high (+ 40°C) temperatures (for concentrations ranging between 0.1 and 25 µg/L).

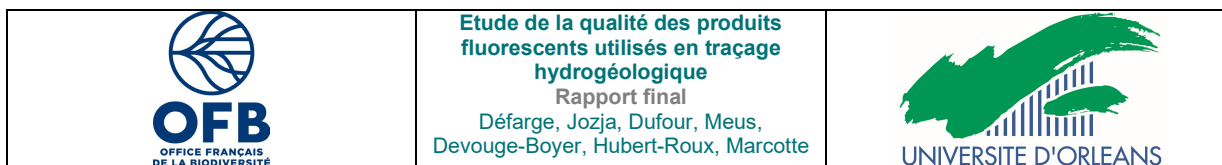
The results provide reassuring conclusions about the quality of the products as hydrogeological tracers, especially regarding their fluorescence properties: presence of the fluorescent compound with its specific spectroscopic characteristics (excitation and emission wavelengths allowing its identification), absence of any other fluorescent component, or other components which might interfere, linearity of the relation concentration-fluorescence intensity (allowing quantitative analyses), and, for most of them, stability of fluorescence up to 6 months in the dark, in the range of temperatures encountered in natural waters. The only exceptions concern some products undergoing an early and sudden degradation, at low concentration, which could be due to biodegradation following microbial contamination linked to the humidification of the powder or its hygroscopic nature (by instance in the case of sodium naphthionate), as well as all solutions of amino G acid, which undergo degradation (up to 25 % loss of fluorescence intensity after 6 months) even under the most conservative conditions (darkness and cold).

However, this study has highlighted the very high variability of the dye content of commercial fluorescent products, whose origin is out control for the final user because it may be due to manufacturers' practices of adding other components in order to lower the costs, or to frequent changes of suppliers or mixing between several products by resellers, in order to keep permanent stocks of dyes. These alterations explain inaccurate data in the technical sheets provided by resellers. In addition, the proportion of products with a purity close to 100 % appears very low (only uranine and amino G acid powders being in this case, although not consistently: some uranine powders were found containing less than 50 % dye). Sulforhodamines, in particular, always contain an insoluble part (of unknown nature), limiting their dye content to a maximum of 60 % in the case of sulforhodamine B. This variability among products has never been taken into consideration until now by tracing practitioners and analysts, who implicitly consider that products are pure tracers.

This unprecedented and wide-ranging study thus provided new data about the behavior of dye solutions, which were missing until now. This is the case for amino G acid, and regarding the photodegradation kinetics of all targeted molecules. These results may suggest new practical guidelines for artificial hydrogeological tracing, including a better choice of suppliers, better estimates of mass injected, more relevant analytical laboratory practices, better conservation of products, as well as samples, or even field procedures. These improvements of tracing practices will further increase the value of this method for water resource and environmental management.

- **KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA)**

Hydrogeological tracing technique, artificial fluorescent dyes, product quality



- **SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE**

Contexte général

Le traçage hydrogéologique artificiel est une méthode d'investigation et de contrôle fondamentale pour la gestion et la préservation de la ressource en eau et la protection de l'environnement (Leibundgut *et al.* 2009, Dörfliger *et al.* 2010). À ses utilisations traditionnelles pour la caractérisation des systèmes hydrogéologiques naturels, l'estimation de leurs ressources en eau, la délimitation des aires d'alimentation et des périmètres de protection des captages d'alimentation en eau potable, s'ajoutent maintenant d'autres préconisations et applications, comme par exemple pour les études préalables à la réalisation des Zones de Rejet Végétalisées en sortie des stations de traitement des eaux usées (EPNAC 2013), la simulation des opérations de dépollution des sols par injection chimique *in situ* (Waduge *et al.* 2013), ou des fuites potentielles des stockages gazeux profonds (Lafortune *et al.* 2020).

Les produits fluorescents sont les traceurs artificiels les plus utilisés en hydrogéologie (Leibundgut *et al.* 2009). Ce sont des molécules organiques, généralement aromatiques, qui possèdent la propriété d'émettre, une fois excitées par la lumière à une certaine longueur d'onde (d'excitation λ_{EX}), et tant qu'elles sont excitées, de la lumière à une longueur d'onde (d'émission λ_{EM}) plus élevée. Le couple λ_{EX} - λ_{EM} (ou plusieurs couples, pour certaines d'entre elles) est (sont) caractéristique(s) des molécules fluorescentes et permettent de les détecter et de les quantifier dans les échantillons d'eaux, par spectrofluorimétrie.

Les traceurs artificiels sont utilisés en hydrogéologie depuis le XIX^e siècle. Depuis quelques années, aussi bien les praticiens des bureaux d'études que les laboratoires d'expertise comme la Cellule R&D d'Expertise et de TRANSfert en TRAçages Appliqués à l'Hydrogéologie et à l'Environnement (CETRAHE) de l'Université d'Orléans en France ou European Water Tracing Services (EWTS, Aquapôle de l'Université de Liège) en Belgique ont été confrontés à des comportements « inédits » des traceurs fluorescents ; ces comportements ont été constatés non seulement au laboratoire, mais aussi dans le milieu naturel. Au laboratoire, il s'agit d'une dégradation inexplicquée des traceurs lors des manipulations, d'un manque de stabilité et donc de conservation, et de piètres rendements de fluorescence, alors que sur le terrain, on remarque une difficulté dans la mise en solution des traceurs en poudre. Des praticiens font également part de leur étonnement quand des traçages effectués dans des systèmes hydrogéologiques bien connus se traduisent parfois par des résultats négatifs pour certains traceurs pourtant injectés avec des quantités qui avaient préalablement donné lieu à des restitutions aux points de suivi habituels. Des tests préliminaires au laboratoire (CETRAHE et EWTS) ont conforté les doutes sur la qualité des traceurs actuellement commercialisés : ils montrent des rendements de fluorescence faibles, et des pics caractéristiques des molécules semblant indiquer une pureté médiocre de ces produits.

Un projet d'évaluation de la qualité des produits fluorescents commerciaux actuellement commercialisés en France pour les applications en traçage hydrogéologique, a donc été soumis à l'Office Français de la Biodiversité, afin de pouvoir mener une étude détaillée sur leurs caractéristiques, comparées à celles de produits plus anciens conservés à CETRAHE, ainsi qu'à des standards chimiques. Ce projet a fait l'objet d'un rapport présentant ses résultats complets au bout de 3 ans d'investigations (Défarge *et al.* 2020), dont la présente synthèse résume les principaux apports.

Matériels et méthodes

Les traceurs fluorescents choisis pour cette étude sont les principaux produits utilisés en Europe occidentale dans les opérations de traçage hydrogéologique, soit, par ordre approximatif de fréquence d'utilisation : uranine (fluorescéine sodique, CAS 518-47-8), éosine (CAS 17372-87-1), sulforhodamine B (CAS 3520-42-1), sulforhodamine G (CAS 61332-27-2), naphthionate de sodium (CAS 130-13-2), et acide amino G (CAS 86-65-7). Six fournisseurs de traceurs ont été identifiés, parmi lesquels deux seulement sont spécialisés dans le traçage hydrogéologique et disposent de tous les traceurs étudiés en quasi-permanence, les quatre autres ne vendant que de l'uranine. Les traceurs sont vendus actuellement sous forme de poudre, l'uranine seule étant également disponible de manière courante sous forme de solution. L'étude a inclus la réalisation des mêmes analyses sur 3 lots de chaque fournisseur, achetés à plus de 9 mois d'intervalle les uns des autres, pour tenir compte de la variabilité

possible de la composition des stocks et l'évaluer. Des produits traceurs plus anciens disponibles à CETRAHE ont été analysés avec le 2^{ème} lot, et les produits standards avec le 3^{ème}. Trente-six lots de produits ont été analysés en tout, plus trois traceurs plus anciens (une uranine, un naphthionate de sodium et un acide amino G) et trois produits standards.

La plupart des analyses ont été réalisées en parallèle à CETRAHE et à EWTS, tandis que les évaluations de pureté des produits ont été faites au laboratoire COBRA (Rouen, Normandie Université). Les analyses réalisées en double à CETRAHE et EWTS ont inclus les caractérisations suivantes : analyse qualitative (aspect, couleur, odeur et traces d'humidité éventuelle), propriétés chimiques en solution à 0,1 g/L (conductivité électrique, pH), caractérisation spectrale (longueurs d'onde d'excitation et d'émission, forme des pics), intensité de fluorescence, stabilité et dégradabilité des traceurs à la lumière, et à l'obscurité à 3 températures entre $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+ 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, jusqu'à 6 mois, à plusieurs concentrations entre 0,1 et 25 $\mu\text{g/L}$. Il a été proposé aux six fournisseurs de leur présenter les résultats obtenus ; seuls trois d'entre eux ont répondu à cette sollicitation, et seulement deux (ceux spécialisés dans le traçage hydrogéologique) ont retourné des commentaires et des précisions sur certaines données obtenues, qu'ils ont pour la plupart découvertes à cette occasion, et approuvées.

Principaux résultats

L'étude a permis d'obtenir certains résultats rassurants quant à la qualité de l'ensemble de ces produits, notamment du point de vue de leurs propriétés de fluorescence (voir Tableau de synthèse ci-dessous) : présence du composé fluorescent avec les caractéristiques spectroscopiques connues (couples $\lambda\text{Ex}-\lambda\text{Em}$ permettant leur détection dans les eaux), absence d'autres composants fluorescents, ou parasites pour la mesure spectrofluorimétrique ; proportionnalité de l'intensité de fluorescence en fonction de leur concentration en solution (autorisant les analyses quantitatives) ; et, pour la plupart d'entre eux, conservation de leur intensité de fluorescence jusqu'à 6 mois en l'absence de lumière, dans toute la gamme des températures rencontrées dans les eaux naturelles. Les seules exceptions concernent : certains produits subissant, à faible concentration en solution, une dégradation précoce et brutale, pouvant aller jusqu'à la disparition totale de la fluorescence, qui pourrait être due à une biodégradation faisant suite à une contamination microbienne liée à l'humidification de la poudre ou à son caractère hygroscopique (cas notamment du naphthionate de sodium) ; ainsi que toutes les solutions d'acide amino G, qui subissent une dégradation (baisse de fluorescence pouvant aller jusqu'à 25 % au bout de 6 mois) même dans les conditions les plus conservatives testées (obscurité et froid).

L'étude a par contre mis en lumière la très grande variabilité de la teneur en traceur des produits commercialisés (y compris au sein des lots), et la faible proportion de ceux dont la pureté approche les 100 % (seules les poudres d'uranine et d'acide amino G étant dans ce cas, mais pas de manière constante), alors que ce facteur n'était jamais pris en compte jusque-là par les praticiens et les analystes du traçage, qui procédaient implicitement comme s'ils avaient affaire à des traceurs purs. Les teneurs en traceur des produits vendus comme naphthionate de sodium ne dépassent ainsi pas 89 % (en raison d'une forte teneur en eau), celles de l'éosine 87 %, celles des sulforhodamines G et B, 81 et 59 %, respectivement (en raison de la présence d'une part insoluble), et celles de certaines uranines, éosines, et sulforhodamines B peuvent même ne pas dépasser 50 % (et 15 % pour l'uranine vendue en préparation liquide). Par ailleurs, dans le cas de l'uranine, le produit ancien conservé au laboratoire a une teneur en traceur inférieure à celle des produits récents analysés en parallèle, mais une intensité de fluorescence en solution au contraire supérieure, ce qui confirmerait un changement de qualité des produits récents, qui pourrait venir de composants complémentaires des poudres ou de la forme de la fluorescéine elle-même, l'ajout de sels alcalins augmentant sa fluorescence, due à l'anion de ce sel.

Cette variabilité tient aux pratiques des fabricants, qui peuvent modifier la composition de leurs produits, par ajouts d'additifs, afin d'en abaisser le prix, et à celles des fournisseurs, qui peuvent avoir plusieurs partenaires différents parmi ces fabricants pour un même traceur, ou être amenés à s'approvisionner chez des fabricants différents de leurs partenaires habituels, ou à s'approvisionner chez des confrères dont ils ne maîtrisent pas la qualité des produits, ou encore procèdent parfois eux-mêmes à des mélanges de produits de différentes provenances, afin de disposer de stocks permanents de traceurs (communications des fournisseurs). Pour toutes ces raisons, la variabilité de la teneur en traceur des produits est, par ailleurs, incontrôlable, ce qui explique pourquoi leurs fiches techniques sont généralement inexactes, ou alors volontairement non fournies par certains revendeurs (Tableau).

Cette variabilité indétectable nuit aux bonnes pratiques du traçage, puisqu'elle ne permet pas de contrôler la masse exacte de traceur effectivement utilisée pour les injections, et peut également avoir une incidence sur la qualité des analyses si celles-ci ne sont pas rigoureusement effectuées avec des étalons fabriqués à partir du produit qui a été injecté, puisque l'intensité de fluorescence en solution des traceurs est directement proportionnelle à leur pureté.

Par ailleurs, la formation de mousse lors de la mise en solution de traceurs, particulièrement gênante pour les praticiens ayant à les injecter en grandes quantités lors d'une opération de traçage, d'autant

plus que dans ce cas ils doivent alors généralement procéder à cette dissolution sur le site d'injection, a été confirmée dans le cas de certaines uranines et éosines (Tableau), et apparaît inévitable au-delà d'une certaine concentration de ces traceurs (communications des fournisseurs).

Synthèse des données de qualité obtenues sur les produits traceurs commerciaux étudiés.

Traceur	Uranine												
	F1U1	F1Up1	F1Up2	F1Up3	F2U1	F2Up1	F2Up2	F2Up3	F3U1	F3Up1	F3Up2	F3Up3	TCUp1
Produit commercial	<i>Propriétés cruciales pour les applications hydrogéologiques</i>												
Produit ne contenant pas d'autre composant fluorescent que le traceur vendu, et fluoresçant aux longueurs d'onde connues dans la littérature	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit de bonne pureté ou de pureté précisée dans une fiche technique exacte	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Fiche technique précise et exacte pour les données indispensables	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	-
Produit conservatif en solution sur plusieurs mois dans les conditions du laboratoire et en l'absence d'exposition à la lumière	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
<i>Propriétés gênantes pour les applications hydrogéologiques</i>													
Présence d'une part d'insoluble dans la poudre	-	😊	😊	😊	-	😊	😊	😊	-	😊	😊	😊	😊
Produit moussant en solution	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Traceur	Uranine				Eosine				Naphthionate de sodium				
	F4Up2	F5Up3	F6Up3	F1Ep1	F1Ep3	F2Ep1	F2Ep2	F2Ep3	F1Np1	F1Np3	F2Np1	F2Np3	TCNp1
Produit commercial	<i>Propriétés cruciales pour les applications hydrogéologiques</i>												
Produit ne contenant pas d'autre composant fluorescent que le traceur vendu, et fluoresçant aux longueurs d'onde connues dans la littérature	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit de bonne pureté ou de pureté précisée dans une fiche technique exacte	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Fiche technique précise et exacte pour les données indispensables	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	-
Produit conservatif en solution sur plusieurs mois dans les conditions du laboratoire et en l'absence d'exposition à la lumière	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
<i>Propriétés gênantes pour les applications hydrogéologiques</i>													
Présence d'une part d'insoluble dans la poudre	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit moussant en solution	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Traceur	Acide amino G					Sulforhodamine B			Sulforhodamine G				
	F1AGp1	F1AGp3	F2AGp1	F2AGp2	F2AGp3	TCAGp1	F1SBp1	F1SBp2	F2SBp1	F2SBp3	F1SGp1	F1SGp3	F2SGp1
Produit commercial	<i>Propriétés cruciales pour les applications hydrogéologiques</i>												
Produit ne contenant pas d'autre composant fluorescent que le traceur vendu, et fluoresçant aux longueurs d'onde connues dans la littérature	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit de bonne pureté ou de pureté précisée dans une fiche technique exacte	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Fiche technique précise et exacte pour les données indispensables	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit conservatif en solution sur plusieurs mois dans les conditions du laboratoire et en l'absence d'exposition à la lumière	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
<i>Propriétés gênantes pour les applications hydrogéologiques</i>													
Présence d'une part d'insoluble dans la poudre	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊
Produit moussant en solution	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊

😊 : qualité correcte pour les applications hydrogéologiques ; 😊 : qualité à améliorer (ou dégradée, dans le cas des traceurs anciens) ; - : sans objet. Les références des produits vendus par chacun des 6 fournisseurs (F1 à F6) se distinguent par une couleur différente, les produits anciens (TC pour Traceur CETRAHE) étant portés en noir. U : uranine ; E : éosine ; SB : sulforhodamine B ; SG : sulforhodamine G ; N : naphthionate de sodium ; AG : acide amino G. Le numéro (1 à 3) renvoie à la série d'analyses, p est pour poudre.

Au-delà des données obtenues sur les produits traceurs commerciaux, cette étude interlaboratoires inédite et de grande ampleur aura également permis d'apporter des informations nouvelles sur les propriétés des molécules fluorescentes elles-mêmes, notamment du point de vue de leur photosensibilité, et des cinétiques de photodégradation comparées entre traceurs proches : éosine et uranine d'une part, qui sont les deux traceurs les plus photosensibles parmi ceux étudiés, acide amino G et naphthionate de sodium d'autre part, enfin sulforhodamines B et G. Il apparaît notamment que l'acide amino G, pour lequel on dispose du moins de données dans la littérature, n'est pas 2 fois moins photosensible que le naphthionate de sodium (Käss 1998), mais au contraire beaucoup plus ; les sulforhodamines ne peuvent pas non plus être considérées comme totalement insensibles à la lumière dans les premiers jours à semaines d'exposition à la lumière (Käss 1998, Leibundgut et al. 2009).

Les pratiques analytiques en matière de traçage hydrogéologique par produits fluorescents auront également été confortées ou améliorées par cette étude. Les résultats confirment que les déterminations des concentrations de traceurs dans les échantillons prélevés aux points de suivi doivent être réalisées grâce à des étalons fabriqués à partir de l'eau de ces points, c'est-à-dire

notamment, dans le cas de l'uranine, dont l'intensité de fluorescence varie fortement dans toute la gamme des pH rencontrés dans les eaux naturelles, au même pH ; la correction de pH généralement pratiquée pour amener les solutions d'uranine dans leur zone de fluorescence maximale (pH > 8,4), ne doit être réalisée qu'en dernier recours, et avec un tampon de type Tris-HCl, qui est le seul parmi ceux testés permettant une stabilisation durable du pH dans le temps, mais dont l'ajout se traduit par une augmentation de la conductivité électrique des solutions jusqu'à des valeurs très supérieures aux conductivités de la plupart des eaux naturelles. Les résultats démontrent également qu'étalons et échantillons ne peuvent être comparés que s'ils sont passés dans la même série d'analyses, aucune des méthodes de correction de l'intensité de fluorescence testées (y compris la correction par l'aire du pic Raman de l'eau préconisée par Lawaetz & Stedmon en 2009) ne permettant d'obtenir des mesures d'intensité de fluorescence normalisées indépendantes des conditions analytiques. La correction par l'aire du pic Raman de l'eau permet toutefois d'obtenir une certaine harmonisation des mesures entre séries d'analyses pour le même appareil d'un même laboratoire, qui soit suffisante pour qu'une relation de proportionnalité entre intensité de fluorescence en solution et teneur en traceur dans les poudres soit vérifiée sur cet appareil, dans ces conditions contrôlées, d'une série analytique à l'autre dans la très grande majorité des cas.

Perspectives

Cette étude aura permis de sensibiliser les fournisseurs spécialisés dans le traçage hydrogéologique, avec qui les résultats ont été discutés, aux enjeux environnementaux et pour la ressource en eau, liés à la composition de leurs produits. Le rapport devrait leur servir de levier pour obtenir, des fabricants de traceurs, des produits de meilleure qualité, ou au moins plus constante, et des informations techniques plus fiables sur les lots fournis (communications des fournisseurs). L'établissement d'abaques basés sur la relation de proportionnalité mise en évidence par cette étude, entre intensité de fluorescence en solution des traceurs, et pureté des poudres, pourrait permettre d'introduire à l'avenir une forme de contrôle qualité sur les produits disponibles, par les laboratoires spécialisés dans ces analyses.

Les résultats devraient inciter les praticiens du traçage à ne se fournir en produits traceurs que chez les revendeurs spécialisés dans le domaine. Les estimations des quantités à injecter devront désormais prendre en compte la pureté estimée des produits. La fiabilité des analyses quantitatives ne pourra être assurée que sur la base d'étalonnages réalisés à partir des produits effectivement utilisés, et des eaux prélevées aux points de suivi des opérations. Les praticiens devraient également être encouragés à porter encore plus d'attention à la bonne conservation des produits avant leur utilisation, et à la protection contre la lumière des échantillons au point de suivi et jusqu'à leur analyse, y compris pour les traceurs considérés jusqu'ici comme peu, voire pas photodégradables (acide amino G particulièrement, mais aussi sulforhodamines).

Références

- Défarage C. Jozja N. Dufour A. Meus P. Devouge-Boyer C. Hubert M. Marcotte S. 2020. Etude de la qualité des produits fluorescents utilisés en traçage hydrogéologique. OFB, 190 p.
- Dörfliger N. Crochet P. Guérin R. Jozja N. Marsaud B. Mondain P.H. Muet P. Plagnes V. 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.
- EPNAC 2013. Contenu des études préalables à la réalisation d'une Zone de Rejet Végétalisée. IRSTEA, mars 2013, 16 p.
- Käss W. 1998. Tracing Technique in Geohydrology. Balkema, 581 p.
- Lafortune S. Gombert P. Pokryszka Z. Lacroix E. Donato P. Jozja N. 2020 Monitoring scheme for the detection of hydrogen leakage from a deep underground storage. Part 1: On-site validation of an experimental protocol via the combined injection of helium and tracers into an aquifer. Applied Sciences, 10, 6058.
- Lawaetz A.J. Stedmon C.A. 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. Applied Spectroscopy, v. 63, p. 936-940.
- Leibundgut C. Maloszewski P. Külls C. 2009. Tracers in Hydrology. Wiley-Blackwell, 415 p.
- Waduge A. Cohen E. Divine C. 2013. Tracer testing strategies for effective design and implementation of in situ groundwater remediation. Journal of Environmental Science and Engineering A, v. 2, p. 759-769.

Auteurs : Christian DÉFARGE (christian.defarge@univ-orleans.fr), Nevila JOZJA, Audrey DUFOUR : Université d'Orléans, Cellule R&D CETRAHE : <https://www.univ-orleans.fr/fr/cetrahe> ; Philippe MEUS : European Water Tracing Services, Aquapôle de l'Université de Liège ; Christine DEVOUGE-BOYER, Marie HUBERT-ROUX, Stéphane MARCOTTE : Laboratoire COBRA, Normandie Université, Rouen.