

Protocole opérationnel de gestion de sites par ATTEnuation NATurelle dans le contexte réglementaire français

Projet ATTENA – Phase 2

Janvier 2013

Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par A.Saada, C.Blanc, S.Colombano, C.Zornig, E. Verardo. Avec la collaboration de J.L.Crabos, S.Dehez, P.Charbonnier, T.Delloye, S.Kaskassian, J.M.Côme, F. Quiot

Coordination technique : Yves Duclos – Service Friches Urbaines et Sites pollués (SFUSP)
– Direction Villes et Territoires Durables (DVTD) – ADEME (Angers)



REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'ADEME (convention n°0572C0064), ArcelorMittal Real Estate France, Rhodia et Total pour le soutien financier du projet. Nos remerciements vont également aux membres du Groupe d'Utilisateurs du projet ATTENA, pour l'aide qu'ils ont apporté à l'élaboration du protocole ATTENA, ainsi qu'aux membres du comité scientifique pour leur disponibilité et leur contribution à la rédaction des modes opératoires.

En français :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

SYNTHESE

Le projet de recherche ATTENA – Phase 2 est coordonné par le BRGM, avec un partenariat public (ADEME, l'INERIS, l'IFP,) et industriel (l'APESA, Arcelor Real Estate France, TOTAL, Rhodia et BURGEAP).

L'objectif de ce projet est triple :

- En premier lieu, il s'agit de développer un protocole opérationnel permettant la déclinaison puis la gestion de sites pollués par atténuation naturelle (AN) dans le contexte réglementaire et méthodologique français actuel pour les 3 principales familles de polluants organiques (hydrocarbures pétroliers, HAP, solvants chlorés).
- Le second objectif consiste en une démonstration opérationnelle, basée sur ce protocole, sur 3 sites reconnus contaminés par ces polluants organiques. Sur le site pollué aux solvants chlorés, une application du protocole MACAOH est réalisée parallèlement à la démonstration ATTENA.
- Le troisième objectif du projet ATTENA porte sur le développement et la validation d'outils *in situ* de caractérisation et de surveillance des sites permettant d'obtenir une vision globale de la pollution (source et émissions), ce qui tend le plus souvent vers une amélioration du ratio entre le coût des investigations et les connaissances du fonctionnement du site.

Cette démarche entre dans le cadre de la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, encadrée par la Note Ministérielle du 08 février 2007 du MEEDDAT. Cette approche méthodologique replace plus particulièrement la compréhension du fonctionnement des sites et l'identification des enjeux, et par conséquent l'élaboration du schéma conceptuel, au cœur de la gestion des sites et sols pollués.

La présente étude consiste en l'élaboration d'un **protocole** de gestion par atténuation naturelle (phase 2 du projet ATTENA).

Le protocole se présente comme un outil favorisant la nécessaire concertation entre les différentes parties prenantes (administrations, donneur d'ordre, consultant ...) pour construire une proposition de gestion par AN dans le cadre du plan de gestion présenté à l'administration.

Le but de ce protocole est de déterminer les phases clefs à valider afin de qualifier et quantifier les phénomènes naturels régissant le comportement des polluants sur les sites. Ce protocole est basé sur les protocoles existants actuellement aux Etats-Unis et en Europe (Allemagne, Angleterre et Pays-Bas notamment).

L'élaboration de ce protocole a été examinée par :

- un groupe de travail constitué des représentants des partenaires du projet ATTENA,
- un groupe d'utilisateurs constitué des différents acteurs et parties prenantes de la gestion des sites et sols pollués (bureaux d'études, administration, responsables de sites, sociétés de travaux, ...).

Ce protocole de gestion par AN est élaboré en cohérence avec la politique de gestion nationale dans le domaine des sites et sols pollués (SSP). L'intégration de l'AN dans la méthodologie SSP est discutée et détaillée (ex : compatibilité de l'AN avec les mesures et notions de maîtrise des sources, des transferts et des impacts ; mécanismes à prendre en compte, comparaison aux autres mesures de gestion à travers un bilan coût/avantage, ...). Le protocole est décliné pour chacune des trois familles de polluants ciblés.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	2
Synthèse	3
SOMMAIRE	5
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	7
Préambule.....	9
1. Introduction et objectifs	11
1.1 CONTEXTE	11
1.2 DEFINITION DE L'ATTENUATION NATURELLE	11
1.3 OBJECTIF	12
1.4 LIMITES.....	13
1.5 DEFINITION DE L'ATTENUATION NATURELLE DANS LA METHODOLOGIE DE GESTION DES SITES ET SOLS POLLUES.....	13
2. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle	15
2.1 ZONES SOURCES ET PANACHE DE POLLUTION	15
2.2 COMPORTEMENT DES POLLUANTS.....	19
2.3 CONDITIONS HYDROGEOCHIMIQUES FAVORABLES ET NECESSAIRES AUX PROCESSUS D'AN	21
2.3.1 Processus destructifs biotiques et conditions redox	21
2.3.2 Bilan des accepteurs et donneurs d'électrons	23
2.3.3 Les preuves complémentaires	27
2.3.4 Mécanismes d'AN	28
2.4 QUANTIFICATION DES MECANISMES D'ATTENUATION NATURELLE.....	28
2.4.1 Mécanismes non destructifs.....	29
2.4.2 Mécanismes destructifs biotiques et détermination des taux de biodégradation	29
2.5 MODELISATION.....	31
2.5.1 Objectifs de la modélisation	31
2.5.2 Le choix du modèle.....	31
2.5.3 Définition des paramètres du modèle.....	32
2.5.4 Validation et prédictions du modèle	32
2.5.5 Evaluation des prédictions du modèle.....	33

3. Mise en œuvre d'une étude de démonstration d'atténuation naturelle	35
3.1 HYPOTHESES PREALABLES A LA GESTION PAR AN.....	35
3.2 QUANTIFICATION DE LA SOURCE	35
3.3 QUANTIFICATION DU PANACHE	36
3.4 ELABORATION DU SCHEMA CONCEPTUEL DANS LE CADRE D'UNE GESTION PAR ATTENUATION NATURELLE.....	36
3.4.1 Données à acquérir dans les études historiques, documentaires et mémorielles (A110).....	37
3.4.2 Données à acquérir dans l'étude de vulnérabilité des milieux (A120).....	39
3.5 CRITERES D'EVALUATION DE LA FAISABILITE DE L'AN	40
3.5.1 Etude de faisabilité	40
3.5.2 Etude de traitabilité (B120, B130)	40
3.6 MODALITES D'UNE GESTION PAR AN OU PLAN DE SURVEILLANCE	43
3.6.1 Surveillance	43
3.6.2 Paramètres à mesurer et fréquence des campagnes de mesure	44
4. L'atténuation naturelle dans 4 grands contextes de gestion	45
4.1 CAS A : JE SUIS EXPLOITANT D'UNE ICPE, J'AI MIS EN PLACE UNE SURVEILLANCE SUITE A UNE POLLUTION ANCIENNE	46
4.1.1 Vérifications préalables.....	46
4.1.2 Intérêt de mettre en évidence les phénomènes d'AN ?	46
4.1.3 Comment mettre en évidence des phénomènes d'AN ?	47
4.1.4 Mise en place d'une surveillance d'AN.....	47
4.1.5 Comment dynamiser mon atténuation naturelle ?.....	47
4.2 CAS B : JE SUIS EXPLOITANT D'UNE ICPE, JE VIENS JUSTE DE DETECTER UNE POLLUTION AU NIVEAU DE MON RESEAU PIEZOMETRIQUE.....	48
4.3 CAS C : JE SUIS UN AMENAGEUR/PROMOTEUR ET JE DOIS DE POLLUER MON TERRAIN AVANT REDEVELOPPEMENT	51
4.3.1 Bilan coûts-avantages.....	51
4.3.2 Comment prendre en compte l'AN dans le bilan coûts-avantages ?	51
4.3.3 Suivi de l'AN	52
4.4 CAS D : JE SUIS UN POUVOIR PUBLIC EN CHARGE D'UNE GRANDE MASSE D'EAU ET LA NAPPE EST POLLUEE.....	52
4.4.1 Comment mettre en évidence l'atténuation naturelle ?.....	52
4.4.2 Que m'apporte la mise en évidence de l'AN ?	52
5. Conclusion de l'étude.....	55
Bibliographie	57
Glossaire.....	60

Annexe 1 Caractéristiques physico-chimiques des polluants.....	62
Annexe 2 Paramètres analytiques pour l'évaluation qualitative de l'AN.....	67
Annexe 3 Quantification des mécanismes abiotiques.....	71
Annexe 4 Quantification des mécanismes biotiques.....	79
Annexe 5 Paramètres d'entrée	92

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Illustration d'un comportement de LNAPL	16
Figure 2 : Illustration d'un comportement de DNAPL.....	16
Figure 3 : Evolution d'un panache de polluants en phase aqueuse (adaptée de Sinke et Le Hécho, 1999).....	17
Figure 4 : Longueurs moyennes constatées de panaches en Europe (vert foncé) et longueurs maximum des panaches dans 75 % des cas (vert clair) en fonction du type de polluants : n = nombre de sites étudiés (d'après Schiedek et al., 1997, Stupp & Paus, 1999 ; Christensen et al., 2001 ; Newell and Connor, 1998).....	18
Figure 5 : Conditions favorables à la dégradation des polluants organiques (d'après Langenhoff, 2007).....	22
Figure 6 : Evolution schématique des concentrations en accepteurs d'électrons et des conditions redox dans un écoulement monodimensionnel (source : MACAOH, d'après Carey et al., 2000)23	
Figure 7 : Processus de dégradation biotique et abiotique de la plupart de solvants chlorés (Extrait de MACAOH, d'après Vogel et al., 1987).....	24
Figure 8 : Comparaison des résultats du modèle avec les données de terrain	30
Figure 9 : Données à acquérir lors de l'étape 1 du protocole d'atténuation naturelle.....	37
Figure 10 : Représentation schématique de la définition du plan de surveillance.	43
Figure 11 : Cycle de vie d'un panache soumis à l'atténuation naturelle (Sinke et Le Hécho, 1999)	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Critères d'appréciation du comportement des produits organiques (BRGM, 2008, d'après Pellet, 1994).....	20
Tableau 2 : Consommation séquentielle des accepteurs d'électrons (source : MACAOH d'après US-EPA,1998)	22
Tableau 3 : Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des COHV.	24
Tableau 4 :Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des HAP	25

Tableau 5 :Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des BTEX et éthers carburants (U.S. EPA, 1999) ... 26

Tableau 6 : Mécanismes prépondérants pour l'AN des polluants organiques (d'après LABO, 2010 et Carey, 2010) : •• : mécanisme principal (pouvant concourir à un abattement significatif des concentrations en polluant) ; • : mécanisme existant (reporté dans la littérature) ; • ? : mécanisme probable 28

Tableau 7 : Paramètres d'évaluation des contextes géologiques, hydrogéologiques et hydrographiques du site 38

Tableau 8 : Critères nécessaires pour déterminer la faisabilité de l'atténuation naturelle (d'après Carey et al., 2000) 42

Tableau 9 : Paramètres à prendre en compte lors du suivi à court terme. 44

PREAMBULE

Le projet de recherche ATTENA a été coordonné par le BRGM, avec un partenariat public (ADEME, l'INERIS) et privé (l'APESA, ArcelorMittal Real Estate France, BURGEAP, Rhodia et TOTAL). Le rôle de chacun des partenaires du projet est présenté dans le tableau ci-dessous.

Organisme	Rôle dans le projet ATTENA
ADEME	Suivi scientifique du projet
BRGM	Coordination du projet ; Responsable du protocole ATTENA, de l'application du protocole ATTENA sur les sites 2 (HAP) et 3 (hydrocarbures pétroliers), des modes opératoires consacrés aux outils géophysique et isotopique, participation aux modes opératoires analyse de gaz et capteurs passifs
APESA	Responsable de la communication du projet et coordination des travaux du groupe utilisateur
ArcelorMittal Real Estate France	Mise à disposition du site 2. Participation à l'élaboration du protocole et à son application sur le site 2.
BURGEAP	Mise à disposition du site 1. Participation à l'élaboration du protocole ATTENA. Responsable de l'application des guides Macaoh sur le site 1 (solvants chlorés)
INERIS	Participation à l'élaboration du protocole ATTENA ; responsable de l'application du protocole ATTENA sur le site 1 (solvants chlorés) ; responsable des modes opératoires analyse de gaz et capteurs passifs
RHODIA	Participation à l'élaboration du protocole ATTENA
TOTAL	Mise à disposition du site 3. Participation à l'élaboration du protocole et à son application sur le site 3.

Rôle de chacun des partenaires du projet ATTENA

L'objectif du projet ATTENA est triple :

- En premier lieu, il s'est agit de développer un protocole opérationnel d'utilisation de l'atténuation naturelle permettant une gestion proportionnée et raisonnée des sites pollués par certains polluants organiques (solvants chlorés, hydrocarbures pétroliers, HAP) dans le contexte réglementaire et méthodologique français actuel. Ce protocole a été élaboré à travers le travail d'un groupe d'utilisateur, constitué de représentants des différentes parties prenantes de la thématique des sites et sols pollués : industriels, administration, bureaux d'étude, sociétés de travaux, organismes de recherche. Le détail des membres du groupe d'utilisateurs est donné dans le Tableau suivant.

Organisme	Représentant
MEDDE/DGPR/BSSS	Dominique Gilbert
DREAL	Jérémie Heinz (DREAL Alsace), Erika Peixoto (DREAL Lorraine)
BRGM	Céline Blanc, Stéfano Colombano, Alain Saada, Laurent Rouvreau, Elicia Verardo, Clément Zornig
ADEME	Yves Duclos, Nadine Dueso
TOTAL	Yannick Bret, Sébastien Dehez, Agathe Reubrez
ArcelorMittal Real Estate France	Patrick Charbonnier
Rhodia Services	Thierry Delloye
INERIS	Fabrice Quiot, Claire Rollin
APESA	Jean-Louis Crabos, Jean-François Lascourreges
BURGEAP	Sébastien Kaskassian, Jean-Marie Côme
UIC	David Cazaux (Solvay)
UIMM	Christian Cornet (CETIM)
EPF Yvelines	Thomas Lacaze
UPDS	Franck Karg (HPC Envirotec), Joachim Maier (ICF), Sophie Michel, Thierry Gisbert (ARCADIS), Alain Dumestre (SERPOL)
UCIE	Thierry Blondel

Constitution du Groupe Utilisateur du projet ATTENA

- Dans un second temps, il s'est agit de confronter ce protocole sur 3 sites, mis à disposition par les partenaires du projet, afin de tester ses possibilités d'application sur des cas réels et d'apporter des améliorations pratiques pour l'utilisation de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites.
- Enfin, le projet ATTENA a visé à développer et/ou tester des outils de caractérisation dans l'objectif de faciliter la mise en évidence de l'efficacité de l'AN sur un site. Ces outils (géophysique, isotopie, analyse de gaz, capteurs passifs) étaient destinés à améliorer la caractérisation des zones sources et panache, où à faciliter l'identification des mécanismes contribuant à l'atténuation naturelle, en particulier des processus de biodégradation. Des modes opératoires de l'utilisation de ces outils ont été rédigés au cours du projet dans l'objectif de permettre aux professionnels une appropriation facilitée. Ces modes opératoires ont été examinés et validés au cours du projet par un comité scientifique constitué de spécialistes issus du monde Académique présentés ci-dessous

Membres du Comité Scientifique du projet ATTENA	Organisme
Peter Werner	Université de Dresde (D). Coordinateur du programme national allemand KORA. http://www.natural-attenuation.de/
Gerhardt Schäfer	Université Louis Pasteur – Strasbourg
Patrick Höhener	Université de Provence

Comité Scientifique du projet ATTENA

Les différents livrables du projet (protocole, cas d'étude, modes opératoires) sont publiés en ligne sur le site du projet ATTENA <http://attena.org/> et sur le site de l'ADEME.

1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 Contexte

Le projet de recherche ATTENA est coordonné par le BRGM, avec un partenariat public (ADEME, l'INERIS, l'APESA) et privé (ArcelorMittal Real Estate France, TOTAL, Rhodia et BURGEAP). Le but final de ce projet est de développer un protocole opérationnel d'évaluation et de mise en œuvre de l'atténuation naturelle comme une solution de gestion proportionnée et raisonnée des sites pollués par certains des polluants organiques (solvants chlorés, hydrocarbures pétroliers, HAP) dans le contexte réglementaire et méthodologique français actuel.

Le but de ce protocole est de déterminer les phases clés à valider, ainsi que les principaux paramètres à mesurer et les outils à déployer, afin de qualifier et quantifier les phénomènes naturels régissant le comportement des polluants sur le site. Ce protocole est basé sur les protocoles qui sont admis actuellement aux Etats-Unis (U.S. EPA, 1998 ; U.S. EPA, 1999 ; U.S. EPA, 2005 ; U.S. EPA, 2007), au Royaume Uni (Carey et al. 2000) et en Allemagne (H.L.U.G., 2005 ; LABO, 2009). Les guides méthodologiques français développés dans le cadre du projet de R&D MACAOH (ADEME, 2007a ; ADEME, 2007b) concernant spécifiquement les Composés Organo-Halogénés Volatils (COHV) ont également été utilisés.

Ce protocole a servi dans un premier temps de canevas pour la démonstration de l'atténuation naturelle sur 3 sites pilotes pollués par les 3 principales familles de polluants organiques (Hydrocarbures pétroliers, COHV, HAP). L'élaboration de ce protocole a ensuite été examinée par :

- un groupe de travail constitué des représentants des partenaires du projet ATTENA,
- un groupe d'utilisateurs constitué des différents acteurs et parties prenantes de la gestion des sites et sols pollués (bureaux d'études, administration, responsables de sites, sociétés de travaux, ...).

Le protocole présenté s'intègre dans le cadre de l'actuelle méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, encadrée par la note Ministérielle du 08 février 2007 du MEEDDAT.

1.2 Définition de l'atténuation naturelle

Avant de présenter le protocole élaboré au cours du projet ATTENA, un rappel de la définition de l'atténuation naturelle et des principaux mécanismes responsables de la migration des polluants dans les zones saturées et non saturées est effectué en introduction.

Les trois grandes classes de composés organiques étudiées dans le projet ATTENA sont les hydrocarbures pétroliers (BTEX et éthers carburants), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), et les Composés Organo-Halogénés Volatils (COHV). Depuis 25 ans, ces grandes classes de polluants essentiellement d'origine industrielle et très répandus, ont fait et font encore l'objet d'importants travaux de recherche relatifs à la capacité des microflore de l'environnement et du milieu souterrain à dégrader les molécules présentes. L'atténuation naturelle des composés organiques dans les aquifères est en effet plus particulièrement examinée depuis le début des années 1990 pour les hydrocarbures pétroliers et depuis la fin des années 1990 pour les COHV. Ces travaux ont conduit à la rédaction de protocoles américains d'utilisation de l'atténuation naturelle spécifiques à ces deux familles de polluants (U.S. EPA, 1999 ; U.S. EPA, 1998). Il n'existe en revanche pas de protocole spécifique pour les composés HAP même si le protocole anglais (Carey et al., 2000) et le protocole allemand (H.L.U.G, 2005 ; KORA, 2008, ITBA, 2008, LABO, 2009), qui ont une approche « multi-polluants », décrivent l'utilisation de l'AN pour ces molécules.

La littérature scientifique regroupe un grand nombre d'expressions relatives à la notion d'atténuation naturelle. Le processus global peut être présenté comme suit : « l'ensemble des mécanismes conduisant sans intervention humaine, à une diminution de la masse, la toxicité, la mobilité, le volume, le flux ou la concentration des polluants dans les sols ou les eaux souterraines. »

Compte tenu du cadre méthodologique français, nous retiendrons, dans ce projet, que les mécanismes d'atténuation naturelle désignent l'ensemble des processus naturels qui concourent à la diminution spatio-temporelle d'un panache de pollution (composés dissous et/ou vapeurs).

Le choix de nombre de ces expressions laisse toutefois transparaître que les "processus biologiques" qui peuvent effectivement jouer un rôle prépondérant sont souvent mis en avant. C'est ainsi que, pour des raisons de clarté, la directive OSWER de l'US-EPA (U.S. EPA, 1999) recommande l'usage de « *Monitored Natural Attenuation* » (MNA). Dans cette notion, le point de vue et l'objectif se sont déplacés. Il ne s'agit plus seulement d'un phénomène naturel englobant les différents mécanismes qui contribuent à faire diminuer les concentrations en polluants, mais bien du suivi analytique, du contrôle de la pollution à long terme, de la compréhension des mécanismes, et de l'utilisation de la modélisation prédictive justifiant l'utilisation de l'AN dans le cadre de la gestion ou du traitement d'un site.

Dans le cadre de ce document, « la mesure de gestion d'un site par Atténuation Naturelle des polluants dissous dans les eaux souterraines ou des vapeurs dans l'air des sols » comprend :

- la mise en évidence des processus d'AN : processus physiques, chimiques et biologiques qui, dans des conditions favorables, agissent sans intervention humaine et réduisent la masse, la toxicité, la mobilité, le volume, le flux ou la concentration de polluants dans le milieu souterrain. Ces mécanismes comprennent les phénomènes de biodégradation, dégradation abiotique (chimique), dispersion, dilution, adsorption, volatilisation, les stabilisations chimiques ou biologiques, la transformation des polluants.
- la démonstration que les performances des processus d'AN permettent d'atteindre le niveau d'objectifs fixé par le plan de gestion. Cette démonstration de la solution de gestion par AN est proposée dans le cadre du plan de gestion présenté aux autorités compétentes.
- la définition et l'application d'un plan de surveillance permettant de s'assurer du respect de la solution de gestion par AN à atteindre les objectifs fixés dans le cadre du plan de gestion.

Bien que l'étude de démonstration englobe la compréhension des processus présents dans la source et les panaches de polluants (dissous dans la nappe et vapeurs dans l'air des sols), l'application de l'AN comme mesure de gestion (= surveillance) est très souvent réalisée sur la nappe souterraine. La transposition du protocole présenté dans ce document peut (et doit) cependant être faite aux panaches gazeux lorsque ceux-ci sont le principal vecteur des polluants vers les cibles identifiées.

1.3 Objectif

L'objectif de ce protocole est de faciliter l'utilisation de l'atténuation naturelle (AN) dans le contexte réglementaire français. Dans cet objectif, la première partie du protocole décrit l'état des connaissances actuelles sur l'atténuation naturelle.

La seconde partie du document définit les conditions de mise en œuvre opérationnelle d'une étude d'atténuation naturelle dans le contexte réglementaire français.

La troisième partie du document décrit les quatre principaux contextes de gestion dans le domaine des sites et sols pollués dans lesquels l'atténuation naturelle peut être appliquée.

1.4 Limites

Le protocole d'atténuation naturelle proposé par le projet ATTENA ne concerne que le milieu « eaux souterraines ». L'essentiel des études d'AN portent sur le milieu « eaux souterraines », qui constituent le milieu participant principalement au transfert de la pollution ainsi que celui dans lequel le polluant réagit, en particulier par l'intermédiaire des micro-organismes (réactions de biodégradation). Selon la complexité des sites, la description de leur fonctionnement nécessitera toutefois de caractériser les milieux « sols », qui contiennent le plus souvent les sources de polluants, et « air » dans lesquels peuvent être présents des panaches de polluants gazeux.

Les polluants étudiés dans le cadre de ce protocole d'atténuation ne concernent que les familles de polluant suivantes : solvants chlorés (COHV), hydrocarbures pétroliers (BTEX et éthers carburants principalement), et HAP. Des mécanismes d'atténuation naturelle existent pour d'autres composés organiques et pour les métaux et métalloïdes mais ne sont pas abordés dans le présent rapport.

Le rapport est rédigé eu égard au contexte réglementaire en vigueur (septembre 2012).

La liste de certains paramètres et modèles n'a pas vocation à être exhaustive et peut évoluer au cours du temps.

1.5 Définition de l'atténuation naturelle dans la méthodologie de gestion des sites et sols pollués

Dans certains cas, notamment lorsque les pollutions des milieux sont diffuses et les niveaux de concentration des polluants, généralement bas, sont stabilisés ou en régression, les options de gestion reposant sur la régénération ou l'atténuation naturelle sont alors envisageables (Annexe 2, circulaire du 08 février 2007).

Cette option est retenue :

- lorsque l'impossibilité de suppression des pollutions a été démontrée ou qu'il n'apparaît pas souhaitable, dans une logique de développement durable et de bilan environnemental global, de poursuivre plus en avant les opérations de dépollution ;
- lorsqu'il est démontré que les niveaux résiduels de pollution sont compatibles avec les usages constatés ou envisagés des milieux ;
- à condition d'être accompagnée d'une surveillance appropriée des milieux.

Selon le cas, une vigilance sur les changements d'usage à venir et une information systématique des acquéreurs par le biais des documents d'urbanisme ou fonciers (Conservation des hypothèques) peuvent également être nécessaires.

Pour rappel, en tout premier lieu, les possibilités de suppression des sources de pollution et de leurs impacts doivent être dûment recherchées. La maîtrise des sources repose sur deux principes fondamentaux qui s'appliqueront à l'ensemble des cas d'étude ci-dessous :

- ***délimitation de la source de pollution,***
- ***délimitation de l'impact de la source de pollution.***

La quantification de la source de pollution et de son impact est développée aux paragraphes 3.2 et 3.3. Ce sont des prérequis indispensables à l'ensemble des contextes de gestion.

2. ETAT DES CONNAISSANCES SUR L'ATTÉNUATION NATURELLE

2.1 Zones sources et panache de pollution

Les processus de migration dans le sol et dans les aquifères des polluants peu miscibles à l'eau tels que les hydrocarbures pétroliers, les produits de la pyrolyse de la houille (HAP¹ et BTEX² notamment), et les composés organo-halogénés volatils sont assez bien connus. La densité des composés présents affecte les distributions verticales des polluants dans les aquifères. En effet, la phase organique est principalement présente dans la zone de battement et la frange capillaire de la nappe pour les hydrocarbures pétroliers dont la densité est inférieure à celle de l'eau (LNAPL, « *Light Non Aqueous Phase Liquid* »), alors qu'elle est généralement répartie dans le réservoir aquifère de façon discrète, sous forme de lentilles et micro gouttelettes finement dispersées ou accumulées, pour les composés organo-halogénés ou les HAP, dont la densité est supérieure à celle de l'eau (DNAPL, « *Dense Non Aqueous Phase Liquid* »).

Les mécanismes de propagation de ces polluants peu miscibles à l'eau peuvent être décrits en deux processus :

- **un déplacement de la phase organique** dans le milieu souterrain (phénomènes d'imprégnation à la fois dans la zone non saturée et dans la zone saturée). Le milieu souterrain est un milieu poreux dans lequel la saturation à l'eau et la nature du sol (les phénomènes capillaires entre autres) jouent un rôle prépondérant dans la mobilité des sources de pollution. Lors d'un écoulement en milieu poreux, la phase organique se déplace par gravité dans le sol. Ce déplacement est facilité par une faible viscosité du produit. Le positionnement de la zone source dépend donc de la densité de la phase organique ; il n'est pas le même dans le cas des DNAPL et des LNAPL³ :
 - la phase organique des composés du type LNAPL, dont la densité est inférieure à 1 (cas des HC pétroliers), génère une zone polluée à saturation résiduelle dans la zone non saturée. La mobilité de la phase organique d'un tel corps d'imprégnation est fortement réduite. Lorsque la quantité de LNAPL dépasse la capacité de rétention du sol, contrecarre les forces de capillarité et forme une phase physique continue dans la porosité du sol, la LNAPL migre et peut atteindre la zone saturée au contact de laquelle elle forme un film d'hydrocarbures en surface de la nappe. Cette phase hydrocarbure peut ensuite se disperser dans la zone de battement de nappe.
 - la phase organique des composés du type DNAPL, dont la densité est supérieure à 1 (c'est-à-dire COHV ou HAP), peut poursuivre son écoulement gravitaire sous le niveau de la nappe (toit de la nappe) et peut ainsi migrer verticalement, si la masse de la phase continue de DNAPL est suffisante, jusqu'à un horizon imperméable.

**NB : DNAPL et LNAPL correspondent à une distinction de produits polluants basée sur la densité par rapport à l'eau et sur le comportement flottant ou plongeant de ces derniers. Ces phases libres non miscibles sont constituées de substances organiques pures ou de mélanges de substances de densité spécifiques variables, supérieures ou inférieures à 1. Des substances de densités inférieures à 1 peuvent ainsi être incorporées dans un mélange DNAPL et se retrouver au sein d'un réservoir aquifère.*

¹ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques constituants des goudrons de houille

² Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes

³ Les 2 termes LNAPL et DNAPL sont inclus dans le terme plus général de NAPL (« *Non Aqueous Phase Liquid* »)

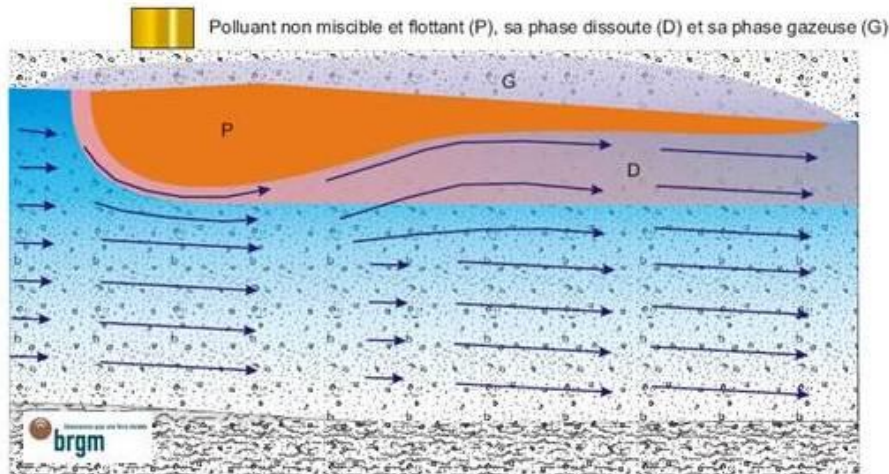


Figure 1 : Illustration d'un comportement de LNAPL

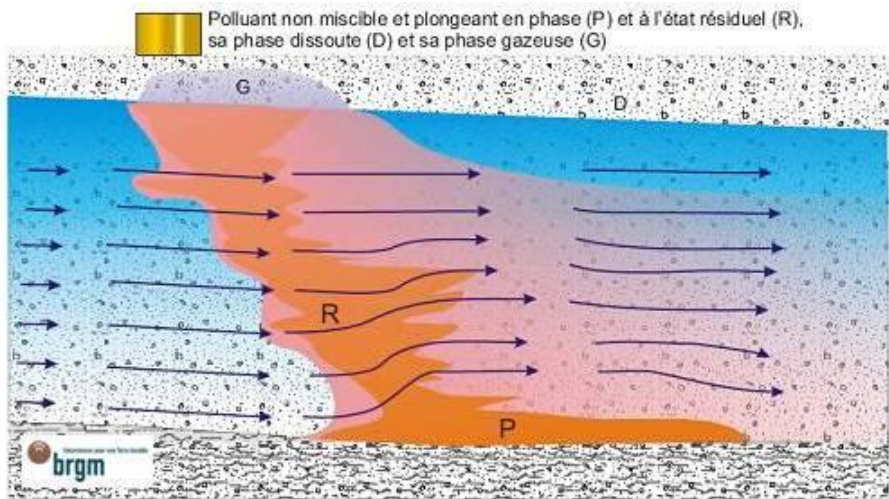


Figure 2 : Illustration d'un comportement de DNAPL

- **des processus de mobilisation** de la phase organique et des polluants :
 - en zone non saturée, concernant les LNAPL et les DNAPL, les processus sont multiples : remobilisation du corps d'imprégnation avec les battements de nappe (si la saturation est supérieure à la saturation résiduelle), transfert (selon la composition de la phase huile) vers l'eau et vers l'air (air du sol puis air atmosphérique).
 - en zone saturée, concernant systématiquement les DNAPL, et les LNAPL dans les situations de niveau haut des nappes phréatiques, les mobilisations sont essentiellement des processus de transfert à l'eau.

Par ces mécanismes de mobilisation, les corps d'imprégnation (volume d'aquifère présentant des composés sous forme de phase organique) conduisent au développement d'émissions polluantes matérialisées spatialement par un **panache**⁴ :

⁴ Le panache est matérialisé et limité par des lignes d'iso concentrations. La configuration du panache peut être variable selon l'iso concentration limite retenue.

- **de composés dissous**, dans l'aquifère, par solubilisation progressive et sélective en fonction de la solubilité du (ou des) composés présent(s) dans la zone source ainsi que de leur abondance relative,
- **de composés gazeux**, dans le volume occupé par l'air dans la zone non saturée, par volatilisation sélective, en fonction de la tension de vapeur du (ou des) polluant(s) présent(s) dans la zone source, ou en fonction de la constante de Henry du (ou des) polluant(s) présent(s) préalablement dissous dans la nappe.

Au sein de l'aquifère, le panache est donc alimenté par le processus de dissolution des polluants de la zone source, processus qui recouvre le phénomène de transfert de constituants chimiques (solubles) de la phase organique (en zone saturée comme en zone non saturée) vers la phase aqueuse. Il s'agit là en général du principal mécanisme de pollution d'un aquifère, même si, dans certains cas, le transfert peut s'effectuer par voie « gaz ». Tant que perdure la phase organique (terme source), c'est-à-dire qu'il existe un corps d'imprégnation et que la phase organique reste au contact des flux d'écoulement des eaux souterraines, le panache sera alimenté.

Or, la disparition de la zone source est un mécanisme très long et difficilement modélisable dans le détail des échanges complexes entre les phases en présence (NAPL, eau, air, sol) et compte tenu des échelles en jeu (de l'échelle microscopique des pores à l'échelle pluri-décamétrique des panaches).

Ce processus complexe d'alimentation du panache à partir du corps d'imprégnation est dépendant, de la composition du mélange NAPL, des solubilités (pour une fraction peu miscible à l'eau) et des volatilités des polluants, des hétérogénéités du milieu et de la dispersion du NAPL dans l'aquifère. Inexorablement toutefois, l'importance de ce processus de dissolution (transfert à l'eau), ainsi que du processus de volatilisation (transfert à l'air) diminue avec le temps (« vieillissement ») grâce à :

- la perte de masse (perte préférentielle des composés transférables à l'eau et à l'air, valable pour tous les termes sources),
- la biodégradation de la phase organique du corps d'imprégnation en ZNS et en ZS. Ce mécanisme n'a à ce jour été démontré que pour les phases composées d'hydrocarbures pétroliers.

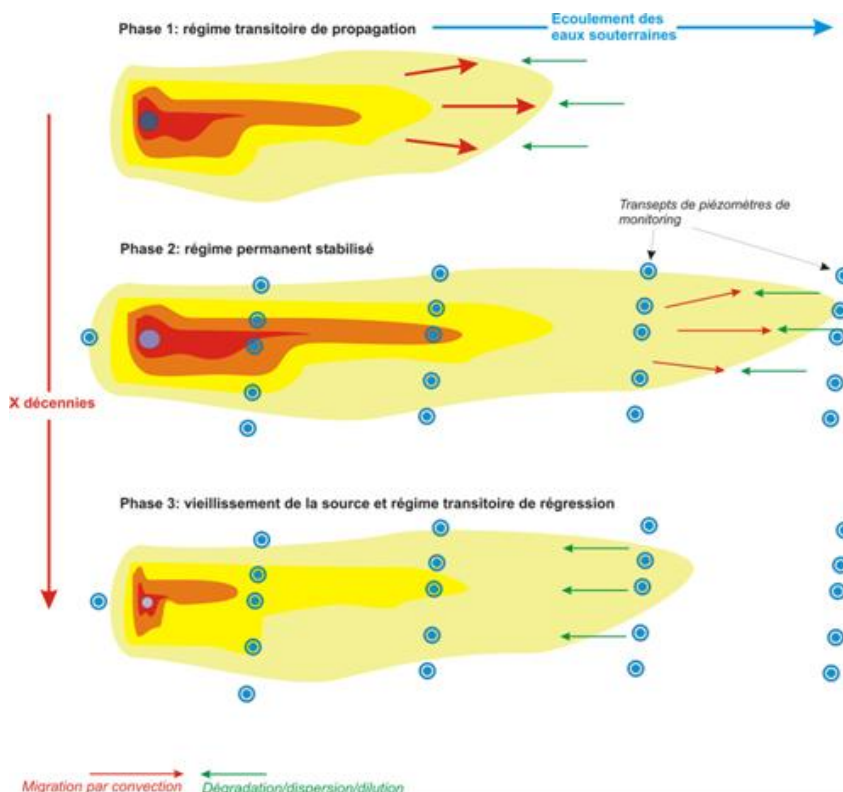


Figure 3 : Evolution d'un panache de polluants en phase aqueuse (adaptée de Sinke et Le Hécho, 1999)

Un panache de composés dissous connaît généralement plusieurs phases d'évolution (Figure 3) :

- **Phase 1** : la propagation (état transitoire), lorsque la masse d'alimentation à la source (flux massique) excède la perte de masse au sein du panache ; c'est le cas notamment lors de pollutions accidentelles,
- **Phase 2** : la stabilisation (état permanent « steady state »), lorsque la masse d'alimentation à la source égale la perte de masse au sein du panache ; il s'agit de la situation la plus couramment rencontrée dans le cas de pollutions historiques,
- **Phase 3** : la régression (état transitoire « shrinkage ») lorsque la masse d'alimentation à la source ne compense plus la perte de masse au sein du panache.

La longévité de la zone source définit la durée de vie de l'alimentation des panaches induits. Ces derniers sont généralement alimentés pendant de nombreuses années, voire pendant plusieurs dizaines d'années. Ils sont en général d'extension largement plus grande que la dimension caractéristique du corps d'imprégnation (ou zone source). Ils se développent dans la grande majorité des nappes, essentiellement par convection, à partir de la zone source.

La distribution des concentrations des composés dans le panache est déterminée par les propriétés hydro-dispersives de l'aquifère, les propriétés physico-chimiques des phases et constituants considérés, les hétérogénéités de la répartition des phases et du milieu poreux, mais également par des aspects dynamiques : cinétiques de dissolution, de volatilisation, de sorption, et éventuellement réactions chimiques et biologiques.

La littérature (Schiedek et al., 1997) donne des indications sur les longueurs de panaches constatées, pour chaque famille de polluant, sur un grand nombre de sites à travers l'Europe. Il apparaît que les panaches de COHV sont généralement plus étendus que les panaches d'hydrocarbures et de HAP, en raison d'une solubilité supérieure pour les COHV associée à une relative récalcitrance des COHV à la biodégradation. Les BTEX et les HAP légers conduisent à des panaches limités dans la mesure où, bien que ces composés soient relativement solubles, leur dégradation est généralement relativement rapide. Les HAP à 3 cycles génèrent des panaches légèrement supérieurs en raison d'une dégradation moins efficace. Pour les HAP plus lourds, ce sont les faibles solubilités, associées à une forte adsorption qui limitent la taille des panaches.

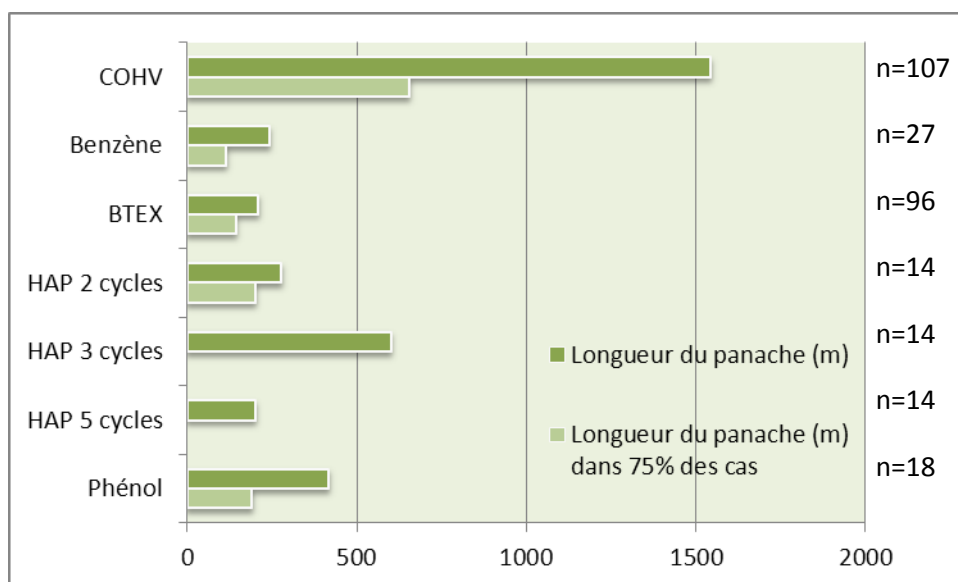


Figure 4 : Longueurs moyennes constatées de panaches en Europe (vert foncé) et longueurs maximum des panaches dans 75 % des cas (vert clair) en fonction du type de polluants : n = nombre de sites étudiés (d'après Schiedek et al., 1997, Stupp & Paus, 1999 ; Christensen et al., 2001 ; Newell and Connor, 1998)

NB : sur le nombre d'études recensées, quelques panaches de longueur importante font que la taille moyenne des panaches peut être supérieure à la taille des panaches dans 75% des cas.

2.2 Comportement des polluants

Une fois les polluants identifiés (informations issues des études historiques et documentaires) ainsi que leurs métabolites potentiels, il conviendra d'identifier leurs caractéristiques physico-chimiques afin d'évaluer leur comportement dans le milieu dans le but d'appréhender leurs éventuelles migrations vers les voies d'exposition à protéger. La prise en compte des propriétés physico-chimiques (volatilité, solubilité, densité...) des substances permet de construire un schéma conceptuel qui n'est pas uniquement basé sur des aspects toxicologiques.

Les principales propriétés intrinsèques des polluants organiques influant sur leurs comportements sont décrites dans le Tableau 1 qui donne une appréciation du comportement en fonction des données intrinsèques des polluants.

Les caractéristiques physico-chimiques des 3 familles de polluants considérés sont données en Annexe 1-1.

Paramètres	Unité	Critères (à 20 – 25°C)	Interprétation	Incidence
SOLUBILISATION				
Solubilité dans l'eau	mg/l	S<150	=>insoluble à peu soluble	Une forte solubilité constitue un facteur aggravant des pollutions.
		150<S<10 000	=>peu soluble à soluble	
		S>10 000	=>soluble à très soluble	
VOLATILISATION				
Pression de vapeur (Pv)	[Pa]	P _v <133 P _v >133	=> non volatil => volatil	Influe sur la manière dont le polluant migre dans la ZNS, dont il se libère par volatilisation naturelle ; cette propriété est notamment importante pour évaluer l'exposition par inhalation de vapeurs issues du sous-sol
Point d'ébullition (Te)	[°C]	T _e <80 80<T _e <200 T _e >200	Indicatif	
Constante de Henry (kH)	[Pa.m³/mol]	k _H <100 100<k _H <500 k _H >500	=>faiblement volatil =>volatil =>très volatil	
MIGRATION GRAVITAIRE DES VAPEURS				
Densité par rapport à l'air (dv)	(d _{air} =1)	d _v <1	=>mouvement ascendant	Influe sur la manière dont le polluant migre dans la ZNS, dont il se libère par volatilisation naturelle ; cette propriété est notamment importante pour évaluer l'exposition par inhalation de vapeurs issues du sous-sol
		d _v >1	=> accumulation en surface de nappe ou interface imperméable en ZNS	
MIGRATION VERTICALE DU FLUIDE				
Densité par rapport à l'eau (d1)	(d _{eau} =1)	d ₁ <1 d ₁ >1	=>flottant au toit de la nappe =>écoulement vertical au sein de la nappe	LNAPL ou DNAPL
Viscosité (μ)	[cP]	μ<0,9 0,9< μ<2 μ>2	=>plus fluide que l'eau =>fluidité de l'eau =>fluidité de l'huile ou moindre	Influent sur les vitesses de migration de phase libre et sur le degré de saturation de phase résiduelle
PIEGEAGE (PAR ADSORPTION) DANS LA PHASE SOLIDE				
Coefficient de partage octanol/eau (Kow) ou carbone organique/eau (Koc)	Log K _{ow/oc}	Log K _{ow/oc} <2	=>compose « hydrophile »	Influe sur la rétention d'un composé par la matière organique des sols, sur sa mobilisation par de l'eau d'infiltration
		2>LogK _{ow/oc} >4	=>"hydrophile" à "hydrophobe"	
		LogK _{ow/oc} >4	=>composé « hydrophobe »	

Tableau 1 : Critères d'appréciation du comportement des produits organiques (BRGM, 2008, d'après Pellet, 1994).

2.3 Conditions hydrogéochimiques favorables et nécessaires aux processus d'AN

Dans l'atténuation naturelle, plusieurs mécanismes entrent simultanément en jeu, en général. Parmi ceux-ci, les mécanismes destructifs sont particulièrement intéressants, dans la mesure où ils permettent une réduction irréversible de la masse de polluant présent dans les milieux. Notons cependant que i) les mécanismes de dégradation peuvent être partiels, et faire apparaître dans les milieux des sous-produits (métabolites) inoffensifs ou plus toxiques que les substances de départ et ii) ces mécanismes de dégradation peuvent ne pas être pérennes dans le temps (en cas de modification des conditions biogéochimiques favorables à la dégradation des polluants).

Parmi les autres mécanismes, il y a les mécanismes séquestrant (exemple : adsorption), qui, en immobilisant la pollution, empêchent son transfert vers des récepteurs. Ces mécanismes peuvent également ne pas être pérennes (adsorption réversible).

Il y a également les mécanismes de dilution ou de transfert d'une partie ou de toute la pollution d'un milieu à un autre. La dilution est inéluctable dès lors que des substances atteignent la nappe (qui généralement montre des concentrations quasi-nulles en amont du site, ce qui génère une des origines de l'effet de dilution).

De la même manière, le transfert de polluant d'un compartiment vers un autre (du sol vers l'atmosphère ou la nappe, de la nappe vers l'atmosphère ou la rivière, de la rivière vers l'atmosphère ou la nappe etc.) est souvent présent.

La mise en évidence des conditions hydrogéochimiques favorables et nécessaires à la biodégradation peut être effectuée par collecte d'échantillons d'eaux et de sols suivie d'analyses au laboratoire (polluants ; rapport de concentrations entre les produits de dégradation et les molécules mères; bilan des accepteurs et donneurs d'électrons, cf §2.3.2), ou par mesure in-situ ou sur site de certains paramètres pertinents (cf. Annexe 2). En effet, selon le type de polluant, des conditions hydrogéochimiques particulières sont indispensables pour permettre l'occurrence de processus naturels d'atténuation efficaces.

2.3.1 Processus destructifs biotiques et conditions redox

Des conditions géochimiques particulières sont nécessaires à une biodégradation efficace de chaque famille de polluants organiques. A titre d'illustration, la Figure 5 synthétise les conditions d'oxydoréduction pour lesquelles les hydrocarbures, HAP et des solvants chlorés peuvent être dégradés biologiquement (échelle d'intensité relative).

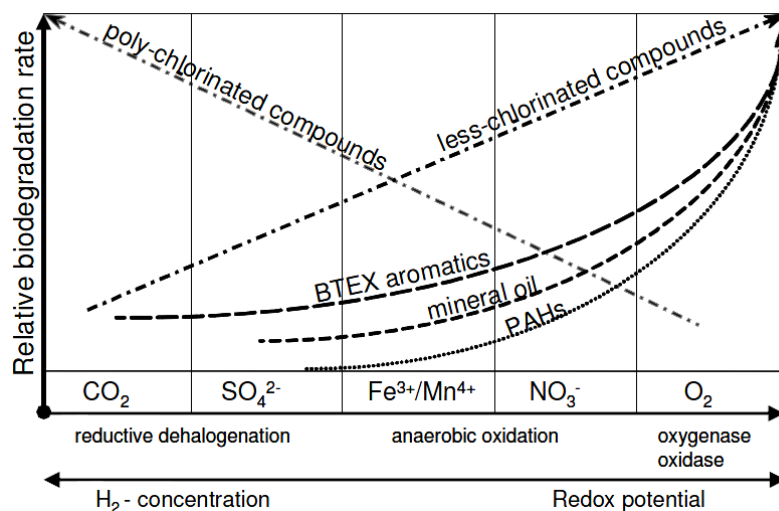


Figure 5 : Conditions favorables à la dégradation des polluants organiques (d'après Langenhoff, 2007)

Dans le milieu naturel, les accepteurs d'électrons sont consommés de manière séquentielle selon l'ordre établi dans le Tableau 2.

Accepteur d'électrons	Produit de la réduction	Type de réaction	Ordre de consommation	Origine des accepteurs d'électrons	Concentration en Hydrogène [H ₂ , nM] (a)	Potentiel d'Oxydo-Réduction corrigé E _h (mV) (b)
O ₂	H ₂ O	Aérobic		Atmosphère	<0,1	820
NO ₃ ⁻	N ₂	Anaérobic		Contamination (surtout agricole)	<0,1	740
Mn (IV)	Mn (II)	Anaérobic		Nature sous-sol		520
Fe (III)	Fe (II)	Anaérobic		Nature sous-sol	de 0,2 à 0,6	-50
SO ₄ ²⁻	S ²⁻ (H ₂ S)	Anaérobic		Nature sous-sol, Contamination	de 1 à 4	-220
CO ₂	CH ₄	Anaérobic		Carbonate (solides), Dégradation de la matière organique	>5	-240

Tableau 2 : Consommation séquentielle des accepteurs d'électrons (source : MACAOH d'après US-EPA,1998)

De ce fait, dans l'espace occupé par un panache de polluants, les zones redox se répartissent selon la Figure 6.

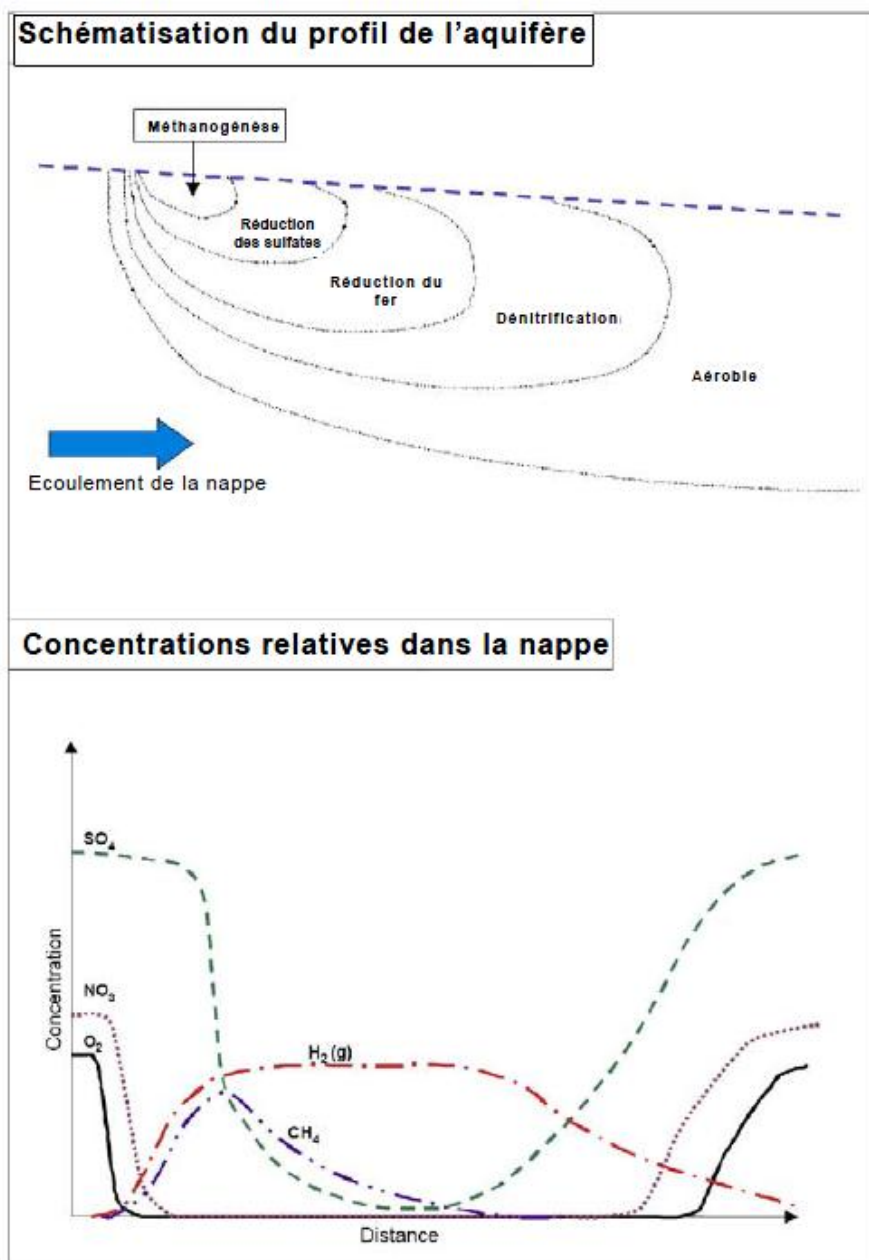


Figure 6 : Evolution schématique des concentrations en accepteurs d'électrons et des conditions redox dans un écoulement monodimensionnel (source : MACAOH, d'après Carey et al., 2000)

2.3.2 Bilan des accepteurs et donneurs d'électrons

Solvants chlorés

Les principaux solvants chlorés (PCE et TCE) ne sont efficacement dégradés que dans des environnements réducteurs (anaérobiose stricte), en tant qu'accepteurs d'électrons (Tableau 3). Rappelons qu'en absence d'une source de carbone complémentaire, les bactéries aérobies utilisent des composés avec au plus 2 atomes de chlore.

Les solvants chlorés, présentant 3 ou plus atomes de chlore se dégradent en conditions réductrices. Pour que l'environnement soit réduit, la présence de donneurs d'électrons (matière organique naturelle ou anthropique, dans le cas d'une pollution concomitante aux hydrocarbures légers, alcools ...) est indispensable pour que les microorganismes consomment prioritairement l'oxygène et les autres

accepteurs d'électrons (ce qui est souvent le cas des pollutions par les résidus de dégraissage= COHV + hydrocarbures).

Polluant, accepteurs d'électrons et métabolites	Processus mis en jeu	Evolution de la concentration lors de la biodégradation
COHV (≥ 3 atomes de Cl)	Déchloration	Diminution
Métabolites (chlorés)	Déchloration	Augmentation puis diminution
Cl ⁻	Déchloration	Augmentation
Fer II	Réduction du fer III	Augmentation
Manganèse II	Réduction du manganèse (IV)	Augmentation
Sulfate	Réduction du sulfate	Diminution
Méthane	Méthanogénèse	Augmentation
Alcalinité	Déchloration	Augmentation

Tableau 3 : Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des COHV.

La déchloration réductrice conduit à la formation d'intermédiaires métaboliques connus et facilement identifiables. De ce fait, la détection dans les eaux souterraines de ces intermédiaires constitue le plus souvent une preuve indiscutable de l'existence de processus de dégradation (certaines activités industrielles utilisent toutefois comme matières premières des intermédiaires métaboliques). Toutefois la présence de ces métabolites n'est pas garante de la faisabilité de la gestion par AN compte tenu des problèmes possibles d'accumulation de ces métabolites et de leur toxicité (cas du chlorure de vinyle par exemple). Elle est fortement dépendante des conditions « redox » de l'aquifère (U.S. EPA, 1998). La Figure 7 présente les différents processus de dégradation de la plupart des solvants chlorés.

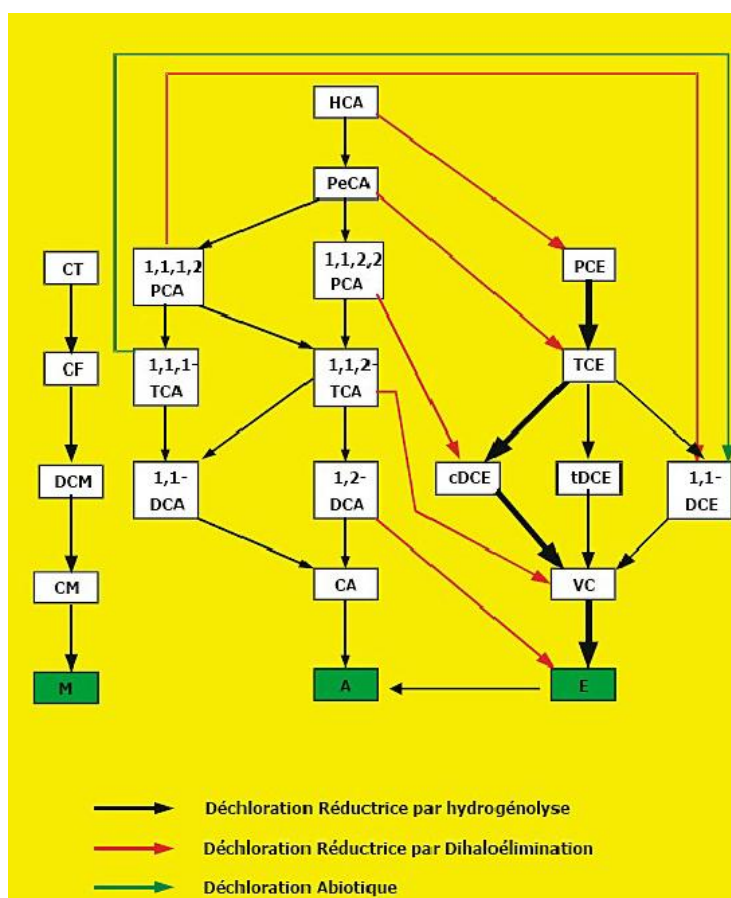


Figure 7 : Processus de dégradation biotique et abiotique de la plupart de solvants chlorés (Extrait de MACAOH, d'après Vogel et al., 1987)

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

La biodégradation aérobie des HAP apparaît actuellement comme le processus de loin prédominant notamment parce que les vitesses de biodégradation des HAP en anaérobiose sont plus faibles que celles mesurées en aérobie. De nombreux microorganismes sont capables de dégrader les HAP et appartiennent à des genres très variés. Il a été par ailleurs démontré que la dégradation des HAP à 2 cycles du type naphthalène était couramment répandue dans l'environnement, démontrant ainsi que ce caractère est assez commun. En revanche, avec l'augmentation du nombre de cycles, la croissance sur un HAP utilisé comme seule source de carbone et d'énergie devient difficile. Cependant les phénomènes d'adsorption sur la matière organique et les minéraux fins de la matrice poreuse participent significativement à l'AN pour les HAP lourds. Le nombre de voies métaboliques est relativement important, et l'identification d'intermédiaires métaboliques est très difficile sur le terrain, dans des conditions réelles.

Le bilan des accepteurs d'électrons est nécessaire pour évaluer qualitativement la dégradation potentielle des HAP (Tableau 4).

Polluant, accepteurs d'électrons et métabolites	Processus mis en jeu	Evolution de la concentration lors de la biodégradation
HAP (2-3 cycles)	dégradation	Diminution
O ₂ dissous	Respiration aérobie	Diminution
Nitrate	dénitrification	Diminution
Fer II	Réduction du fer III	Augmentation
Manganèse II	Réduction du manganèse (IV)	Augmentation
Sulfate	Réduction du sulfate	Diminution
Méthane	Méthanogénèse	Augmentation
Alcalinité	Respiration aérobie, dénitrification, réduction du fer et du sulfate	Augmentation (liée à la minéralisation des HAP en CO ₂ dissous)

Tableau 4 : Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des HAP

Il est également possible de mettre en évidence la dégradation du naphthalène en suivant l'évolution relative du naphthalène (2 cycles) par rapport aux HAP plus lourds (3 cycles et plus). Le naphthalène étant le plus soluble de ces HAP, le moins absorbable et le plus facilement dégradable sa proportion par rapport aux autres HAP dans les eaux souterraines devrait augmenter si aucun mécanisme de dégradation n'est actif en s'éloignant de la source de pollution. En revanche, si la diminution globale des concentrations avec l'éloignement de la source est associée avec une diminution relative du naphthalène par rapport aux autres HAP, il sera possible de conclure à l'existence de mécanismes de dégradation du naphthalène.

Hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures de type pétrolier (BTEX, méthyl-benzène et toluènes, éthers carburants,...) sont dégradés par les microorganismes de l'environnement. Les connaissances actuelles confirment une biodégradabilité intrinsèque satisfaisante des hydrocarbures aliphatiques, alicycliques, et aromatiques sauf pour les plus lourds et les plus branchés.

Leur biodégradation au sein des aquifères est fréquemment limitée par la disponibilité des accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates et sulfates). Bien évidemment, la dégradation des hydrocarbures est beaucoup plus efficace quand l'oxygène est disponible.

Les BTEX et les éther-carburants sont les produits sur lesquels se portent généralement les études d'AN car ils sont les plus problématiques en termes de risques, mais aussi parce qu'ils représentent la charge essentielle échangée à l'eau à partir du corps d'impregnation. La biodégradation en conditions aérobie des différents BTEX (et certains méthylbenzènes) a été bien étudiée. De nombreux micro-organismes ont des capacités à dégrader ces composés en conditions aérobies ou en anaérobies. Cela se traduit d'ailleurs dans la littérature, par les temps de demi-vie dans les aquifères assez faibles (de l'ordre de quelques mois).

Les éthers-carburants [MéthylTertButylEther (MTBE) ; EthylTert-ButylEther (ETBE) ; Ter-ButylAlcool (TBA)] qui peuvent être soit des composés ajoutés à l'essence, soit pour le TBA un métabolite de la dégradation du MTBE et de l'ETBE, sont les composés les plus solubles des essences. Ces adjuvants sont ajoutés aux essences sans plomb pour augmenter leur indice d'octane et jouer le rôle anti détonant autrefois conféré par l'addition de plombs tétraéthyl. La biodégradation des éther-carburants semble problématique. Seuls certains micro-organismes sont capables de dégrader le MTBE dans un milieu très oxygéné. En effet, la structure du MTBE et son encombrement stérique autour de la liaison éther est défavorable à une attaque bactérienne des liaisons carbone-carbone (U.S. EPA, 2005). Les bactéries, dégradant les éthers, sont peu représentées et peu répandues (U.S. EPA, 2005). Certaines bactéries requièrent la présence d'autres nutriments ou d'autres polluants/accepteurs pour dégrader plus efficacement le MTBE : ce phénomène s'appelle co-métabolisme ou co-oxydation. De ce fait, en raison de leur récalcitrance à la biodégradation et de leur forte solubilité, les éthers carburants conduisent fréquemment à la formation de panaches de plus grande taille que les BTEX.

Si la biodégradation des HC pétroliers a lieu, les concentrations des différents accepteurs d'électrons évolueront comme indiqué dans le Tableau 5 .

Polluant, accepteurs d'électrons et métabolites	Processus mis en jeu	Evolution de la concentration lors de la biodégradation
BTEX ou éthers carburants	dégradation	Diminution
O ₂ dissous	Respiration aérobie	Diminution
Nitrate	dénitrification	Diminution
Fer II	Réduction du fer III	Augmentation
Manganèse II	Réduction du manganèse (IV)	Augmentation
Sulfate	Réduction du sulfate	Diminution
Méthane	Méthanogénèse	Augmentation
Alcalinité	Respiration aérobie, dénitrification, réduction du fer et du sulfate	Augmentation (liée à la minéralisation des BTEX en CO ₂ dissous)

Tableau 5 :Variation des concentrations du polluant, des accepteurs d'électrons, de l'alcalinité et des métabolites lors de la biodégradation des BTEX et éthers carburants (U.S. EPA, 1999)

Les HC pétroliers, en particulier les BTEX, sont dégradés en tant que donneurs d'électrons dans le métabolisme bactérien et leur biodégradation est uniquement limitée par la disponibilité des accepteurs d'électrons (dégradation très efficace en présence d'oxygène disponible) (BRGM, 2006).

Les microorganismes ont plus de facilité à dégrader des hydrocarbures dissous, volatilisés ou adsorbés/désorbés (U.S. EPA, 1999).

Une compétition aura lieu entre les différentes familles de polluants à dégrader : les accepteurs d'électrons sont utilisés en premier lieu pour la dégradation des BTEX (l'oxygène est le premier à être réduit, puis le nitrate, le fer, le manganèse et enfin le sulfate) puis le reste des AE sera utilisé pour dégrader le MTBE puis le TBA (U.S. EPA, 2007). De ce fait, les éthers carburants ne se dégraderont efficacement qu'une fois qu'ils seront sortis du panache des BTEX et que des conditions aérobies sont retrouvées.

2.3.3 Les preuves complémentaires

De manière optionnelle, il est possible de réaliser différents types de tests destinés à apporter des preuves complémentaires d'existence de processus naturels d'atténuation de la pollution. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer :

- **isotopie** : la biodégradation des polluants engendre un enrichissement en isotopes stables lourds des fractions polluantes résiduelles. Cette alourdissement sera d'autant plus prononcé que ces mêmes fractions polluantes, voire certains composés bien identifiés, sont activement dégradés. Notons que d'autres mécanismes non destructifs peuvent rendre compte d'une modification des ratios isotopiques mais généralement dans des proportions plus limitées. Une fois les voies de biodégradation identifiées, ces analyses permettent également de dériver des cinétiques de biodégradation. Dans le cadre du projet ATTENA, un mode opératoire a été réalisé sur l'utilisation des méthodes isotopiques pour la démonstration de l'AN (Blessing et al. 2012).
- **microbiologie** : il est possible de mettre en évidence (par numération et identifications bactériennes), l'existence de bactéries ou de consortium bactériens spécialisés capables de dégrader les polluants présents (souches ou espèces spécifiques pour les COHV et les éthers carburants principalement). Il est aussi possible de mettre en œuvre au laboratoire des tests de biodégradation (respirométrie) sur les eaux du panache (et parfois les sols) pour attester de la capacité des flores présentes à biodégrader les polluants. Les travaux plus récents mettent en évidence les apports d'outils de biologie moléculaire (PCR, puces phylogénétiques) pour la mise en évidence des processus de dégradation.
- **mesure des concentrations des gaz du sol** dans le domaine pollué, issus de l'activité microbiologique, de la minéralisation de polluants (production de CH₄, CO₂) et ou de la consommation d'accepteurs d'électrons (production de CH₄, CO₂, H₂S). De fortes concentrations (anomaliques) de ces gaz et leur zonage autour du domaine pollué peuvent être un indice supplémentaire d'occurrence de mécanismes de biodégradation efficaces des polluants des sols et/ou la nappe. Dans le cadre du projet ATTENA, un mode opératoire a été réalisé sur l'analyse de gaz pour la démonstration de l'AN (mise en évidence de la dégradation et/ou quantification du panache de gaz) (Bour et al., 2012).

Le recours aux preuves complémentaires est généralement réservé à l'étape de traitabilité ou pour le cas de pollutions complexes (sources multiples, ...), lorsque ni les analyses de polluants ou d'intermédiaires de biodégradation, ni les mesures géochimiques (analyse des polluants et bilan des donneurs / accepteurs d'électrons) ne permettent de s'assurer de l'existence de processus d'atténuation naturelle.

2.3.4 Mécanismes d'AN

Les mécanismes d'atténuation naturelle susceptibles de résorber la pollution en fonction des différentes familles de polluants ciblés sont définis dans le Tableau 6.

Famille de polluants	Type de polluant	Mécanismes d'atténuation non destructifs		Mécanismes d'atténuation destructifs					
		Sorption et liaison	Volatilisation	Biodégradation aérobie (polluant comme donneur d'électron)	Biodégradation anaérobie (polluant comme donneur d'électron)	Biodégradation anaérobie (polluant comme accepteur d'électron)	Fermentation	Co-métabolisme	Oxydation/réduction chimique
Solvants chlorés	≥ 3 atomes de chlore	•	•		•	••		•	•(*)
	≤ 2 atomes de chlore	•	•	••	•	•	•	•	
Hydrocarbures pétroliers	BTEX	•	•	••	•		•	•	
	HCT C5-C10	•	••	••	•				
	HCT C10-C40	••	•	••	•				
Composés oxygénés	MTBE, TAME, ETBE, TBA		•	••				•	
HAP	Naphtalène	•	•	••	•			• ?	
	3 cycles	••		•	•			• ?	
	4 et +	••		•	•			• ?	

• • importance primaire • importance secondaire ? doute sur le processus

(*) : uniquement pour le TCA et le tétrachlorure de carbone

Tableau 6 : Mécanismes prépondérants pour l'AN des polluants organiques (d'après LABO, 2010 et Carey, 2010) : •• : mécanisme principal (pouvant concourir à un abattement significatif des concentrations en polluant) ; • : mécanisme existant (reporté dans la littérature) ; • ? : mécanisme probable

2.4 Quantification des mécanismes d'atténuation naturelle

Afin d'étudier la présence de phénomènes d'atténuation naturelle ou non, le diagnostic doit comporter une quantification des mécanismes intervenant dans le processus d'atténuation naturelle. L'ensemble des mesures permettant d'évaluer la prépondérance de phénomènes d'atténuation naturelle est détaillé ci-après. La réalisation de ces mesures peut être itérative en fonction des résultats, des enjeux, des contextes de gestion, ...

2.4.1 Mécanismes non destructifs

La quantification des divers mécanismes abiotiques (dispersion mécanique, transferts de masse entre phases, adsorption, dilution, ...) est décrite en Annexe 3 (ainsi que dans le protocole MACAOH (ADEME, 2007a), dédié aux pollutions en COHV).

2.4.2 Mécanismes destructifs biotiques et détermination des taux de biodégradation

Les voies métaboliques de biodégradation sont estimées à l'aide d'essais au laboratoire ou de l'interprétation de données du site (paramètres biogéochimiques, bactéries spécifiques, distribution polluants/ métabolites).

La principale difficulté pour évaluer les taux de dégradation de polluant (abattement par processus biologique exprimé sur une distance donnée dans le panache) réside dans le fait qu'il faut différencier les effets de la dispersion, de la sorption, de la volatilisation et celui de la dégradation. Les méthodes de détermination des taux de dégradation ou d'atténuation naturelle sont nombreuses, parmi celles-ci :

- Le bilan des donneurs et accepteurs d'électrons (ou bilan électronique).
- Les techniques graphiques ou de régression.
- Le bilan de masse
- Application de modèles analytiques ou numériques.
- L'interprétation des analyses isotopiques.

Le bilan des donneurs et accepteurs d'électrons (ou bilan électronique)

Le bilan électronique peut être employé pour donner une indication de la capacité de dégradation (souvent maximale) des polluants dans l'aquifère (cf. Annexe 4). Cette approche est fondée sur la variation des rapports entre les donneurs et les accepteurs d'électrons mesurés dans les eaux souterraines en prenant en compte l'équation de biodégradation, lorsqu'une voie métabolique est dominante.

La capacité théorique de dégradation est définie comme la quantité de polluants que les accepteurs d'électron peuvent assimiler ou dégrader basé sur les propriétés et les conditions régnant dans l'aquifère. En effet, de nombreux facteurs sont susceptibles d'intervenir comme la vitesse de l'écoulement des eaux souterraines mais également la recharge et l'infiltration du polluant et des accepteurs d'électrons. Ce calcul peut être employé pour déterminer si la capacité de dégradation est suffisante pour dégrader le polluant.

Cette méthode peut également être employée pour indiquer l'importance relative des différents accepteurs d'électron et des sous-produits métaboliques.

Les techniques graphiques ou de régression

L'évolution des concentrations en polluant peut être représentée en fonction de la distance ou du temps. Cette représentation graphique est fonction de la dégradation mais aussi des effets de l'ensemble des processus de dispersion, de dilution, de sorption, de volatilisation... Afin de corriger le graphique obtenu et d'évaluer le taux de la seule dégradation (biologique et chimique) du polluant, différentes méthodes peuvent être utilisées :

- **Le traceur** : le choix de ce traceur est important, en effet, il doit être biologiquement récalcitrant et avoir des coefficients de sorption et de constante d'Henry⁵ semblables à celles du polluant. La concentration du polluant à l'aval hydraulique de la source peut être mesurée et corrigée afin de ne

⁵ Constante d'équilibre entre la concentration d'un polluant donné dans l'air et la concentration de ce même polluant dans l'eau, à l'équilibre, à une température donnée.

pas prendre en considération les effets de la dispersion, de la dilution, de volatilisation et de la sorption. Le taux de dégradation peut être ainsi calculé.

- **La comparaison des rapports des polluants** : le taux de dégradation peut être obtenu en comparant les concentrations ou les rapports des concentrations en polluants le long du panache. Cependant comme pour le traceur, le choix du polluant de référence est important. Généralement, on choisira un composé récalcitrant présent dans la source de pollution.

Le bilan de masse

Le taux de dégradation peut être estimé à partir de la diminution de la masse dissoute du polluant dans le panache avec le temps entre transepts de piézomètres positionnés perpendiculairement à l'axe du panache (« bioscreens »). Cette technique exigera typiquement un réseau de surveillance relativement dense et dûment dimensionné.

Ce type de bilan permet de démontrer que la diminution de la concentration du polluant initial est directement liée à l'augmentation des métabolites de dégradation (valable principalement pour les organochlorés pour lesquels la biodégradation conduit à des intermédiaires métaboliques identifiables et quantifiables). Si les flux massiques issus de la dissolution de la phase organique présente dans la zone source sont constants alors l'estimation des masses de polluants toujours présents dans la zone source est nécessaire pour déterminer la durée d'alimentation de la nappe en polluant. (Carey et al. 2000).

L'application de modèles analytiques ou numériques

L'application de modèle peut permettre de déterminer les taux de dégradation en simulant les concentrations du polluant en fonction du temps ou de la distance. L'ajustement des valeurs des paramètres du modèle pourra être affiné par la comparaison des résultats obtenus par le modèle et les données de terrain (Figure 8).

Pour les panaches stables, l'utilisation de la méthode de Buscheck et Alcantar (Buscheck et al., 1995) permet le calcul des constantes du premier ordre de taux de dégradation mais sans prise en compte des pertes par volatilisation dans le panache..

Cette méthode implique de tracer la régression de la concentration en contaminant (tracée sur une échelle logarithmique) en fonction de la distance (tracée sur une échelle linéaire) pour une solution analytique unidimensionnel. Ainsi à partir de la pente de la droite obtenue, le taux de dégradation peut être directement calculé.

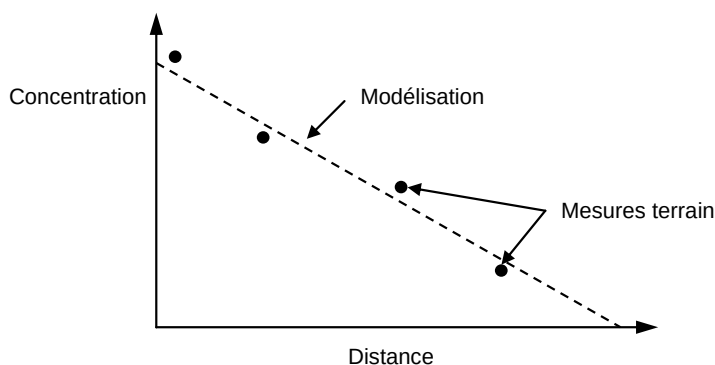


Figure 8 : Comparaison des résultats du modèle avec les données de terrain

Les techniques isotopiques

Les techniques isotopiques utilisées pour quantifier la biodégradation sont explicitées dans le Guide Méthodologique pour l'Utilisation des Approches Isotopiques dans le Cadre de la Démonstration d'Atténuation Naturelle - PROJET ATTENA (Blessing et al., 2012).

2.5 Modélisation

Pour les sites à forts enjeux et à la caractérisation complexe, l'analyse des enjeux sur la ressource en eau peut être accompagnée d'une modélisation prédictive. Le retour d'expérience aux Etats-Unis montre que la modélisation prédictive est utilisée sur 5 % des sites gérés par atténuation naturelle (Pachon, 2011). En effet, dans le cas d'écoulements complexes (craie fracturée, marnage, etc.), les incertitudes et les coûts associés liés à cette phase de modélisation, ne sont que rarement favorables à l'utilisation de la modélisation.

2.5.1 Objectifs de la modélisation

Compréhension des mécanismes (hypothèses de fonctionnement, modèle conceptuel)

La modélisation numérique répond à un premier objectif : expliquer certains mécanismes plus ou moins complexes (calage du modèle, par exemple, pour quantifier la part des différents mécanismes d'AN comme décrit dans le chapitre 2.4.2). Le modèle permet de déterminer la variation des concentrations des polluants en fonction du temps, le volume de l'aquifère pollué, le taux de migration du polluant, la durée d'atteinte des cibles potentielles et le risque éventuel pour ces cibles (Carey et al., 2000).

Prédiction

Le second objectif de la modélisation est de prévoir l'évolution des flux massique issue de la dissolution de la phase organique présente dans la zone source afin d'estimer le délai nécessaire pour assister à la régression puis à la disparition du panache sous l'effet conjoint des processus existants dans les panaches jusqu'à l'atteinte des objectifs de réhabilitation.

Choix pour bilan coût avantage

Aussi, la modélisation permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation (gestion par AN ou traitement plus « dynamique ») et la localisation des piézomètres de surveillance (Carey et al., 2000) dans le cadre d'une gestion du site par atténuation naturelle. Ces données sont indispensables pour chiffrer les coûts associés à une gestion du site par AN et ainsi comparer cette option de gestion aux autres options de gestion du site à travers un bilan coût / avantage.

Ces travaux de modélisation doivent s'appuyer largement sur les résultats de l'évaluation quantitative des mécanismes de l'AN : schéma conceptuel affiné, choix des mécanismes, bilans de masse, tests d'hypothèses,...

2.5.2 Le choix du modèle

Le choix d'un modèle d'AN implique la prise en compte de plusieurs critères (ADEME 2007b ; Carey et al. 2000) :

- les dimensions de l'espace (structure spatiale du modèle) : 1D, 2D ou 3D,
- le domaine d'application : spécifique à la ZS, à la ZNS, ou applicable aux deux zones,
- les caractéristiques hydrogéologiques du système et la structure temporelle du modèle (régime d'écoulement permanent ou transitoire),
- les caractéristiques physiques du milieu : type de porosité du sol (porosité interstitielle, porosité de fissure, ...), conductivité hydraulique, teneur en eau en ZNS, paramètres de sorption...,

- les caractéristiques du polluant. Selon sa nature, le polluant pourra se trouver sous différentes phases dans le milieu : en phase vapeur dans la ZNS, en surface de la nappe (phase non aqueuse légère : LNAPL), en phase non aqueuse dense au mur de la nappe (DNAPL) et en phase dissoute dans la nappe (modélisation monophasique ou multiphasique),
- le type de pollution : pollution causée par un ou plusieurs types de composés. Dans le dernier cas, il peut être nécessaire de tenir compte des interactions (physique, comme les lois de mélange ou de co-solvant, chimique ou biochimique) entre espèces,
- la qualité des données.

Le choix du modèle dépend du contexte de gestion, du modèle conceptuel (géologie et hydrogéologie du site), du type de polluant, de la qualité et de la disponibilité des informations, des limites du modèle de transport (domaine d'application), du degré d'approfondissement nécessaire de l'étude selon les enjeux et du devenir du polluant. Il est important de noter que la complexité du modèle sera à adapter en fonction des propriétés du domaine d'étude. De plus, le modèle sélectionné doit être représentatif du système étudié et doit contribuer à l'évaluation et à la prise de décision finale. Les objectifs et avantages du modèle doivent être clairement définis avant son utilisation (Carey et al. 2000). Le guide méthodologique MACAOH « Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères » (ADEME 2007b), propose une aide à la décision pour le choix de l'outil de calcul et précise la démarche à suivre pour qu'une prestation de modélisation réponde aux objectifs fixés (cahier des charges) par un donneur d'ordre.

Pour rappel, dans certains cas, il n'est pas judicieux d'utiliser la modélisation, lorsque l'AN peut être démontrée et quantifiée à partir des observations de terrain, ou lorsque les données obtenues sont insuffisantes pour définir le comportement du système.

2.5.3 Définition des paramètres du modèle

Pour les données spécifiques du domaine d'étude, le choix des valeurs des paramètres doit être suffisamment connu et doit inclure la source d'information, la méthode d'analyse, les incertitudes associées et la gamme de valeurs (Carey et al., 2000).

Pour les données non-spécifiques au domaine d'étude, il est nécessaire de prouver qu'elles sont adéquates au site, peu sensibles, et que la gamme des valeurs des paramètres est bien définie dans la littérature.

Les résultats du programme TRANSPOL concernant la modélisation numérique du transfert des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et des COHV (Composés Organiques Halogénés Volatils) dans les eaux souterraines, ont mis en évidence l'importance des données d'entrée et l'incertitude élevée résultant des variations des valeurs des paramètres d'entrée définissant les processus de sorption et de dégradation.

L'acquisition de ces paramètres d'entrée est délicate, coûteuse et longue (cf. Annexe 4). Ainsi le recours à la littérature est une solution envisageable en première approche, en fonction du contexte ou des enjeux. C'est la raison pour laquelle l'INERIS a réalisé une synthèse bibliographique de paramètres définissant la sorption (paramètre K_d) et la dégradation (temps de demi-vie, $T_{1/2}$) (ces valeurs sont indicatives et leurs représentativités doivent être discutées en fonction des contextes), pour les 16 HAP retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) et pour certains COHV.

Lorsque le contexte de l'étude est similaire à celui pour lequel la valeur a été estimée (conditions redox, bilan donneurs / accepteurs d'électron, lithologie, teneur en carbone organique,...), ce recueil de données permettra au modélisateur d'obtenir des domaines de variations (minimum et maximum d'après des valeurs issues de la littérature) adaptés à ses besoins.

2.5.4 Validation et prédictions du modèle

Le modèle sera validé en comparant les résultats obtenus par la simulation prédictive et les mesures réalisées sur le terrain. La construction et le calage d'un modèle se fera par itérations, en confrontant les résultats des mesures et les résultats des simulations.

2.5.5 Evaluation des prédictions du modèle

Une analyse de sensibilité et des incertitudes doit être effectuée afin de déterminer l'influence des paramètres les plus significatifs sur les résultats des simulations et les prédictions. De plus, cette analyse permet d'appréhender le poids de l'incertitude de chacun des paramètres testés.

Les résultats de l'évaluation doivent tenir compte de l'impact prédit sur les cibles identifiées, les incertitudes du schéma conceptuel, les incertitudes dans la définition des paramètres et leurs influences sur les résultats ainsi que le domaine d'application du modèle et ses limites.

L'évaluation doit aussi considérer d'autres facteurs (Carey et al. 2000) tels que :

- les changements d'utilisation du site qui peuvent influencer l'AN. Par exemple, la mise en œuvre de certaines techniques de dépollution in situ de nappes polluées par des composés organiques (comme par exemple l'« air sparging » ou l'iSOC⁶) qui introduira de l'oxygène dans le système et changera l'environnement physico chimique de l'aquifère (passage anaérobie à aérobie par exemple) ;
- les sous-produits intermédiaires de dégradation (métabolites) et leurs risques potentiels intrinsèques associés qu'il est nécessaire d'identifier ;
- la capacité assimilative de l'aquifère. L'évaluation doit démontrer que cette capacité suffit à protéger les cibles à long terme ;
- la re-dissolution des polluants. Pour des polluants où le processus de l'AN est non-destructif (adsorption ou précipitation), l'évaluation doit prouver qu'ils ne seront pas remobilisés ou que la vitesse de re-dissolution est insuffisante pour affecter les cibles.

⁶ In Situ Subsurface Oxygen Curtain ©

3. MISE EN ŒUVRE D'UNE ÉTUDE DE DÉMONSTRATION D'ATTÉNUATION NATURELLE

3.1 Hypothèses préalables à la gestion par AN

Compte tenu des caractéristiques générales énoncées au début du § 2.1, il apparaît raisonnable de caractériser l'AN essentiellement au niveau de la zone source et du panache de pollution dissout. Les évolutions à ce niveau reflètent notamment la superposition de deux phénomènes, à savoir :

- l'alimentation du panache à partir du terme source,
- la biodégradation et les autres mécanismes présents au niveau du panache de pollution et diminuant la « charge » (masse et / ou flux massique) en polluants dans le panache.

La compréhension de l'évolution spatio-temporelle des polluants dans l'aquifère, indispensable à la validation de la gestion par AN, fait appel à une double exigence :

- **la caractérisation de la zone source** : la réglementation française nécessite préalablement à la mise en place de toute mesure de gestion (notamment l'AN), une maîtrise de la source de pollution. Cette maîtrise des sources implique bien évidemment une phase préalable de caractérisation, potentiellement suivie de mise en place de mesures de maîtrise des sources. Dans un second temps, la source résiduelle, pour laquelle il n'existe pas de solution technico-économique de maîtrise supplémentaire, pourra être à nouveau caractérisée : localisation du corps d'impregnation, estimation de la quantité de phase organique et détermination de la composition du polluant (phase organique mobile ou immobile), évaluation de la fraction potentiellement transférable à l'eau (quantitatif et qualitatif), « données hydrologiques du site » ; ceci afin de caractériser l'alimentation du panache à partir du terme source. Cette phase de caractérisation fine de la source peut représenter des coûts importants, en particulier lorsque l'on est en présence de DNAPL dans les aquifères profonds et complexes. Cette phase de caractérisation de la source doit toutefois rester proportionnelle aux enjeux du site.
- **l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle et la caractérisation des transferts** : identification des processus mis en jeu, quantification des processus intervenant dans la diminution de la masse et/ou des concentrations en polluants dans les panaches (gazeux et aqueux).

3.2 Quantification de la source

La source est caractérisée par le volume et la distribution du polluant contenu dans la matrice sol⁷ en zone saturée (ZS) et non saturée (ZNS), ainsi que par une émission de polluants vers les différents milieux. Des informations concernant les techniques permettant de caractériser la source sont décrites dans un précédent guide (ADEME 2007c). Un échantillonnage multi-niveaux de la zone source peut être réalisé afin de déterminer l'extension 3D de la pollution par des prélèvements d'eaux et/ou de sols à différentes profondeurs, suivis d'analyses différées au laboratoire. Ces informations permettent d'estimer la géométrie (répartition spatiale) et/ou la masse du polluant (présent sous forme NAPL, dissoute, gazeuse ou sorbée) et de prédire le délai/coûts de dépollution de la source dans le cadre d'une gestion par AN.

Il peut être possible d'utiliser en complément certaines mesures indirectes (en particulier en utilisant les outils de géophysique) pour obtenir une vue 3 D de l'extension d'une source de polluants. Dans le cadre du projet ATTENA, un mode opératoire a été réalisé sur l'utilisation des méthodes géophysique pour la caractérisation des zones sources et des panaches (Gourry et al., 2012). L'utilisation de ce type d'outils nécessite toutefois une validation, en utilisant des méthodes intrusives plus classiques. Potentiellement, le retour d'expérience du projet ATTENA montre qu'il est possible d'optimiser le nombre de forages de

⁷ Au sens large du terme : volume d'aquifère contenant du solide, de l'eau, éventuellement du gaz, et du NAPL.

contrôle nécessaires, et par conséquent obtenir un gain significatif, en termes de coûts et de connaissance, particulièrement important dans le cas de pollutions par DNAPL, dans des aquifères profonds.

3.3 Quantification du panache

La quantification du panache nécessite en premier lieu de disposer d'un réseau de piézomètres adapté au site. Si le réseau disponible est insuffisant, des piézomètres de monitoring et d'investigation supplémentaires devront être installés selon les règles de l'Art (norme NF-X-31-614 et « Guide Méthodologique pour la mise en place et l'utilisation d'un réseau de forage permettant d'évaluer la qualité de l'eau souterraine au droit ou à proximité d'un site (potentiellement) pollué », du BRGM/MEEDDAT du 15/10/02) en fonction de la géologie du site et de la configuration du panache. Les prélèvements sont à effectuer selon les recommandations de la norme NF X 31-615.

Une fois les piézomètres correctement installés, il devient possible de caractériser le sens local d'écoulement, et la qualité de la nappe (concentration en polluants et paramètres associés) ainsi que, moyennant des essais complémentaires, la dynamique du panache (vitesse du flux), et notamment la perméabilité du milieu.

La quantification du panache de pollution dissoute se fait par prélèvements (selon la norme NF-X-31-615) et analyses (différées au laboratoire complétées par des mesure « on-site »), à plusieurs profondeurs, et dans plusieurs secteurs du site et de son proche environnement (amont, source, aval proche, aval lointain). Les prélèvements sélectifs et représentatifs de la qualité des eaux souterraines pourront être obtenus de façon reproductible à différentes profondeurs par exemple à l'aide de dispositifs dit « en flute de pan », ou, pour des aquifères homogènes, dans des piézomètres crépinés sur toute leur hauteur, en utilisant des packers, permettant d'isoler physiquement les horizons échantillonnés du reste de l'aquifère, ou toute autre méthode de prélèvement adaptée. Dans le cadre du projet ATTENA, un mode opératoire a été réalisé sur l'utilisation de préleveurs passifs pour la démonstration de l'AN (Quiot et al., 2012). Ces méthodes intégratrices peuvent permettre de s'affranchir des variations temporelles de la pollution, dues aux variations de niveau de nappe, aux variations d'émission de la source, aux blocages transitoires des mécanismes d'atténuation naturelle, etc. et d'obtenir par conséquent une image plus représentative, et plus facilement interprétable en termes d'évolution à moyen ou long terme du panache.

La quantification des molécules récalcitrantes ou de traceurs permet indirectement d'évaluer la biodégradation, et d'obtenir des données sur les mécanismes de dispersion, de dilution, d'adsorption (DNR Wisconsin, 2003) et de déterminer l'efficacité de l'AN (Carey et al. 2000).

En cas de pollution massive au niveau de la zone source, l'observation d'un panache d'extension limitée est un premier indice d'existence de processus d'AN (sous réserve que le panache soit bien caractérisé). Par opposition, une source de pollution limitée (par exemple un accident routier) à l'origine d'un panache de plusieurs kilomètres ne laisse que peu d'espoir sur l'efficacité des processus d'AN dans un terme proche. Il est également possible à ce stade d'utiliser des outils de modélisation simples, pour mettre en évidence que les concentrations mesurées sur le terrain et la taille observée du panache sont cohérentes avec celles identifiées dans la littérature pour un contexte similaire (cf. Figure 4) ou sont bien inférieures à celles que l'on pourrait attendre, si on ne prend pas en compte les processus d'atténuation naturelle.

Les coûts de quantification du panache doivent également rester proportionnés aux enjeux.

3.4 Elaboration du schéma conceptuel dans le cadre d'une gestion par atténuation naturelle

Il s'agit de réaliser un bilan factuel de l'état du milieu ou du site étudié. Cet état des lieux, appelé schéma conceptuel, constitue les fondations sur lesquelles toute démarche de gestion doit reposer.

Cette première étape de diagnostic peut nécessiter plusieurs mois, voire quelques années, pour appréhender de manière correcte les différents paramètres qui concourent à la réalisation de diagnostics exploitables nécessaires à la constitution du schéma conceptuel.

L'élaboration du schéma conceptuel peut amener à mettre en évidence des phénomènes d'atténuation naturelle. Les paragraphes décrits précédemment (§ 2.3.2 à § 2.3.3) détaillent les données indispensables à collecter pour mettre en évidence ou non des phénomènes d'AN. Les contenus/rendus minimums de chaque prestation décrite dans la norme de service NF-X-31-620-2 ne sont pas détaillés dans les paragraphes suivants mais devront être repris dans la réalisation des prestations permettant l'élaboration du schéma conceptuel.

L'évaluation de l'atténuation naturelle concerne principalement le milieu eaux souterraines. Ce milieu est un vecteur de transfert de pollution qui amène à deux voies pertinentes d'exposition en dehors des limites du site pollué (Figure 9) :

- la consommation d'eau directe (AEP, utilisation à titre privatif...) ou indirecte (puits d'irrigation, puits pour l'arrosage privatif...),
- l'exposition à des vapeurs de polluants provenant de la nappe dans des milieux confinés principalement. Bien que l'essentiel de la démonstration de l'AN porte sur la qualité de la nappe, il est nécessaire de connaître la qualité de l'air des sols à proximité d'éventuelles cibles, au moins pour la gestion des risques sanitaires associés.

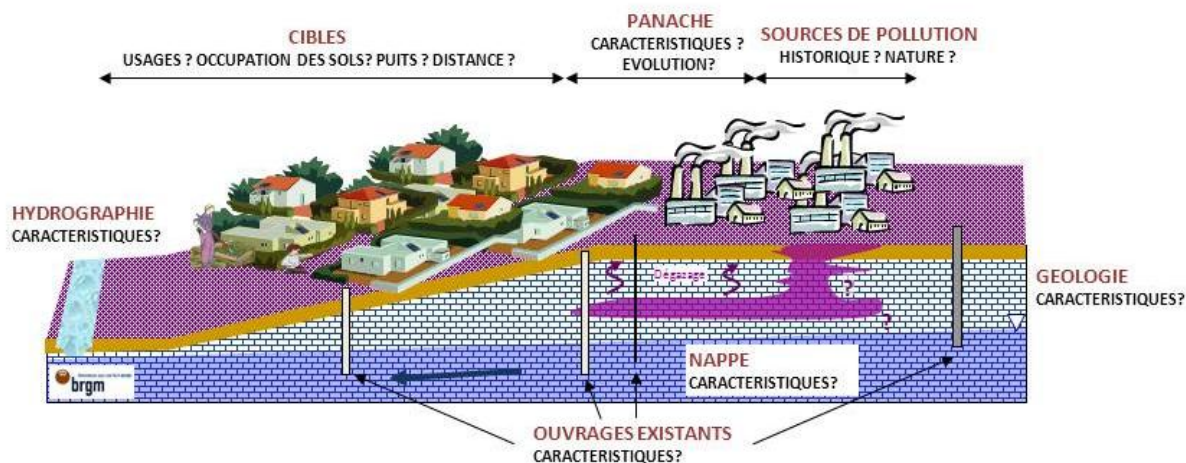


Figure 9 : Données à acquérir lors de l'étape 1 du protocole d'atténuation naturelle

De ce fait, les paragraphes suivants se focaliseront particulièrement sur les données à acquérir en vue de la préservation des usages en lien avec ces deux voies d'exposition pertinentes.

3.4.1 Données à acquérir dans les études historiques, documentaires et mémorielles (A110)

Nature et chronologie des activités et des sources

Les paramètres à rechercher concernent l'historique des exploitations sur le site : localisation du site, type de produits utilisés, volumes, localisation des zones de stockage, déversements chroniques et accidentels, procédés industriels et production d'utilités, pratiques environnementales, gestion des déchets,

Les informations à rechercher concernent l'historique des différentes pollutions ayant eu lieu sur le site. Ainsi, seront compilées les données concernant les accidents / incidents constatés (localisation, détail des quantités de produits infiltrés et récupérés, ainsi que le type de produits utilisés). Ces informations pourront être collectées à partir des études environnementales existantes et, le cas échéant, elles pourront être retenues comme hypothèses réalistes du modèle (date de mise en place de la source et masse) ou être comparées aux caractéristiques de la source (volumes de source et masse de polluants) observées au moment du diagnostic.

NB : Dans le cas des pollutions historiques, et s'agissant bien souvent de pollutions chroniques ou accidentelles répétées, il est très fréquent que les masses de polluants déversées et leurs chronologies ne soient pas connues.

Données relatives au panache de pollution

Concernant le panache de pollution dissous, il convient de rechercher les données relatives à l'évolution spatiale et temporelle du panache de polluants dissous en utilisant :

- les données issues du plan de surveillance du site, si le site fait l'objet d'une surveillance périodique,
- les données issues de rapports environnementaux (études environnementales historiques, anciennes ESR, EDR, DDAE, Dossier de cessation d'activité ...).

L'objectif étant de mettre en relation, si possible, les quantités de produits suspectées d'avoir été introduites dans l'environnement, avec la quantité présumée de polluants présents dans le panache (extension, concentration). Il faut tenir compte du fait que toute la charge de polluants de la source n'est pas transférable (ou complètement transférée au moment du diagnostic de la source) dans le panache pour des questions strictement physiques liées aux caractéristiques de solubilité des composés de la source. Ce travail permet également de s'assurer du stade d'évolution du panache, c'est-à-dire de vérifier si le panache est stable, en extension, ou en régression.

Données relatives au contexte géologique, hydrogéologique, hydrographique

Les paramètres géologiques, hydrogéologiques à collecter dans le but d'une évaluation de l'AN sont présentés dans le Tableau 7.

Aspects	Paramètres
Contexte géographique du site et de ses environs	Topographie du lieu, type d'activités,...
Contexte géologique	Lithologie et stratigraphie du lieu, type et épaisseur du sol, structure et hétérogénéités du milieu souterrain, etc.
Contexte hydrogéologique et hydrogéochimique	Perméabilité horizontale/verticale et gradient horizontal/vertical, porosité, dispersion, hétérogénéités, localisation du substratum de l'aquifère, conductivité hydraulique, sens d'écoulement de la nappe et variabilité selon la direction, qualité de l'interface nappe/ZNS ou nappe/polluants, variation des gradients de la nappe au cours du temps, relations entre nappes, chroniques de niveau d'eau (hydrogrammes), qualité et minéralisation des eaux, etc.
Contexte hydrographique	Tracé, régime et qualité des cours d'eau. Relations nappe(s)/rivière(s) au cours du temps et sur le tracé du cours d'eau, etc.
Coupes techniques des piézomètres	Profondeur des ouvrages et niveaux de piézomètres de la ZS, ZNS et coupes lithologiques

Tableau 7 : Paramètres d'évaluation des contextes géologiques, hydrogéologiques et hydrographiques du site

Les sources d'information pour collecter ces paramètres sont :

- Agence de l'eau
- Archive départementales (A.D.)
- Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)
- Centre des Archives du Monde du Travail (C.A.M.T.)
- Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL)
- Institut Géographique National (I.G.N)
- Préfectures et autres services de l'Etat (DDT et DDTM)

- Agences Régionales de Santé (ARS)
- Archives notariales
- Archives municipales
- Mairies
- Adresses Internet et sites et bases de données nationales

Données relatives au niveau d'équipement des sites

En parallèle de l'étude des coupes techniques des piézomètres recensées, il convient de juger de la pertinence du nombre d'ouvrages existants et de leurs caractéristiques associées (diamètre, profondeur, position de la crépine, état, ...) dans le but d'une surveillance de l'évolution du panache de pollution.

Ainsi, on s'assurera de la localisation et des caractéristiques de chaque ouvrage. L'objectif est de vérifier si les données disponibles sont suffisantes pour mettre en évidence des phénomènes d'AN et d'anticiper un éventuel besoin en équipement complémentaire du site d'étude. En particulier on s'assurera que les piézomètres implantés en aval sont placés selon des lignes perpendiculaires au flux de polluant dans l'objectif de mettre en évidence la diminution de masse dans la démarche de quantification de l'atténuation naturelle (cf. § 2.4.2).

La connaissance des caractéristiques des ouvrages permettra également d'établir la possibilité et l'intérêt d'utiliser des équipements de mesures in-situ (sondes multiparamètres ou spécifiques à un type de polluant), ou la possibilité de réaliser des prélèvements d'eau multi-niveau (si l'ouvrage est crépiné sur toute la hauteur de la zone saturée), nécessaires ultérieurement (démarche quantitative) pour établir les caractéristiques en 3 dimensions du panache (gradients verticaux, longitudinaux et latéraux des concentrations au sein du panache).

3.4.2 Données à acquérir dans l'étude de vulnérabilité des milieux (A120)

Les données relatives à l'existence des cibles/récepteurs dans les environs du site seront recherchées, dans l'objectif d'affiner le schéma conceptuel du site.

L'identification des cibles est réalisée à partir de cartes, de documents municipaux du département ou d'autres sources. Elle inclut :

- la localisation des puits à usage public AEP⁸, (forage de haute capacité d'alimentation en eau potable et leurs secteurs de protection), industriel AEI⁹ et à usage agricole AEA¹⁰, avec leurs débits de pompage et leurs critères de qualité d'eau, et calcul d'une zone de capture ;
- la localisation des puits d'eau AEP/AEA à usage privé ;
- la localisation et la qualité des eaux de surface, des marécages, des cours d'eau et des rivières ; la localisation des plaines inondables ;
- l'occupation des sols afin de connaître les cibles concernées par les transferts gazeux (bâtiments, ...) ;
- les espèces ou habitats naturels menacés ;
- les dommages engendrés pour l'utilisation du sol ;

⁸ Alimentation en Eau Potable

⁹ Alimentation en Eau Industrielle

¹⁰ Alimentation en Eau Agricole : abreuvement, arrosage, irrigation

- l'identification des masses d'eau considérées comme ressources actuelles et/ou futures et des critères d'objectifs de qualité assignés à ces dernières.

3.5 Critères d'évaluation de la faisabilité de l'AN

3.5.1 Etude de faisabilité

L'évaluation de la faisabilité est un processus itératif qui peut être mis en œuvre plusieurs fois au cours de la démonstration de l'AN sur un site (suivant ainsi l'évolution de la mise à jour du schéma conceptuel et du bilan coût / avantage) :

- 1) Suite à la collecte des données historiques et à la mise en évidence de processus de dégradation actifs évalués a minima sur la base d'un bilan qualitatif des AE/DE,
- 2) Suite aux acquisitions de nouvelles données, à l'issue des différentes phases de diagnostic (quantification de la source et du panache) d'un site et de traitabilité de gestion par AN (quantification des mécanismes d'AN et en particulier de la biodégradation).

Le Tableau 8 fournit des critères permettant d'évaluer ou non la faisabilité de l'AN pour l'étude considérée. Ces critères ne sont pas figés et peuvent évoluer en fonction des contextes de gestion. Ils permettent d'orienter la prise de décision des différentes parties prenantes d'envisager un recours à l'AN.

Ce tableau fait apparaître deux critères limitant, empêchant l'utilisation de l'AN :

- l'absence de maîtrise des sources (alors que cela n'est pas justifié sur la base de critères techniques et économiques),
- la non compatibilité entre les caractéristiques du panache et les usages (avec impossibilité de rétablir la compatibilité par des mesures simples).

Il semble important qu'à l'issue de cette phase de faisabilité l'option de gestion du site par atténuation naturelle soit comparée aux autres options de gestion du site à travers un bilan coût / avantage. Sur la base des résultats du bilan coût / avantages, la décision d'aller plus loin dans l'étude doit alors être prise en concertation avec l'administration.

La démonstration de l'AN doit de toute manière est proportionnelle aux enjeux du site. Il convient également de noter que les informations collectées spécifiquement pour les besoins de l'évaluation de l'AN peuvent être utiles à l'étude de faisabilité d'autres méthodes de traitement (biostimulation par exemple).

3.5.2 Etude de traitabilité (B120, B130)

Les objectifs d'une étude de traitabilité consistent à quantifier l'efficacité de l'AN sur le site, à partir de mesures effectuées au laboratoire, ou sur le terrain. Pour ce faire, il pourra être nécessaire de quantifier la part de chacun des mécanismes concourant à l'atténuation naturelle de la pollution, et de démontrer que ces processus naturels sont suffisamment efficaces pour atteindre les objectifs de dépollution dans un intervalle de temps raisonnable (Carey et al., 2000).

L'étude de traitabilité repose sur la mise en évidence de la réduction de la masse de polluant au cours du temps. Elle met en œuvre des bilans de masse, pour chacun des mécanismes actifs et notamment des mécanismes destructifs tels que la biodégradation. Selon les contextes et les enjeux, il peut ainsi devenir nécessaire de quantifier :

- la source (extension en 2 ou 3 D ; émission),
- le panache de polluant sous forme aqueuse dans la nappe (en 2D ou 3D),
- le panache de polluants volatilisé sous forme vapeur, si le polluant est volatil,
- la vitesse de dégradation (kg polluant/jour et/ou kg polluant/mètre de milieu poreux) dans le panache,
- les différents mécanismes abiotiques ayant pour effet de diminuer la concentration des contaminants dans le panache (volatilisation, retard par adsorption/désorption,...) ou dans la zone source (volatilisation).

La démonstration de l'AN doit dans tous les cas rester proportionnelle aux enjeux du site et être réalisée en concertation avec l'administration.

A partir de ces nouveaux éléments collectés ou interprétés (bilans analytiques, modèles numériques ...), le modèle de fonctionnement est affiné, et l'on s'assure que les éventuelles cibles ne seront pas exposées à un degré de risque inacceptable dans le cas où la mise en place de l'AN serait validée. A l'issue de cette phase de traitabilité, il est possible de statuer sur la possibilité de gestion du site par AN.

Lorsque la possibilité de gestion du site par AN a été démontrée, il semble important que l'option de gestion du site par atténuation naturelle soit comparée aux autres options de gestion du site à travers un bilan coût / avantage. Sur la base des résultats du bilan coût / avantages, la décision d'aller plus loin dans l'étude doit alors être prise en concertation avec l'administration.

Après cette validation, il restera à déterminer un programme de suivi adapté aux objectifs et aux paramètres clés de la gestion par l'AN.

Critères	Faisabilité		
	Elevée	Intermédiaire	Faible
Facteurs techniques			
Source de pollution des eaux souterraines	Source maîtrisée ou épuisée – pas de source résiduelle	Source maîtrisée - source résiduelle encore active	Source non maîtrisée*
Définition du panache	Bien défini		Mal défini
Etat du panache	Rétrécissement	Stable	En extension
Compatibilité du panache avec les usages	compatible (usages compatibles avec caractéristiques du panache)	compatible (usages constatés à proximité du panache) – possibilité de rétablir la compatibilité par des mesures simples (ventilation mécanique, ...)	non compatible* (usages non compatibles avec caractéristiques du panache) - impossibilité de rétablir la compatibilité par des mesures simples
Hétérogénéité et isotropie de l'aquifère	Homogène et isotrope		Hétérogène et anisotrope
Persistance du polluant dans l'environnement	Aisément atténué (dégradé) dans les conditions présentes sur le site	Pas aisément dégradé dans des conditions présentes sur le site	Les procédés d'atténuation sont mal compris
Potentiel de pollution des produits dérivés	Pas toxique ou moins toxique que le parent	Même toxicité	Plus toxique que le parent
Données de surveillance	Haut (Données de surveillance cohérentes et acquisition sur une durée de plus de 2 ans à une fréquence semestrielle)		Faible (peu ou pas de données de surveillance historiques)
Conditions bio-géochimiques (sur la base du bilan des AE/DE)	Favorable pour le polluant considéré	possible	Défavorable pour le polluant considéré
Praticabilité et contraintes économiques			
Surveillance dans la zone d'impact	Accès disponible	Accès possible	Accès limité/impossible
Objectifs du propriétaire foncier	Intérêt à long terme	Intérêt à moyen terme	Propriété à court terme
Estimation globale			
Critère limitant	Critères élevés ou intermédiaires mais absence de critère limitant	Critères élevés, intermédiaires ou faibles mais absence de critère limitant*	Un ou plusieurs critère(s) limitant(s)* ou absence de critère élevé

Tableau 8 : Critères nécessaires pour déterminer la faisabilité de l'atténuation naturelle (d'après Carey et al., 2000)

3.6 Modalités d'une gestion par AN ou plan de surveillance

Les objectifs d'un programme de surveillance à long terme des eaux souterraines sont de vérifier qu'il n'existe aucune altération à l'efficacité de l'AN et que les objectifs de dépollution sont atteints. La représentation schématique de la définition du plan de surveillance est présentée sur la Figure 10.

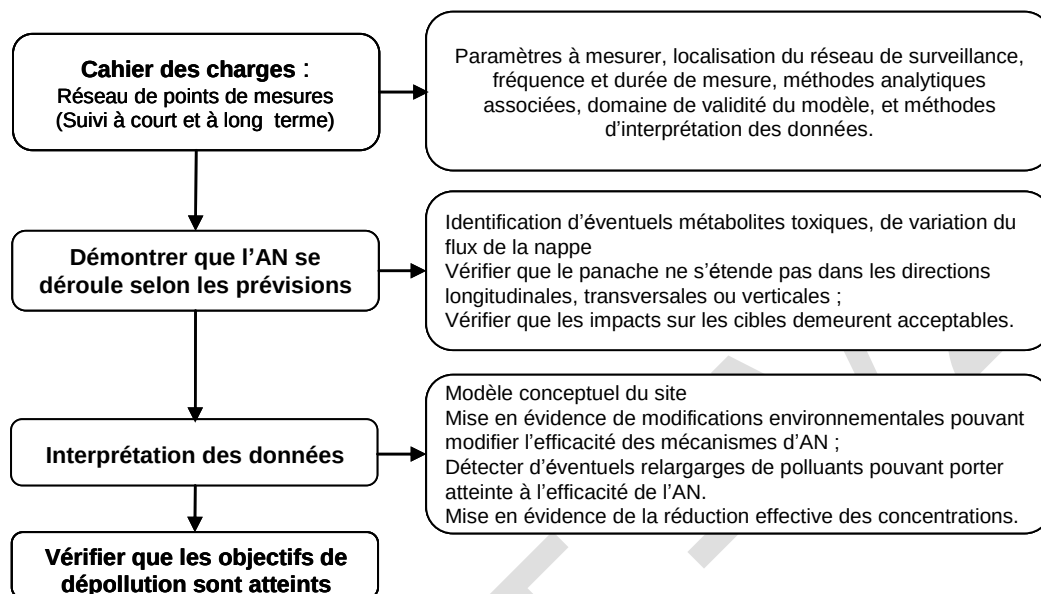


Figure 10 : Représentation schématique de la définition du plan de surveillance.

Tant que l'évolution prédite correspond à la réalité du terrain, le plan de surveillance n'est pas modifié, la validation étant intégrée au plan quadriennal. Cependant, en cas de dérive, il reste possible d'intégrer des nouvelles données dans l'étude de traitabilité afin d'affiner le modèle de fonctionnement et le modèle hydrodispersif (si nécessaire). On pourra ainsi actualiser le plan de surveillance, en accord avec les différentes parties, ou envisager une autre méthode de traitement/gestion. Dans l'objectif de détecter des dérives possibles aux prévisions avant que celles-ci n'altèrent la qualité des milieux à préserver, il peut s'avérer pertinent de prévoir un ou plusieurs piézomètre(s) sentinelle(s) positionné(s) entre la limite observée du panache et les cibles sensibles.

3.6.1 Surveillance

En amont de la nappe

Elle comprend un ou plusieurs points de mesure selon la complexité de l'écoulement et de la pollution. Elle permet de s'assurer qu'il n'existe pas de contamination en amont influençant l'état de la zone source (ADEME, 2007a).

Surveillance de la zone source

Elle vise à rendre compte de l'évolution temporelle de la composition de la phase organique. Elle peut comprendre un ou plusieurs points de mesure en fonction de la complexité de la source.

Surveillance du panache de composés dissous dans la zone saturée (ZS)

Elle vise à rendre compte de l'évolution de l'extension du panache, des concentrations des polluants, des conditions physico chimiques (potentiel Redox et accepteurs d'électrons sous forme oxydée et réduite) et des mécanismes éventuellement mis en jeu. Ce réseau doit comporter un nombre de points de mesure permettant de tracer l'enveloppe du panache (ADEME, 2007a).

3.6.2 Paramètres à mesurer et fréquence des campagnes de mesure

Phase I : suivi à court terme

Le suivi à court terme est consécutif à la mise en place de la gestion du site par AN. Durant les premières années de suivi (bilan quadriennal) il sera possible de mettre en place un suivi sécuritaire (par exemple mensuel ou trimestriel) en fonction du contexte et en restant proportionnel aux enjeux du site.

Il est essentiel d'intégrer dans le réseau de surveillance des points de contrôle vis-à-vis du risque de migration ou d'extension :

- de la phase aqueuse en aval hydraulique, au sein de la zone saturée,
- de la phase libre plongeante DNAPL selon le pendage du substratum (ou la géométrie des contrastes de perméabilités au sein de la zone saturée), au sein de la zone saturée,
- de la phase libre flottante LNAPL selon la piézométrie, la géométrie de la surface de la nappe, et la structure de la zone de battement de la nappe,
- de la phase vapeur selon de la structure de la zone non saturée et de l'évolution de la puissance de la zone non saturée.

Les paramètres à intégrer sont rassemblés dans le Tableau 9.

Paramètres	Recommandations
Piézométrie	Mesure du niveau de la nappe en tout point de la zone source et du panache de composés dissous ; Mesure de la piézométrie de chaque nappe, si superposition
Débits de pompage, débits d'injection et d'infiltration	Mesures ou collecte auprès des exploitants ou des services de gestion des eaux
Niveau d'eau dans les cours d'eau et plans d'eau voisins au site	Mesures ou collecte auprès des services gestionnaires
Conditions météorologiques	Estimation de la pluie utile à partir des chroniques de pluie brute et d'évapotranspiration potentielle (ETP) fournies par Météo France
Concentrations dans la nappe en polluant (HC pétroliers, HAP ou organochlorés) et indicateurs de la biodégradation	Caractérisation des polluants (HC pétroliers, HAP ou organochlorés) et leurs métabolites. Caractérisation des conditions redox dominantes de la nappe, des accepteurs et donneurs d'électrons, des sources de carbone et des paramètres généraux de l'aquifère

Tableau 9 : Paramètres à prendre en compte lors du suivi à court terme.

Phase II : suivi à long terme

Le suivi à long terme sera mis en place une fois que la connaissance des évolutions du panache au cours du temps est estimée suffisante. Ce suivi sera maintenu jusqu'à l'atteinte des objectifs de réhabilitation, avec une fréquence définie en fonction des enjeux qui peut être trimestrielle, semestrielle, voire annuelle en fonction des besoins.

Selon les zones de suivi (zone source ou panache de composés dissous), les protocoles de prélèvements, d'échantillonnages et d'analyses des échantillons sont fixés au début de la surveillance. Afin d'éviter les erreurs de mesures et d'assurer la reproductibilité de la mesure, les protocoles sont maintenus d'une campagne de mesure à l'autre, et pour chaque famille de polluants.

Après avoir atteint les objectifs de dépollution au niveau des cibles, la surveillance doit être poursuivie pendant plusieurs années afin de s'assurer du maintien des « concentrations résiduelles » en contaminants en dessous des objectifs fixés (ADEME, 2007a). Cette surveillance est intégrée aux mesures de gestion des sites au sens de la Circulaire du 07 février 2007 du MEEDDAT, c'est l'objet du bilan quadriennal.

Rappel : S'il est démontré que les usages aux alentours du site sont incompatibles avec l'état des milieux, l'AN devra être accompagnée de restrictions d'usage temporaires.

4. L'ATTÉNUATION NATURELLE DANS 4 GRANDS CONTEXTES DE GESTION

Les paragraphes suivants détaillent 4 grands contextes de gestion dans lesquels l'atténuation naturelle peut être appliquée :

- CAS A : je suis exploitant d'une ICPE, j'ai mis en place une surveillance suite à une pollution ancienne,
- CAS B : je suis exploitant d'une ICPE, je viens juste de détecter une pollution au niveau de mon réseau piézométrique,
- CAS C : je suis un aménageur/promoteur et je dois dépolluer mon terrain avant construction,
- CAS D : je suis un pouvoir public en charge d'une grande masse d'eau et la nappe est polluée.

Ces contextes de gestion sont les plus couramment rencontrés et ceux pour lesquels l'application de l'AN comme mesure de gestion prend tout son sens. Ces exemples montrent les grandes lignes à mettre en œuvre pour appliquer l'AN dans les principaux contextes de gestion et serviront à l'ensemble des acteurs des sites et sols pollués.

4.1 Cas A : je suis exploitant d'une ICPE, j'ai mis en place une surveillance suite à une pollution ancienne

Le prérequis de ce cas est que la source est maîtrisée. Seule une pollution résiduelle est présente au niveau des eaux souterraines et cette pollution est surveillée dans le cadre d'un bilan quadriennal (absence d'impacts ou de risques inacceptables).

La démonstration de l'AN dans le cadre d'un bilan quadriennal est une démarche engendrant de faibles surcoûts, du moins dans un premier temps, par rapport à la surveillance « classique » et peut permettre d'estimer notamment les délais de disparition du panache si l'AN est démontrée. L'estimation de ces délais permet à l'exploitant ICPE de mieux anticiper sa surveillance pour les années futures et donc ses provisions.

De plus le délai de démonstration de l'AN lors d'une surveillance déjà en place à laquelle il convient de rajouter le suivi en première approche de quelques paramètres est cohérent avec la durée du bilan quadriennal (une estimation de l'AN après 2 ans de campagnes en hautes eaux et basses eaux est envisageable).

4.1.1 Vérifications préalables

Avant de mettre en place une démonstration d'atténuation naturelle et dans un souci d'optimisation de la surveillance et de la maîtrise des impacts, les principales questions à se poser sont les suivantes :

- est-ce que mon réseau piézométrique est bien positionné ?
- est-ce que mes prélèvements sont bien positionnés dans la colonne d'eau vis-à-vis des polluants en présence ?
- est-ce que ma surveillance (fréquence, paramètres ...) peut me permettre de mettre en évidence des phénomènes d'atténuation naturelle ?

4.1.2 Intérêt de mettre en évidence les phénomènes d'AN ?

L'intérêt de mettre en évidence des phénomènes d'atténuation naturelle est de :

- évaluer le délai de disparition du panache de pollution (anticiper la durée prévisionnelle de surveillance mais également l'arrêt de la surveillance),
- appréhender les mécanismes réactionnels en jeu dans le panache et leur pérennité pendant toute la durée du suivi (cf. paragraphe 2.3 et 2.4),
- anticiper la dégradation de polluants en métabolites potentiellement plus toxiques,
- vérifier que le panache n'est pas en phase de développement (cf. Figure 11) et qu'il n'y a pas de risques vis-à-vis d'enjeux plus éloignés.

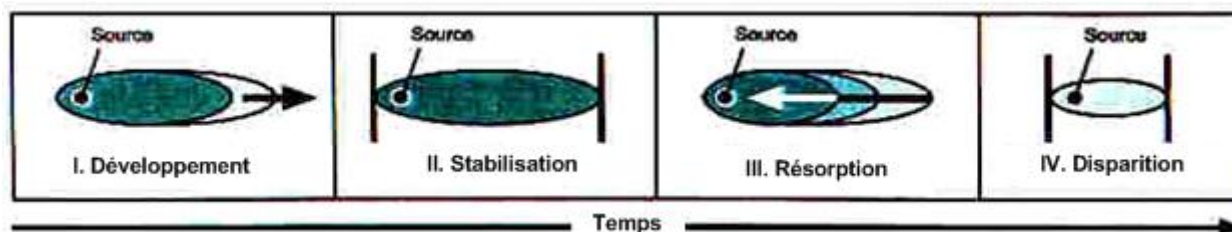


Figure 11 : Cycle de vie d'un panache soumis à l'atténuation naturelle (Sinke et Le Hécho, 1999)

4.1.3 Comment mettre en évidence des phénomènes d'AN ?

Dans le cas où la surveillance n'est pas adaptée à la mise en évidence de phénomènes d'atténuation naturelle, il convient de :

- vérifier que la source et le panache ont été bien quantifiés (cf. § 3.2 et 3.3) : ce dimensionnement est primordial, car il permet de connaître les « stocks » de pollution. Sans la connaissance des « stocks » l'estimation de la disparition du panache est compromise,
- évaluer le comportement de mes polluants potentiels (cf. § 2.2),
- réaliser un bilan des accepteurs et des donneurs d'électrons et suivre des composés pendant la surveillance. La liste des AE/DE à suivre en fonction des familles de polluants en présence est fournie au § 2.3.

Le suivi des accepteurs et donneurs d'électrons (AE/DE) pendant quelques campagnes de prélèvement donne une bonne indication de la présence ou non de phénomènes d'atténuation naturelle. Si le bilan montre qu'il y a potentiellement atténuation naturelle, l'exploitant pourra alors utiliser des preuves complémentaires (telle que définies au § 2.3) en fonction des enjeux du site et en cas de pollutions complexes.

4.1.4 Mise en place d'une surveillance d'AN

Lorsque la démonstration d'atténuation naturelle est établie, la mise en place d'un suivi de l'atténuation naturelle n'a de sens que si elle s'accompagne :

- d'une surveillance appropriée des milieux (§ 3.6),
- d'une vigilance pérenne sur les changements suivants d'usage et d'une information systématique des acquéreurs par le biais des documents d'urbanisme ou fonciers (Conservation des hypothèques).

4.1.5 Comment dynamiser mon atténuation naturelle ?

Si j'estime que mon temps d'atténuation du panache est long et que j'ai mis en évidence des phénomènes de biodégradation, je dois me poser la question de savoir si je ne peux pas dynamiser le phénomène de biodégradation afin de réduire plus rapidement le stock de pollution et d'arrêter ma surveillance plus tôt. Cette démarche s'intègre dans un bilan coûts-avantages actualisé des mesures de gestion pouvant être mise en place au niveau du panache.

La bioaugmentation et la biostimulation sont des techniques in situ qui permettent de dynamiser les phénomènes de biodégradation.

4.2 Cas B : je suis exploitant d'une ICPE, je viens juste de détecter une pollution au niveau de mon réseau piézométrique

Ce contexte de gestion concerne un exploitant ICPE qui a un réseau de surveillance et qui détecte subitement la présence d'une pollution au niveau des piézomètres de contrôle (ou par le biais d'un autre réseau d'alerte : piézomètres hors réseau, odeurs, couleurs ...).

Remarque préalable : Contrairement au CAS A qui traite d'une pollution historique et permet d'obtenir « rapidement » des informations sur les phénomènes d'atténuation naturel au niveau du panache (surveillance déjà en place notamment), ici des étapes préalables indispensables doivent être engagées avant toute démonstration de phénomènes d'atténuation naturelle. Il convient en effet de :

- délimiter, maîtriser et traiter la source de pollution (logique de réparation),
- préserver les enjeux,
- délimiter l'extension et la dynamique du panache.

La récolte d'informations permettant de démontrer l'atténuation naturelle peut être intégrée dans le cadre des diagnostics réalisés lors des étapes ci-dessus (bilan AE/DE notamment).



1- Détection d'une pollution au niveau du réseau de surveillance

Que ce soit une pollution accidentelle ou bien chronique, l'exploitant de l'ICPE doit se placer dans une logique de réparation.

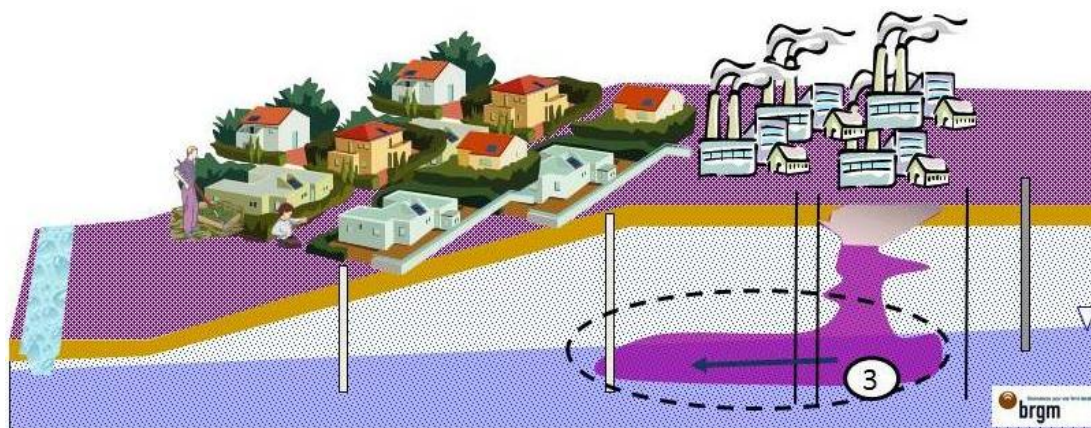
Les pollutions concentrées (flottants sur les eaux souterraines, terres imprégnées de produits, produits purs ou sous forme de phase organique, NAPL ...) doivent être extraites immédiatement. Ces pollutions concentrées sont généralement circonscrites à des zones limitées et il ne convient pas d'engager des études pour justifier leur maintien en place.



2- Logique de réparation : extraction de la source

Dans le cas où la suppression totale des sources n'est pas possible, il convient de réaliser un bilan coûts-avantages des meilleures techniques disponibles à un coût acceptable et de garantir que les impacts provenant des sources résiduelles sont effectivement maîtrisés et acceptables tant pour les populations que pour l'environnement.

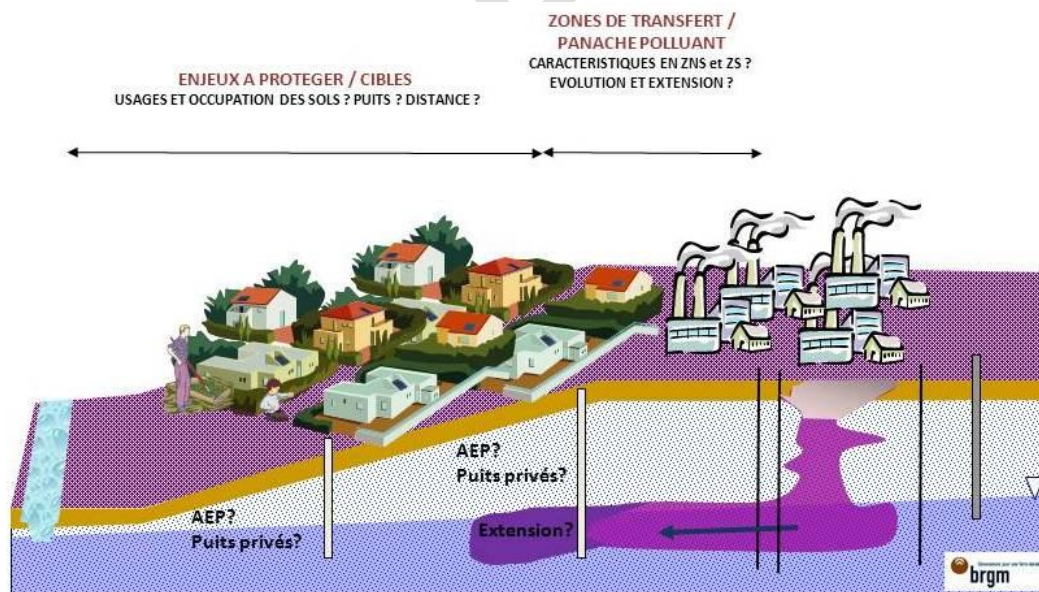
Lors de la réalisation du bilan coûts-avantages, les options reposant sur des traitements in-situ voire, mieux, sur la régénération ou l'atténuation naturelle, c'est à dire sans aucune intervention humaine dans le processus de rétablissement, associées à une surveillance appropriée des milieux, peuvent être à privilégier lorsqu'elles restent compatibles avec les usages et les délais envisagés.



3- Bilan coûts-avantages sur la pollution résiduelle

Afin de réaliser mon bilan coûts-avantages, je dois me poser les questions suivantes :

- Y-a-t-il des enjeux à protéger ? (cf. § 3.4.2)
- Comment va se propager mon panache ? (cf. Figure 3 et Figure 4) : il convient de vérifier que mon panache n'est pas en phase d'extension et qu'il n'y a pas de risques vis-à-vis des enjeux identifiés.

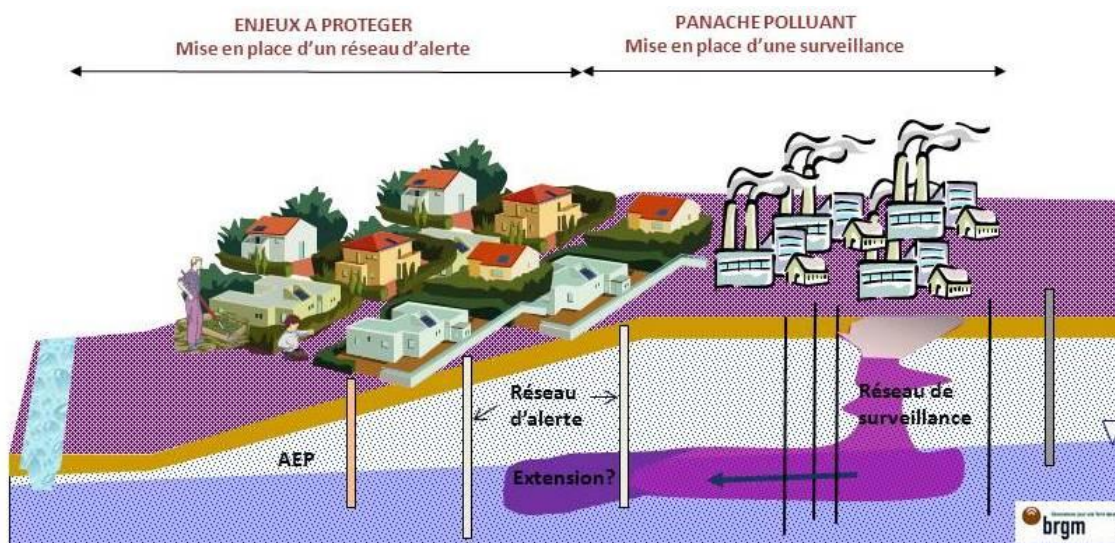


4- Éléments à regarder pour élaboration bilan coûts-avantages

Lorsque le bilan coûts-avantages conclue que la mise en place de l'atténuation naturelle est la solution de gestion la plus favorable, elle devra s'accompagner :

- d'une surveillance appropriée des milieux (cf. § 3.6),

- d'une vigilance pérenne sur les changements suivants d'usage et d'une information systématique des acquéreurs par le biais des documents d'urbanisme ou fonciers (conservation des hypothèques).



5 – Suivi à mettre en place : réseau d'alerte et réseau de surveillance

La surveillance appropriée des milieux s'accompagne :

- de la mise en place d'un **réseau d'alerte** si des cibles sensibles ont été mises en évidence (AEP, puits privés,...) ;
- de la mise en place d'un plan de **surveillance de l'AN** : les objectifs d'un programme de surveillance à long terme des eaux souterraines sont de vérifier qu'il n'existe aucune altération à l'efficacité de l'AN et que les objectifs de dépollution définis dans le plan de gestion sont atteints. Tant que l'évolution prédite correspond à la réalité du terrain, le plan de surveillance n'est pas modifié, la validation étant intégrée au plan quadriennal. Cependant, en cas de dérive, il reste possible d'intégrer des nouvelles données dans l'étude de traitabilité afin d'affiner le modèle de fonctionnement et le modèle hydrodispersif (si nécessaire). On pourra ainsi actualiser le plan de surveillance, en accord avec les différentes parties, ou envisager une autre méthode de traitement/gestion.

Exemple : l'intérêt de récolter des informations sur les phénomènes d'atténuation dès le début de l'étude peut permettre de répondre à certaines questions. Lors d'une pollution par des hydrocarbures de type BTEX, je peux observer très rapidement lors de mon suivi du panache, la disparition de mon panache. La mesure de l'O₂ dissous lors de la phase initiale peut me démontrer que l'aquifère est fortement oxygéné et donc très favorable à la biodégradation rapide de mes BTEX, et peut me permettre d'expliquer la disparition de mon panache. Dans ce cas, le suivi pérenne est également utile afin de vérifier que l'O₂ dissous continue à alimenter suffisamment rapidement le panache de BTEX, contrôlant ainsi son extension. Dans le cas contraire l'O₂ dissous pourrait être complètement consommé par les bactéries et le panache pourrait se développer.

4.3 Cas C : je suis un aménageur/promoteur et je dois dépolluer mon terrain avant redéveloppement

Remarque préalable : considérant que l'atténuation naturelle nécessite du temps pour se mettre en place (démonstration, suivi et atteinte des objectifs de dépollution), il semble indispensable d'exclure de son champ d'application les sites qui doivent faire l'objet d'une réhabilitation rapide : exclusion définitive dès lors que la nécessité découle de risques sur la santé publique, tant que ces risques ne sont pas ramenés à un niveau jugé acceptable, et exclusion sous conditions si les nécessités ne sont que d'ordre économique.

4.3.1 Bilan coûts-avantages

Je suis un aménageur ou un promoteur et je dois dépolluer mon terrain dans le cadre d'un projet de redéveloppement. Je me dois de réaliser un plan de gestion. A ces fins, je réalise un bilan coûts-avantages et plusieurs options de réhabilitation peuvent être envisagées, telles que :

- lorsque les expositions résiduelles aux polluants subsistent, traiter les sources de pollutions de façon définitive,
- confiner, temporairement ou définitivement, les sources à l'origine des impacts et des risques,
- désactiver une voie d'exposition en mettant en place une couverture ou un piège hydraulique.
- surveiller un site, sur lesquels les processus d'atténuation naturelle ont été mis en évidence, afin de contrôler leur efficacité et leur pérennité dans le temps, induisant ainsi une dégradation des substances dangereuses et une diminution des risques associés,
- éloigner les cibles susceptibles d'être atteintes (ex. : évacuer un site), ou les supprimer (ex. : fermer un captage d'alimentation en eau potable),

4.3.2 Comment prendre en compte l'AN dans le bilan coûts-avantages ?

La gestion par atténuation naturelle doit alors remplir un certain nombre de critères d'ordre technique. Ces critères peuvent être exposés de la façon suivante (BRGM, 2003 et 2005) :

- **L'atteinte effective des objectifs de réhabilitation fixés dans le plan de gestion** : il faut que l'utilisation de l'atténuation naturelle pour la réhabilitation d'un milieu (exemple : sol) ne s'accompagne pas, même temporairement, d'une dégradation d'un autre milieu (exemple : eaux souterraines) ;
- **La limitation de l'emprise spatiale** : dès lors que l'atténuation naturelle concerne les nappes, qui se caractérisent par un déplacement de l'eau souterraine, une notion d'espace intervient. Pour traiter une nappe d'eau souterraine par l'atténuation naturelle, il faut pouvoir se permettre de « geler » les usages de la nappe non seulement pendant une certaine durée, mais également dans toute une certaine zone (d'où la mise en place de servitude). L'atténuation naturelle occupe de l'espace, espace qui n'est pas forcément toujours disponible. Cet espace « à disposition » de l'atténuation naturelle n'est envisagé que si l'extension du panache de pollution est acceptable ;
- **Le respect de délais compatibles avec une gestion des risques** : l'échelle du temps est variable d'un cas à l'autre, dépendant de la nature du polluant, de l'état de la source, traitée ou non, et de l'importance de la pollution. L'échelle de temps à envisager se compte en années ou en décennies, voire plus pour des panaches importants, ce qui peut laisser aux panaches le temps de se développer, et d'occuper un volume de nappe pour lequel des restrictions d'usage devront alors être instituées. Il est important de noter que les restrictions d'usage ne portent pas forcément que sur les nappes, mais peuvent également concerner la surface. En effet, des aménagements de surface importants tels que des constructions autoroutières ou aménagement de zones (activités, habitations ...), peuvent avoir une influence sur l'hydrodynamisme de nappes peu profondes, et modifier ainsi les conditions de l'atténuation naturelle ;
- La mise en évidence des **phénomènes d'atténuation naturelle** :

- évaluer le comportement de mes polluants potentiels (cf. § 2.2) et anticiper les métabolites potentiels. Il convient également de valoriser les études précédentes portant sur le site lors de son activité ;
- réaliser un bilan des accepteurs et des donneurs d'électrons et suivre des composés pendant la surveillance. La liste des AE/DE à suivre en fonction des familles de polluants en présence est fournie au § 2.3;
- utiliser des preuves complémentaires (telle que définies au § 2.3) en fonction des enjeux du site et en cas de pollutions complexes.

Ces critères doivent être vérifiés à l'aide d'étude de faisabilité et de traitabilité (cf. § 3.5) qui doit, in fine, démontrer que les processus naturels sont suffisamment efficaces pour atteindre les objectifs fixés dans le plan de gestion. Dans ce cadre d'un objectif de réhabilitation à atteindre, une modélisation prédictive de l'efficacité des processus d'AN est requise (cf § 2.5).

L'atténuation naturelle dynamisée peut être étudiée lors de ces essais. Dans tous les cas, les informations collectées pour la démonstration de l'AN peuvent être utiles à la définition des méthodes alternatives de traitement.

4.3.3 Suivi de l'AN

Enfin, l'atténuation naturelle ayant été retenue comme solution de gestion du site, il reste à s'assurer que tout se passe comme les études l'ont prévu. Pour cela, il convient de pouvoir vérifier sur le terrain l'adéquation des données de suivi au cours du temps avec les prévisions des modèles (cf. § 3.6).

Il faut également prévoir la conduite à tenir au cas où des divergences graves entre le suivi sur le terrain et les calculs devaient apparaître.

Bien que l'atténuation naturelle réclame du temps, ces contraintes font qu'il est préférable de limiter le délai de traitement à une durée raisonnable.

Le suivi environnemental doit comporter :

- un réseau d'alerte si la présence d'enjeux est mise en évidence en aval du site,
- un réseau de surveillance de l'AN. Les paramètres à suivre sont détaillés dans le Tableau 3.

Remarque : lorsque les niveaux résiduels sont très faibles, la démonstration de l'atténuation naturelle peut permettre de lever les servitudes.

4.4 CAS D : Je suis un pouvoir public en charge d'une grande masse d'eau et la nappe est polluée

Je suis un pouvoir public ayant en charge de grande masse d'eau. Ma nappe est polluée de manière assez diffuse et les solutions de dépollution classiquement utilisées pour des sources de pollution concentrées ne peuvent pas s'appliquer. J'ai un objectif de bon état des masses d'eau (Circulaire DCE 2006/18 du 21 décembre 2006).

4.4.1 Comment mettre en évidence l'atténuation naturelle ?

L'atténuation naturelle peut être mise en évidence lors du suivi de la qualité des masses d'eau en effectuant la recherche des paramètres précisés dans le Tableau 3. Dans un premier temps, le **bilan des AE/DE** donne une bonne image de la potentialité de l'AN (cf. § 2.3). Dans des cas plus complexes ou à enjeux, la recherche de preuves complémentaires via l'isotopie, la microbiologie, la mesure des concentrations en gaz du sol peut permettre d'apporter plus d'informations (cf. § 2.3).

4.4.2 Que m'apporte la mise en évidence de l'AN ?

La recherche de phénomènes d'AN permet dans un premier temps au pouvoir public de savoir si dans les dizaines d'années futures la pollution va s'atténuer, s'étendre ou se stabiliser.

Dans le cas de pollutions historiques, ces indications peuvent permettre au pouvoir public de focaliser les plans d'actions sur les zones stabilisées et en extension tout en assurant un suivi des zones en atténuation naturelle.

Dans le cas de pollutions plus récentes et nouvellement mises en évidence, cela permet de savoir dans quelle phase se trouve le panache (extension, stationnaire ou régression) et de pouvoir protéger au maximum les cibles potentielles (captages notamment).

La mise en évidence et le suivi des phénomènes d'atténuation naturelle peuvent permettre de répondre aux questions suivantes :

- comment évaluer le temps de disparition de ma pollution ?
 - En effectuant les bilans des AE/DE ou à l'aide des preuves complémentaires et en fonction des données disponibles sur la quantification de la source et du panache (cf. § 3.2 et 3.3), la durée de disparition de la pollution pourra être estimée.
- comment dynamiser ma source à peu de frais ?
 - Il convient dans un premier temps de réaliser des essais de faisabilité et de traitabilité (cf. § 3.5). L'atténuation naturelle dynamisée peut alors être étudiée lors de ces essais.
- comment éviter les extensions trop étendues et les anticiper ?

Le suivi des paramètres de l'AN permettront aux gestionnaires des masses d'eau de savoir s'ils sont en phase d'extension, de régression ou de stabilisation (cf. Figure 11 et Figure 3).

DRAFT - V2

5. CONCLUSION DE L'ÉTUDE

Le protocole de gestion par Atténuation Naturelle (AN) développé dans le cadre du projet ATTENA – Phase 2 synthétise les différentes étapes d'évaluation de l'atténuation naturelle et de sa mise en œuvre comme méthode de gestion d'un site et leur articulation. Ce protocole est basé sur des protocoles étrangers ou français. En conformité au contexte réglementaire français (Annexe 2, circulaire du 08 février 2007), les principales étapes, postérieures à la synthèse des données existantes, menant à la démonstration de l'atténuation naturelle ont été identifiées :

- (1) la quantification de la source et des panaches,
- (2) l'élaboration du schéma conceptuel adapté au contexte de gestion par l'atténuation naturelle,
- (3) l'étude d'évaluation de la faisabilité de l'atténuation naturelle (faisabilité et traitabilité),
- (4) la définition du plan de surveillance dans le cadre d'une mise en œuvre de la gestion par atténuation naturelle.

Les objectifs et les informations recueillies au cours de ces étapes, pour toutes ou chacune des trois familles de polluants ciblées (HAP, COHV et hydrocarbures pétroliers), sont détaillés.

Ce protocole vise à définir, pour la France, les grands principes de l'atténuation naturelle (ex : maîtrise des sources, prise en compte de la dilution, mise en perspective dans différents contextes de gestion, etc.), qui diffèrent d'un pays à l'autre, en fonction des spécificités réglementaires et méthodologiques de chaque pays.

BIBLIOGRAPHIE

ADEME, 2007a. Organo-chlorés aliphatiques. Atténuation naturelle dans les aquifères. Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés). ADEME, Collection Connaître pour Agir, Guides et cahiers techniques. <URL: <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51390> >

ADEME, 2007b. Organo-chlorés aliphatiques. Modélisation de leur devenir dans les aquifères. Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés). ADEME, Collection Connaître pour Agir, Guides et cahiers techniques. <URL: <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51391> >

ADEME 2007c. Organo-chlorés aliphatiques. Caractérisation d'une zone source dans les aquifères. Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés). ADEME, Collection Connaître pour Agir, Guides et cahiers techniques. <URL: <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51385> >

Blessing M. and Saada A., 2012. Projet ATTENA – Guide Méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle, ADEME, 49 p.

BRGM, 2006, Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures. *BRGM/RP-54183-FR-Rapport final*. Available from Internet: <URL: <http://infoterrefiche.brgm.fr/PDF/RP-54183-FR.pdf>>

BRGM, 2008 – Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes – Document du BRGM 300 – Nouvelle édition 2008. <http://www.brgm.fr/result/telechargement/telechargement.jsp?id=RSP-BRGM/RP-50662-FR>

Bour O., Saada A., Hulot C., Hazebrouck B. Projet ATTENA – Mode opératoire pour l'analyse de gaz dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle, ADEME, 62 p.

Buscheck, T.E and Alcantar, C.M., 1995. Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation. *Third International In situ and On site Bioremediation Symposium in San Diego, California*.

Carey M.A. Finnamore, J.R., Morrey, M.J., and Marsland P.A., 2000, Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater, WRC, R&D publication 95. Available from Internet: <URL: <http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SR-DPUB95-e-e.pdf>>

Carlos S. Pachon (U.S. EPA) Experience on the development of MNA in the field. Workshop Snowman MNA, Paris, 7 nov. 2011

Colombano S., Saada A., Guerin V., Bataillard P., Bellenfant G., Beranger S., Hube D., Blanc C., Zornig C. et Girardeau I., 2010. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. BRGM/RP - 58609 – FR.

DNRWisconsin, 2003. Remediation and development program, Guidance on natural attenuation for petroleum releases. *PUB-RR-614*. Available from Internet: <URL: www.dnr.state.wi.us/Org/aw/rr/archives/pubs/RR614.pdf>

Gourry J.C., Naudet V., Mathieu F., Saada A., Blondel A., 2012. Projet ATTENA – Guide méthodologique pour l'utilisation des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle, ADEME, p.70.

H.L.U.G, 2005. Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbauund Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation MNA). HandbuchAltlasten, Band 8, Teil 1., Wiesbaden, 2005.

INERIS, TRANSPOL,

http://www.ineris.fr/transpol/themes/transpol/images/file/DRC-08-86031-00620A_couleur.pdf

<http://www.ineris.fr/transpol/themes/transpol/images/file/cr3/INERIS-DRC-05-66248DESP-R01a.pdf>

<http://www.ineris.fr/transpol/themes/transpol/images/file/cr3/INERIS-DRC-06-75927DESP-R03a.pdf>

LABO, 2009. Consideration of natural attenuation in remediating contaminated sites.

Langenhoff, A, 2007, In situ bioremediation technologies – experiences in the Netherlands and future European challenges. European Co-ordination Action for Demonstration of Efficient soil and Groundwater Remediation (EURODEMO), TNO.

MEEDDAT, 2007. Note ministérielle. Sites et sols pollués - Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués nouveaux textes du ministère relatifs a la prévention de la pollution des sols et à la gestion des sols pollues en France – Annexe 2 : Modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués. Comment identifier un site (potentiellement) pollué. Comment gérer un problème de site pollué, février 2007.

Nex, 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organochlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ le cas des chloroéthènes. Université de Strasbourg. 166 p.

Norme NF-X-31-620-2 - Qualité du sol – Prestations de services relatives aux sites et sols pollués (études, ingénierie, réhabilitation de sites pollués et travaux de dépollution) »

Norme NF-X-31-614 - Qualité du sol - Méthode de détection et de caractérisation des pollutions - Réalisation d'un forage de contrôle de la qualité de l'eau souterraine au droit d'un site potentiellement pollué

Norme NF-X-31-615 Décembre 2000 - Qualité du sol - Méthodes de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvements et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage

Quiot F., Michel J., Bour O., Berho C. Projet ATTENA – Mode opératoire pour l'utilisation d'échantillonneurs passifs dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle, ADEME, 61 p.

Schiedek, T., Grathwohl, P., Teutsch, G., 1997. Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.- Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Universität Tübingen (im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).

Sinke A., Hecho I. (1999) - Monitored Natural Attenuation : Review of existing guidelines and protocols. TNO-Nicole report TNO-MEP R99/313.

U.S. EPA, 1998, Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Available from Internet: <URL: www.epa.gov/ada/download/reports/protocol.pdf>

U.S. EPA, 1999, Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater, Vol 1. Available from Internet: <URL: <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/download/A324248.pdf>>

U.S. EPA, 2005, Monitored Natural Attenuation of MTBE as a risk management option at leaking underground storage tank sites. EPA/600/R-04/179 Available from Internet:

U.S. EPA, 2007, Monitored Natural Attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (TBA) in Ground Water at Gasoline Spill Sites. EPA/600/R-07/100. Available from Internet: <URL: www.epa.gov/ada/download/issue/600R07100.pdf>

Vogel T.M., Criddle C.S. and McCarty P.L., 1987. Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 21, pp. 722–736.

GLOSSAIRE

Accepteur d'électrons : composé capable d'accepter des électrons durant les réactions d'oxydoréduction. Les micro-organismes obtiennent de l'énergie en transférant les électrons depuis un donneur (par les composés carbonés tels que les HC pétroliers) vers un accepteur d'électrons (oxygène dissous, nitrates, fer ferrique, sulfates, dioxyde de carbone). Dans le cas des organochlorés aliphatiques, tous les composés chlorés peuvent également être des accepteurs d'électrons et entrer alors en compétition avec les accepteurs d'électrons inorganiques.

Adsorption : propriété qu'ont certains corps solides de retenir les molécules d'autres corps (à l'état gazeux ou liquide) à leur surface. On distingue deux mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique qui est due à des forces électrostatiques (forces de van der Waals) et l'adsorption chimique ou chimisorption qui met en jeu des liaisons chimiques entre le solide adsorbant et le fluide adsorbé avec activation de ses molécules.

Aquifère : formation géologique perméable permettant le stockage et le flux de la nappe

Biodégradation : réaction d'oxydoréduction catalysée par l'action des microorganismes (bactéries et microbes) et impliquant des donneurs/accepteurs d'électrons. Ce processus est destructif, ce qui est particulièrement intéressant pour l'atténuation naturelle à condition que les produits néoformés (métabolites) aient une toxicité moindre, ce qui n'est pas toujours le cas. Il en résulte généralement une diminution de la concentration de polluant initial. En revanche, selon les cas, les métabolites peuvent aboutir à un ralentissement ou à une accélération de la vitesse de propagation et un étalement ou à un resserrement du front de migration.

Biostimulation : La biostimulation consiste à utiliser le pouvoir de biodégradation des microorganismes endogènes et à le stimuler, le cas échéant, en favorisant les conditions du milieu (par apport d'oxygène, d'agents chimiques ou biochimiques, de nutriments,...).

Bioaugmentation : La bioaugmentation consiste en l'ajout de microorganismes acclimatés au polluant, exogènes ou endogènes, dans la zone polluée pour augmenter la biodégradation des contaminants. Elle nécessite parfois la mise en œuvre d'une biostimulation.

Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) : permet d'apprécier l'hydrophobie de la substance et par conséquent son affinité pour la matrice solide. Cela conditionne les phénomènes d'adsorption, de migration, et de biodisponibilité de la substance.

Conductivité hydraulique : définie à partir de la perméabilité intrinsèque, la masse volumique et la viscosité dynamique de l'eau et l'accélération de la pesanteur selon : pgK/μ .

Viscosité dynamique (μ) : due à la friction interne du fluide et indique la force exercée par le fluide en opposition à son déplacement.

Convection : mouvement du soluté dû à l'écoulement de la nappe

Corps d'imprégnation : voir zone source

Diffusion : propagation et dilution du polluant dû à la diffusion moléculaire

Dilution : mélange d'une masse d'eau polluée avec une masse d'eau non polluée sous l'action de plusieurs phénomènes.

Dispersion : changement de direction et de vitesse d'une particule. Ce changement est souvent lié aux mouvements de la nappe et à l'hétérogénéité de l'aquifère. La dispersion

convective (transport de solutés par le mouvement d'un fluide en déplacement) est le phénomène principal intervenant dans le transfert des substances dissoutes. En réalité, le front de contaminants s'étale, du fait des processus de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire.

DNAPL : («*Dense Non Aqueous Phase Liquid* ») phase non aqueuse dense : liquide non miscible dans l'eau et de densité supérieure à celle de l'eau. La DNAPL se trouve au mur de la nappe ou s'accumule au-dessus des lentilles de sols moins perméables.

Donneur d'électrons : composé capable de fournir des électrons durant les réactions d'oxydoréduction. Dans le cas des organochlorés aliphatiques, les donneurs d'électrons peuvent être les composés les moins substitués, des polluants associés aux organochlorés (tels les HC pétroliers) ou la matière organique naturelle (telle que les acides humiques).

LNAPL : («*Light Non Aqueous Phase Liquid* ») phase non aqueuse légère : liquide immiscible dans l'eau, de densité inférieure à celle de l'eau. La LNAPL flotte en surface de la nappe.

NAPL : le terme général de NAPL («*Non Aqueous Phase Liquid* ») inclus les DNAPL et LNAPL

Panache : zone d'aquifère occupée par des composés dissous dans l'eau ou des composés en phase gazeuse. On parle du panache des composés dissous dans l'eau de la nappe de la nappe ou du panache des composés gazeux dans l'air de la zone non saturée.

Piez-air : trou de sondage réalisé dans la ZNS et équipé d'un tube partiellement crépiné. Il est utilisé pour mesurer des concentrations gazeuses dans la ZNS.

Piézomètre : trou de sondage réalisé dans ZS et équipé d'un tube partiellement crépiné. Il est utilisé pour mesurer le niveau de la nappe et prélever de l'eau pour analyse.

Puits de contrôle : puits de mesures pour le suivi réglementaire.

Récalcitrance : propriété d'un composé dont la dégradation est lente ou difficile

Solubilité : concentration d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont en équilibre.

Volatilisation : passage d'une substance à l'état gazeux. La volatilisation permet de diminuer la concentration du contaminant dans le milieu. C'est un processus non destructif

Zone non saturée (ZNS) : zone au-dessus de la nappe à saturation non nulle en phase gaz

Zone saturée (ZS) : zone à saturation nulle en phase gazeuse

Zone source : zone d'aquifère (en zone saturée et/ou non saturée) dont tout ou partie de la porosité est occupée par de la phase organique ou NAPL (phase mobile ou immobile).

ANNEXE 1

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POLLUANTS

DRAFT - V2

Chacune des trois familles de polluant présente des spécificités qui vont impliquer un comportement différent d'une famille à l'autre.

Solvants chlorés

Les solvants chlorés sont des hydrocarbures aliphatiques chlorés appartenant à la famille des composés organo-halogénés volatils (COHV). Ils sont généralement utilisés dans les industries comme solvants de dégraissage, dans le nettoyage à sec, l'extraction des graisses animales (équarrissage), l'extraction sélective dans l'industrie alimentaire (caféine, etc.), comme solvant à bas point d'ébullition dans l'industrie chimique et comme intermédiaires de synthèse de matières premières (silicone, caoutchouc, synthèse organique...). Ces produits ont été utilisés à grande échelle dans l'industrie métallurgique et le traitement de surface (dégraissage). Ces composés sont souvent impliqués dans les problématiques de pollutions de sols et peuvent être toxiques. Les principaux COHV faisant l'objet de cette étude, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, sont reportées dans le Tableau A.1.1.

COHV	Abréviation	Formule	Mw (g/mol)	Densité (liquide) à 20°C	Densité (vapeur)	Solubilité (mg/L) à 25°C	Pvap (Pa) à 25°C
Tétrachlorométhane	PCM	CCl_4	153,82	1,594	5,3	793	15328
Trichlorométhane ou chloroforme	TCM	CHCl_3	119,4	1,4890	4,12	7950	26258
Dichlorométhane	DCM	CH_2Cl_2	84,93	1,328	2,9	13000	435
Chlorométhane	CM	CH_3Cl	50,48	0,920	1,74 à 0°C	5320	489300
Trichloroéthane	TCA	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	133,42	1,3249	4,6	1290	16528
Dichlorométhane	DCA	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	98,96	1,247	3,42	8509 à 20 °C	8433 à 20°C
Chloroéthane	CA	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	64,52	0,918	2,2	6710	133300
Tétrachloroéthène	PCE	C_2Cl_4	165,8	1,6227	5,8	150	1900 à 20°C
Trichloroéthène	TCE	C_2HCl_3	131,39	1,465	4,5	1070 à 20°C	7960 à 20°C
1,2-Dichloroéthène (CIS)	DCE	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96,94	1,2837	3,34	3500	27332
1,2-Dichloroéthène (TRANS)	DCE	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96,94	1,2565	3,34	6300	41000
Chlorure de vinyle	CV	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	62,5	0,911	2,15	1 600 à 20-25 °C	33000 à 20°C

Tableau A.1.1 : Propriétés physico-chimiques des principaux COHV

Les solvants chlorés sont généralement caractérisés par une solubilité dans l'eau plus forte que celle des autres familles des polluants organiques, une masse volumique élevée donnant des produits assez denses (DNAPL) et une volatilité importante. Le nombre d'atome de chlore influe directement sur le comportement physico-chimique de la molécule : plus il y a de chlore dans la molécule, plus la densité augmente et sa pression de vapeur ainsi que sa solubilité diminuent.

HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

Ces molécules sont issues pour l'essentiel de sous-produits de haut point de condensation de la pyrolyse des charbons (goudrons et brais) et de l'industrie pétrolière (goudrons et bitumes). Ces molécules sont largement répandues car les produits issus de ces opérations de pyrolyse ont une large gamme d'utilisation (huiles, créosote, chimie des colorants, agrochimie, etc.).

Les HAP, au sein des produits de pyrolyse comme les goudrons de houille, se comportent comme des phases généralement plus denses que l'eau (DNAPL), peu ou pas volatiles. Leur adsorption augmente avec l'hydrophobie de la molécule qui est fonction du nombre de cycles aromatiques de la molécule. Les HAP sont formés lors des processus de combustion incomplète de matières organiques. Ainsi les HAP sont retrouvés dans les fractions les plus lourdes des produits des raffineries, des produits de pyrolyse issus des

anciennes usines à gaz et des cokeries. Dans de nombreux cas, les pollutions par HAP sont accompagnées d'autres types de molécules tels les BTEX, phénols, cyanures, etc....

Les HAP sont constitués de composés aromatiques ayant au moins 2 cycles aromatiques substitués ou non, certains composés contenant aussi du soufre, de l'azote ou de l'oxygène comme hétéroatome. Les structures des 16 HAP non substitués, retenus comme polluants prioritaires par l'EPA, appartiennent à une liste de 129 polluants d'origines et de natures diverses, pris en compte pour la fréquence de leur présence dans les eaux.

HAP	Nombre de cycles	Mw (g/mol)	Solubilité (µg/L) à 25°C	Pvap (Pa) à 25°C	Constante de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹) à 25°C	Log kow
<i>Naphtalène</i>	2	128	30 000	6.5 E+0	4.8 E-4	3.37
<i>Acenaphthylène</i>	3	152	3 930	3.9 E+0	1.1 E-4	4.07
<i>Acenaphthène</i>	3	154	3 470	2.7 E+0	2.4 E-4	4.33
<i>Fluorène</i>	3	166	1 980	1.7 E+0	1.7 E-4	4.18
<i>Phénanthrène</i>	3	178	1 290	9.1 E-2	8.6 E-5	4.46
<i>Anthracène</i>	3	178	70	2.7 E-2	3.9 E-5	4.45
<i>Fluoranthène</i>	4	202	260	8.0 E-4	3.5 E-6	5.33
<i>Pyrène</i>	4	202	140	9.2 E-5	5.1 E-6	5.32
<i>Benzo(a)anthracène</i>	4	228	14	6.7 E-7	1.2 E-6	5.61
<i>Chrysène</i>	4	228	2	8.4 E-5	1.1 E-6	5.61
<i>Benzo(b)fluoranthène</i>	5	252	1.2	6.7 E-5	1.2 E-5	6.57
<i>Benzo(k)fluoranthène</i>	5	252	0.6	6.7 E-5	3.9 E-5	6.84
<i>Benzo(a)pyrène</i>	5	252	3.8	6.7 E-5	4.9 E-7	6.04
<i>Dibenzo(a,h)anthracène</i>	5	278	0.5	1.3 E-8	7.3 E-8	5.97
<i>Indeno(c,d)pyrène</i>	6	276	0.3	1.3 E-8	7.0 E-8	7.66
<i>Benzo(g,h,i)perylène</i>	6	276	0.1	1.3 E-8	5.3 E-8	7.23

Tableau A.1.2 : Propriétés physico-chimiques des HAP (US EPA, 1986)

L'objectif de ce protocole n'est pas de prendre en charge l'intégralité des molécules constitutives d'une pollution par HAP, ni même les 16 molécules de la liste de l'EPA. Il s'agit plutôt d'évaluer la dégradation des HAP les plus solubles (à 2 et 3 cycles) qui sont généralement ceux que l'on retrouve préférentiellement dans les eaux souterraines. Ces HAP légers ont globalement le même comportement que les hydrocarbures mono aromatiques, dans la mesure où ils agissent comme des donneurs d'électrons et sont oxydés au cours de leur dégradation.

Hydrocarbures pétroliers

Les pollutions par hydrocarbures proviennent en général de l'industrie pétrolière (raffineries, dépôts de carburants, stations-service) ou sont issus de la pétrochimie, d'usines à gaz, de certaines industries chimiques ou mécaniques. Dans ce protocole, on s'intéresse principalement aux carburants (essences, gazole). Pour l'essence sans plomb, pour des raisons de toxicité particulière, et de mobilité, les composés les plus fréquemment suivis sont les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) et les additifs pétroliers oxygénés (éther-carburants, dont le MTBE : MéthylTertButylEther), utilisés pour augmenter l'indice d'octane de l'essence sans plomb. Dans les sols pollués par le MTBE, le TerButyl Alcool (TBA), son premier produit de dégradation, peut être présent en grande quantité. Plus récemment, l'ETBE a remplacé le MTBE comme additif des essences sans plomb et devra être suivi dans les panaches pour sa forte solubilité et sa faible biodégradabilité intrinsèque.

Les pollutions par hydrocarbures pétroliers engendrent des formations de phases organiques moins denses que l'eau (comportement LNAPL en phase libre), volatiles, (essentiellement les BTEX et de manière générale les mono-aromatiques substitués) et se dégradant en conditions oxydantes. En raison de leur caractère récalcitrant à la biodégradation, et de leur forte solubilité, les éthers carburants conduisent à la formation de panaches dans les eaux souterraines plus étendus que les autres hydrocarbures.

Composés HC Pétroliers	Formule	Mw (g/mol)	Densité (liquide) à 20°C	Densité (vapeur) à 25°C	Solubilité (mg/L) à 25°C	Pvap (Pa) à 25°C	Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹) à 25°C	Log kow
Benzène	C ₆ H ₆	78,11	0,879	2,7	1 830	12875	558	2,13
Toluène	C ₇ H ₈	92,14	0,867	3,2	520	3769	673	2,69
Ethylbenzène	C ₈ H ₁₀	106,16	0,867	3,66	175	1 273	820	3,15
o-Xylène	C ₈ H ₁₀	106,16	0,880	3,66	178	880	523	3,01
p-Xylène	C ₈ H ₁₀	106,16	0,861	3,66	177	1 172	758	3,15
m-Xylène	C ₈ H ₁₀	106,16	0,864	3,66	151	1 100	758	3,21
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	88,15	0,741	3,042	50000	33000	55	1,43
TBA (terbutylalcool)	C ₄ H ₁₀ O	74,12			1,0E+06	5425	0,999	0,35

Tableau A.1.3: Propriétés physico-chimiques des BTEX et des éthers carburants

ANNEXE 2

PARAMETRES ANALYTIQUES POUR L'EVALUATION QUALITATIVE DE L'AN

DRAFT - V2

Méthodes analytiques

Solvants chlorés

Le protocole MACAOH propose des packs analytiques pour la détermination des paramètres nécessaires à l'évaluation qualitative de l'atténuation naturelle des COHV.

Packs analytiques	Détermination	Utilisation
Pack « Volatils »	Composés volatils (COHV, parfois CAV nécessaires) par GC/MS	Caractérisation de la pollution
Pack « Anions »	Anions (nitrates, sulfates, chlorures) par chromatographie ionique et conductimétrie	Caractérisation des conditions redox in situ
Pack « M-E-E »	Méthane, éthène et éthane par CPG et détection FID	Caractérisation de la pollution et des produits de dégradation
Pack « COD »	Carbone organique non-purgeable par la méthode NPOC	Caractérisation des sources de carbone
Pack terrain « Electrochimie »	Electrochimiques par des appareils portatifs (pH, T°C, conductivité, O ₂ dissous et potentiel d'oxydoréduction)	Paramètres généraux
Pack terrain « Colorimétrie » Alcalinité	Fe II et Fe tot par colorimétrie sur site Test d'alcalinité HACH / modèle AL AP MG-L	Caractérisation des conditions redox in situ

Tableau A.2.1: Packs analytiques selon le protocole MACAOH

Hydrocarbures pétroliers

Pour les hydrocarbures pétroliers, les paramètres nécessaires à l'évaluation qualitative de l'atténuation naturelle sont :

Packs analytiques	Détermination	Utilisation
Pack « Industrie Pétrolière »	CAV (dont BTEX et triméthylbenzènes) par GC/MS Naphtalène par CG/MS MTBE ; ETBE ; TBA + TPH (par famille pour interprétation), HCT (comparaison avec historique) par CG/MS	Caractérisation de la pollution
Pack « Anions »	Sulfates, sulfures, nitrates, nitrites, hydrogénocarbonates par chromatographie ionique et conductimétrie	Caractérisation des conditions redox in situ
Pack « Cations »	Calcium, Sodium, Potassium, Magnésium et ammonium par chromatographie ionique et conductimétrie	
Méthane	CPG et détection FID	
Pack terrain « Electrochimie »	Electrochimiques par des appareils portatifs (pH, T°C, conductivité, O ₂ dissous et potentiel d'oxydoréduction)	Paramètres généraux
Pack terrain « Colorimétrie »	Fe II et Fe tot par colorimétrie sur site	Caractérisation des conditions redox in situ
Alcalinité	Test d'alcalinité HACH / modèle AL AP MG-L	

Tableau A.2.2: Packs analytiques pour les hydrocarbures pétroliers

HAP

Concernant les pollutions par HAP, les paramètres nécessaires à l'évaluation qualitative de l'atténuation naturelle sont :

Packs analytiques	Détermination	Utilisation
Pack « Carbochimie »	HAP 18 (HAP 15 ou 16 + éventuellement méthyl naphtalènes) par CG/MS CAV (dont BTEX) par CG/MS	Caractérisation de la pollution
Pack « Anions »	Sulfates, sulfures, nitrates, nitrites, chlorures hydrogénocarbonates par chromatographie ionique et conductimétrie	Caractérisation des conditions redox in situ
Pack « Cations »	Calcium, Sodium, Potassium, Magnésium et ammonium par chromatographie ionique et conductimétrie	
Méthane	CPG et détection FID	
Pack terrain « Electrochimie »	Electrochimiques par des appareils portatifs	Paramètres généraux
Pack terrain « Colorimétrie »	Fe II et Fe tot par colorimétrie sur site	Caractérisation des conditions redox in situ

Tableau A.2.3: Packs analytiques pour les HAP

ANNEXE 3

QUANTIFICATION DES MECANISMES ABIOTIQUES

Les différents processus abiotiques ainsi que leurs causes et leurs effets sont repris dans le Tableau A.3.1.

Processus	Causes	Effet	Calculs des grandeurs pour la modélisation
Advection / Convection	propriétés de l'aquifère (gradient hydraulique et porosité effective)	Mécanisme principal conduisant le polluant en profondeur (subsurface)	vitesse linéaire de la nappe parallèlement au flux causé par l'advection
Dispersion	propriétés de l'aquifère	extension longitudinale, verticale et transversale du panache; réduction de la concentration du polluant	vitesse du flux en fonction de la taille des pores, de la tortuosité et de la friction aux grains
Diffusion	propriétés du polluant, gradients de concentration, Loi de Fick.	Sens de la diffusion : du plus concentré vers le moins concentré	Loi de fick
Adsorption / Sorption	propriétés de l'aquifère (quantité de matière organique et des minéraux argileux, densité, surface spécifique et porosité) et du polluant (solubilité, degré d'hydrophobie, partage octanol/eau)	Tend à réduire le taux de transport du polluant et à éliminer le polluant de la partie soluble via la sorption sur la matrice de l'aquifère	modèle de Langmuir ou modèle de Freundlich selon la saturation des sites d'adsorption - Coefficient de distribution du polluant entre la phase aqueuse et l'aquifère - Coefficient de retardation
Dilution	propriétés de l'aquifère, profondeur de la nappe, climat (infiltration importante pendant la pluie)	dilution du panache, tend à augmenter les concentrations en accepteurs d'électrons (spécialement l'O ₂ dissout).	Augmentation de la capacité globale des accepteurs d'électrons le long du panache.
Volatilisation volatilisation des polluants de la ZS vers la phase gazeuse de la ZNS	Propriétés du Polluant : pression de vapeur et constante de Henry	transfert des polluants dissous dans la nappe vers la phase gazeuse de la ZNS	Concentration du polluant, variation de la concentration en fonction de la profondeur, constante de Henry, coefficient de diffusion, coefficient de transport de masse, sorption et température de l'eau dans la ZS.
Répartition de la NAPL.	Aquifère : perméabilité relative, pression capillaire et saturation résiduelle Polluant : solubilité, fraction massique, volatilité, densité, tension à l'interface	Dissolution et volatilisation (en ZNS)	Concentration de polluant dissous dans la nappe. Coefficient de partage polluant /eau

Tableau A.3.1 : Mécanismes abiotiques responsables de l'AN.

Les méthodes de quantifications des mécanismes abiotiques

Advection / Convection

La convection est l'entraînement global du soluté par l'eau en mouvement. Le transport par convection se caractérise par la vitesse de pore u dans la phase liquide du milieu poreux. Cette vitesse est égale au ratio de la vitesse de Darcy U sur la porosité cinématique ω_c selon la relation :

$$u = \frac{U}{\omega_c}$$

u : Vitesse de pore de la phase eau dans le milieu poreux [LT^{-1}]

U : Vitesse de Darcy [LT^{-1}]

ω_c : Porosité cinématique [-]

Les paramètres nécessaires à l'estimation de la convection de l'eau dans la zone saturée sont la conductivité hydraulique K , le gradient hydraulique i et la porosité cinématique ω_c .

Dispersion

La dispersion cinématique est due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux induit par deux phénomènes :

- (i) le profil de vitesse dans un capillaire est parabolique (donc la vitesse est plus rapide pour les molécules situées au centre des pores),

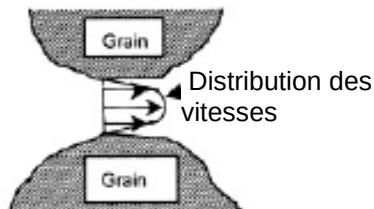


Figure A.3.1 : Variations des vitesses d'écoulement d'une ligne de courant à une autre (d'après Bear, 1972)

- (ii) l'agencement des pores dans le milieu en relation avec l'agencement des grains et la tortuosité)

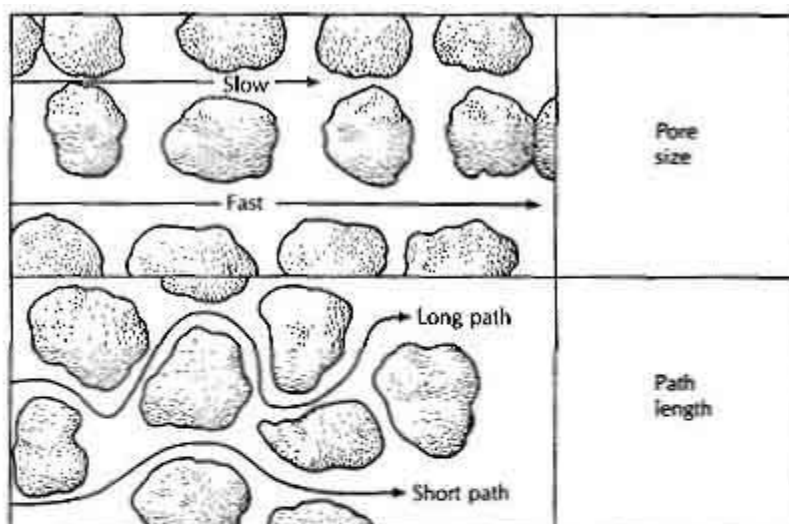


Figure A.3.2 : Variation de la longueur des lignes de courants au sein du milieu poreux (Fetter 2001)

La dispersion cinématique se produit uniquement dans la fraction mobile du fluide eau dans le milieu poreux. Dans la pratique, la dispersivité dépend de la distance parcourue par rapport à la source.

Il est possible d'estimer la dispersion hydrodynamique dans un panache de composés dissous à l'aide d'un essai de traçage en utilisant un traceur non réactif (iodure, fluorescéine...). A défaut de disposer d'un essai de traçage, la dispersivité longitudinale peut être approchée par la relation de Xu et Eckstein (1995) qui propose une relation reliant la dispersivité à la distance d'observation :

$$\alpha_L = 0,83 \times (\log L)^{2,414}$$

α_L : Dispersivité longitudinale [L]

L : Distance d'observation [L]

De la même manière, la dispersivité transversale peut être approchée par les relations empiriques suivantes :

$$\alpha_T = 0,1 \alpha_L \text{ (Gelhar et al., 1992)}$$

Ou :

$$\alpha_T = \frac{1}{3} \alpha_L \text{ (USEPA, 1986)}$$

α_T : Dispersivité transversale [L]

α_L : Dispersivité longitudinale [L]

Diffusion

La diffusion moléculaire est un phénomène qui tend à homogénéiser la distribution spatiale du soluté. Le moteur de déplacement est le gradient de concentration (migration des molécules des zones à fortes concentrations vers celle à faibles concentrations). Son influence ne devient importante que dans les cas d'écoulements lents.

Les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau sont issus de bases de données bibliographiques telles que les fiches toxicologiques de l'INERIS par exemple.

Adsorption

L'adsorption est le phénomène par lequel les molécules de soluté se fixent sur une surface solide. Dans les sols et les aquifères, les surfaces impliquées sont les argiles, la matière organique et les oxy-hydroxydes de fer (il existe peu d'interaction entre ces derniers et les polluants étudiés).

Le coefficient de partage entre les phases solide et liquide (K_d) peut être estimé par des données issues de la littérature.

La relation linéaire d'énergie libre pour les BTEX de Karickhoff (1981) peut être utilisée pour estimer le coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} à partir du coefficient de partition octanol-eau K_{ow} que l'on retrouve dans la littérature :

$$\log K_{oc} = 0,989 \times \log K_{ow} - 0,346$$

K_{oc} : Coefficient de distribution carbone organique/eau [$L^{-3}M$]

K_{ow} : Coefficient de distribution octanol/eau [-]

De la même manière, Lyman (1990) propose une équation permettant d'estimer le coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} , à partir de l'équation de régression associée aux hydrocarbures aromatiques :

$$\log K_{oc} = 0,937 \times \log K_{ow} - 0,006$$

K_{oc} : Coefficient de distribution carbone organique/eau [$L^{-3}M$]

K_{ow} : Coefficient de distribution octanol/eau [-]

Le coefficient de partage entre les phases solides et liquides (K_d) peut être estimé à partir du coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} et de la teneur en carbone organique du sol étudié (f_{oc}) à partir de la relation suivante :

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc}$$

K_d : Coefficient de partage entre les phases solides et liquides [-]

K_{oc} : Coefficient de distribution carbone organique/eau [$L^{-3}M$]

f_{oc} : Teneur en carbone organique du sol [-]

Le contenu en carbone organique de la matrice aquifère (f_{oc}) peut être analysé selon les normes NF ISO 10694, XP P94-047 et NF P94-055.

Il existe aussi des méthodes expérimentales permettant de mesurer le phénomène d'adsorption. Des protocoles d'essais en batch et en colonne pour l'étude de l'adsorption des polluants organiques dans les sols sont détaillés dans la bibliographie (Bayard, 1997).

Le facteur de retard (R) est utilisé pour estimer la mobilité relative d'un composé organique en solution dans un système aquifère naturel. Il correspond au rapport de la vitesse de transport de l'eau souterraine à la vitesse de transport d'un composé organique à travers la nappe et peut être calculé selon la relation suivante :

$$\frac{u}{u_o} = 1 + \frac{K_d \times \rho_s}{\omega_t} = R$$

u : Vitesse de pore de la phase eau dans le milieu poreux [LT^{-1}]

u_o : Vitesse de la phase organique dans le milieu poreux [LT^{-1}]

K_d : Coefficient de partage entre les phases solides et liquides [-]

ρ_s : Masse volumique apparente du sol [ML^{-3}]

ω_t : Porosité totale du sol [-]

R : Facteur de retard [-]

Dilution

La dilution est un procédé consistant à obtenir une concentration finale de concentration inférieure à celle de départ par mélange d'une masse d'eau polluée avec une masse d'eau non polluée.

Pour les phénomènes de dilution d'origine anthropique tels que les puits de pompages et d'injections, il est nécessaire de connaître les débits caractéristiques des ouvrages.

L'infiltration des eaux météoriques peut être considérée comme un phénomène de dilution, du panache gazeux au droit de la zone source et, de la masse d'eau pollué au droit du panache de pollution. La pluie utile peut être estimée à partir à partir :

- Des chroniques piézométriques sur site si celle-ci sont régulière ;
- Des données météorologiques d'une station météo située à proximité du site d'étude.

Les changements saisonniers du sens d'écoulement peuvent être à l'origine d'un étalement du panache de composés dissous. Une étude des chroniques piézométriques, interprétées sous formes d'isopièzes peuvent permettre de mettre en évidence ce phénomène.

La dilution peut aussi être provoquée par l'échange de la masse d'eau étudié avec d'autres masses d'eau. Comme par exemple la drainance entre deux aquifères ou les relations hydrauliques avec un cours d'eau situés aux environs du panache.

Volatilisation

La volatilisation peut se produire à la fois lors du transfert de composés de la phase organique vers la phase gazeuse et lors du transfert des composés dissous vers la phase gazeuse.

- **Potentiel de transfert maximal**

- **Dans la zone source**

Le potentiel maximal de transfert entre la phase organique et la phase gazeuse est déterminé à partir de la loi de Raoult, selon laquelle la pression partielle de vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase organique et à sa pression de vapeur quand il est pur :

$$Pi = X_i \times P_{vap}$$

Pi : Pression partielle de vapeur d'un constituant (Pa)

X_i : Fraction molaire du constituant dans la phase pure [-]

P_{vap} : Pression de vapeur du constituant pur (Pa)

Les concentrations massiques de vapeur à l'équilibre sont calculées à partir de la loi des gaz parfait.

➤ **Depuis le panache**

Le potentiel maximal de transfert entre la nappe et la ZNS est déterminé à partir de la loi de Henry, selon laquelle la concentration d'un constituant dans la phase gazeuse est proportionnelle à sa concentration dans la solution et à sa constante de Henry :

$$C_{vap,i} = H_i \times C_{w,i}$$

$C_{vap,i}$: Concentration du composé i dans la phase gazeuse [ML^{-3}]

H_i : Constante de Henry du composé i [-]

$C_{w,i}$: Concentration du composé i dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

• **Potentiel de transfert au temps t**

Les méthodes d'analyses de transfert de gaz au temps t sont détaillées dans le guide méthodologique ATTENA (Projet ATTENA – Mode opératoire pour l'analyse de gaz dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle – Rapport final).

Dissolution

La dissolution de phase organique correspond au transfert de composés de la phase organique vers la phase aqueuse. C'est le mécanisme principal de pollution de la nappe, par apport continu de composés solubilisés tant que perdure la présence de phase organique dans les sols.

Afin de déterminer le potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe, des lixiviations peuvent être réalisées sur des échantillons de sols. Des percolations peuvent être réalisées pour déterminer le potentiel de transfert de la phase organique vers la phase dissoute. Pour la réalisation des prélèvements d'échantillons de sols, dans le cadre de l'étude de composés volatiles, la réalisation de sondages carottés sous gaines est préconisée afin d'éviter le remaniement des terrains et la perte de polluants par dépiégeage capillaire ou par volatilisation. Cependant, le retour d'expériences, acquis au cours du projet ATTENA, montre que malgré ces précautions les protocoles utilisés pour la percolation (PR EN 14405) et la lixiviation (NF EN 12457-2) sont peu adaptés aux composés organiques volatils (voir aussi le guide « caractérisation des zones sources » - ADEME / MACAOH¹¹ et le guide « quantification des cinétiques de dissolution » - Ministère de la Recherche / CIDISIR). En effet les résultats obtenus sur ce type d'analyses sur les sites d'études ATTENA ne permettent pas d'obtenir de résultats exploitables.

Le potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe peut être approché par un calcul mené à partir de la composition moyenne des composés présents dans la phase organique, des solubilités et de la loi de Raoult.

$$S = C_0 \times X_i$$

S : Solubilité du produit pur [ML^{-3}]

C_0 : Concentration à l'équilibre [ML^{-3}]

X_i : Fraction molaire du constituant dans la phase pure [-]

¹¹ <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51385>

ANNEXE 4

QUANTIFICATION DES MECANISMES BIOTIQUES

Solvants chlorés

En fonction du type de composé, de la population bactérienne et des conditions environnementales du milieu naturel, le mécanisme actif peut-être l'oxydation (aérobie ou anaérobie) ou la *déchloration réductrice*. Dans un aquifère pollué par les organochlorés, les conditions redox sont modifiées le long du panache et les principaux composés organochlorés, présentant 3 ou plus atomes de chlore (PCE, TCE) sont dégradés plus efficacement dans des environnements réduits. La présence de matière organique naturelle ou autres polluants organiques est indispensable pour permettre l'occurrence de conditions réductrices (U.S. EPA, 2007).

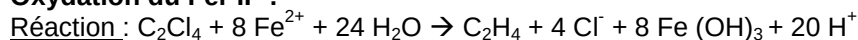
En ce qui concerne le panache de composés dissous, en théorie, la zone proche de la zone source est une zone méthanogène, suivie d'une zone sulfato-réductrice, une zone de réduction du fer, une zone de réduction des nitrates et une zone aérobie. Pour chaque zone, les vitesses de dégradation des polluants peuvent être très différentes (ADEME, 2007a). L'analyse de la réduction des concentrations dans la nappe peut être réalisée à l'aide de *graphiques d'évolution dans le temps des concentrations en polluants* sur quelques piézomètres de suivi réglementaire (ADEME, 2007a).

Le bilan de masse est effectué pour chaque donneur d'électron en se basant sur les relations stœchiométriques qui existent entre les donneurs d'électrons et les solvants chlorés.

Les différents mécanismes mis en jeu lors de la déchloration réductrice des solvants chlorés ainsi que la contribution de chacun sont détaillés ci-dessous pour le PCE.

Exemple du PCE

Oxydation du Fer II *:



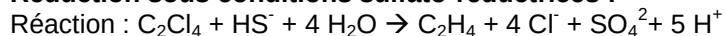
Masse molaire du FeII : 446,4 g/mol

Masse molaire du C_2Cl_4 : 165,8 g/mol

Rapport : $446,4/165,8 = 2,7$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de PCE nécessite 2,7 mg de Fe II

Réduction sous conditions sulfato-réductrices :

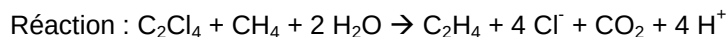


Masse molaire du sulfate mis en jeu = 96 g/mol

Rapport : $96/165,8 = 0,6$

Interprétation : 0,6 mg de sulfate sont produits pendant la minéralisation de 1 mg de PCE.

Réduction sous condition méthanogène :

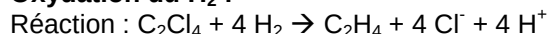


Masse molaire de CH_4 produit = 16 g/mol,

Rapport : $16/165,8 = 0,1$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de PCE nécessite 0,1 mg de CH_4 .

Oxydation du H_2 :



Masse molaire du H_2 : 8 g/mol

Rapport : $8/165,8 = 0,05$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de PCE nécessite 0,05 mg de H_2

* Selon les données thermodynamiques, la déchloration réductive peut avoir lieu en conditions Fe réductrices, néanmoins elle n'a été mise en évidence pour le PCE sur le terrain et en microcosmes qu'en condition sulfatoréductrices et méthanogènes ou lors de la production d'hydrogène (réactions biologiques faisant intervenir des sources extérieures de carbone).

Pour résumer, les quantités de PCE susceptibles d'être dégradés par les différents donneurs d'électrons sont reportées sur le Tableau A.4..

Paramètres	Valeur (+ pour une production - pour une utilisation)	Dégradation
Ions fer II	$[\text{Fe(II)}] = - 2.7 \text{ mg/l}$	1 mg/L PCE
Ions sulfates	$[\text{SO}_4^{2-}] = + 0,6 \text{ mg/L}$	1 mg/L PCE
Dihydrogène	$[\text{H}_2] = - 0.05 \text{ mg/l}$	1 mg/l PCE
Méthane	$[\text{CH}_4] = - 0.1 \text{ mg/L}$	1 mg/L PCE
Chlorure	$[\text{Cl}^-] = + 0.9 \text{ mg/L}$	1 mg/L PCE
Potentiel d'oxydoréduction (exprimé à l'électrode de référence)	$-400 < \text{Eh (mV)} < -50$	

Tableau A.4.1: Dégradation potentielle du PCE par les différents donneurs d'électrons en conditions anaérobies réduites

La biodégradabilité des autres solvants chlorés est définie dans la littérature (Nex, 2004).

Mécanismes de biodégradation des OHV		Composé											
		PCE	TCE	DCE	VC	PCA	TCA	DCA	CA	CT	CF	DCM	CM
Biodégradation aérobie													
Oxydation directe		N	N	P	O	N	N	O	O	N	P	O	O
Oxydation cométabolique avec comme substrat primaire	Alcanes (méthane, propane, butane)	N	O	O	O	ND	P	O	ND	N	O	O	O
	Composés aromatiques (BTX, phénol)	N	O	O	O	ND	N	N	ND	N	N	ND	ND
	Ammoniaque	N	O	O	O	O	O	O	O	N	O	O	O
Biodégradation anaérobie													
Oxydation primaire		N	N	O	O	ND	N	O	ND	N	O	ND	ND
Déchloration réductrice primaire ou cométabolique sous des conditions de	Dénitrification	P	P	P	P	ND	N	O	ND	O	P	O	ND
	Réduction du fer	P	P	P	O	ND	O	O	ND	O	O	ND	ND
	Réduction des sulfates	O	O	O	O	ND	O	O	ND	O	O	ND	ND
	Méthanogénèse	O	O	O	O	O	O	O	ND	O	O	O	ND

Légende : O = oui, N = non, P = possible et ND = non déterminé

Tableau A.4.2 : Biodégradabilité des solvants chlorés en fonction des conditions environnementales

HAP

Les HAP sont peu volatils. De ce fait la prise en compte de la volatilisation sera limitée aux HAP les plus légers, ainsi qu'aux molécules volatiles accompagnant fréquemment les pollutions par HAP (BTX, phénols, ...).

Le bilan de masse est effectué pour chaque accepteur d'électron en se basant sur les relations stœchiométriques qui existent entre les accepteurs d'électrons et les HAP.

Les différents mécanismes mis en jeu lors de la biodégradation des HAP ainsi que la contribution de chacun sont détaillés ci-dessous pour le naphtalène.

Exemple du naphthalène

Biodégradation aérobie

Réaction: $C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O$

Calcul du rapport O_2 /naphthalène :

Masse molaire du naphthalène = 128 g/mol

Masse molaire de l' O_2 mis en jeu = 384 g/mol

Rapport : $384/128 = 3$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de naphthalène nécessite 3 mg d' O_2 .

Biodégradation anaérobie

Dénitrification :

Réaction : $48/5 NO_3^- + 48/5 H^+ + C_{10}H_8 \rightarrow 10 CO_2 + 101/10 N_2 + 44/5 H_2O$

Masse molaire de nitrate mis en jeu = 595,2 g/mol

Rapport : $595,2/128 = 4,65$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de naphthalène nécessite 4,65 mg de nitrate.

Réduction du Manganèse IV :

Réaction : $48 H^+ + 24 MnO_2 + C_{10}H_8 \rightarrow 10 CO_2 + 24 Mn^{2+} + 28 H_2O$

Masse molaire du MnO_2 : 2085,6 g/mol

Rapport : $2085,6/128 = 16,3$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de naphthalène nécessite 16,3 mg de MnO_2 (Mn^{4+}) et génère la production de 10,5 mg de Mn^{2+} (masse molaire $Mn^{2+} = 24 \times 54,93 = 1318,3$ g/mol soit un rapport $1318,3/128 = 10,3$).

Réduction du Fer III :

Réaction : $96 H^+ + 48 Fe(OH)_3 + C_{10}H_8 \rightarrow 10 CO_2 + 48 Fe^{2+} + 124 H_2O$

Masse molaire du $Fe(OH)_3$: 5126,4 g/mol

Rapport : $5126,4/128 = 40,05$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de naphthalène nécessite 40,05 mg de $Fe(OH)_3$ (Fe^{3+}) et génère la production de 21,5 mg de Fe^{2+} (masse molaire $Fe^{2+} = 48 \times 55,85 = 2680,8$ g/mol soit un rapport $2680,8/128 = 20,9$).

Réduction du sulfate:

Réaction : $12 H^+ + 6 SO_4^{2-} + C_{10}H_8 \rightarrow 10 CO_2 + 6 H_2S + 4 H_2O$

Masse molaire du sulfate mis en jeu = 576 g/mol

Rapport : $576/128 = 4,5$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de naphthalène nécessite 4,5 mg de sulfate.

Méthanogénèse :

Réaction : $C_{10}H_8 + 8 H_2O \rightarrow 14 CO_2 + 6 CH_4$

Masse molaire de CH_4 produit = 96 g/mol,

Rapport : $96/128 = 0,75$

Interprétation : la dégradation de 0,75 mg de méthane sont produits pendant la minéralisation de 1 mg de naphthalène.

Production d'alcalinité :

Réaction : $C_{10}H_8 + 10 CO_2 \rightarrow 10 CaCO_3$

Masse molaire de $CaCO_3$ produit = 1000 g/mol,

Rapport : $1000/128 = 7,8$

Interprétation : 7,8 mg d'alcalinité sont produits lors du métabolisme de 1 mg de naphthalène.

Pour résumer, les quantités de naphthalène susceptibles d'être dégradés par les différents accepteurs d'électrons sont reportées sur le Tableau A.4..

Paramètres	Valeur (+ pour une production - pour une utilisation)	Dégradation
<i>Dioxygène dissous</i>	[O ₂] = -1 mg/L	0,33 mg/L naphthalène
<i>Ions nitrates</i>	[NO ₃] = -1 mg/L	0,22 mg/L naphthalène
<i>Ions Mn II</i>	[Mn(II)] = +16,3 mg/l	1 mg/L naphthalène
<i>Ions fer II</i>	[Fe(II)] = +40,05 mg/l	1 mg/L naphthalène
<i>Ions sulfates</i>	[SO ₄ ²⁻] = -1mg/L	0,22 mg/L naphthalène
<i>Méthane</i>	[CH ₄] = +0,75 mg/L	1 mg/L naphthalène
<i>Potentiel d'oxydoréduction (exprimé à l'électrode de référence)</i>	-400 < Eh (mV) < 800	
<i>Alcalinité</i>	[alcalinité] = +1 mg/L	0,13 mg/L naphthalène

Tableau A.4.3 : Dégradation potentielle du naphthalène par les différents accepteurs d'électrons

Hydrocarbures pétroliers

Dans de nombreux cas, la vitesse de biodégradation des HC pétroliers dans la zone source peut être approchée par une cinétique de 1^{er} ordre. Plusieurs méthodes proposées dans la littérature permettent d'estimer cette vitesse (U.S. EPA, 1999).

En raison de la faible attaque des microorganismes sur le MTBE, il est difficile d'apprécier la biodégradation du MTBE dans les nappes souterraines. La cinétique de biodégradation du MTBE est par exemple en moyenne dix fois plus lente que celles des BTEX (U.S. EPA, 2005).

La dégradation du TBA peut avoir lieu si toutes les conditions (bactéries, hydrogéochemie) sont réunies (U.S. EPA, 2007). Une période d'acclimatation des microorganismes au MTBE est nécessaire avant la biodégradation totale du MTBE en TBA, ensuite les microorganismes doivent s'acclimater au TBA avant de pouvoir le dégrader. Le taux de biodégradation du TBA sera limité par le taux d'apport du sulfate vers le panache par diffusion et dispersion (U.S. EPA, 2007).

L'évaluation des taux de dégradation peut se faire en réalisant un bilan de masse. Plusieurs méthodes sont disponibles pour estimer le bilan de masse des rejets pétroliers dans la ZS, dans la ZNS et dans la phase dissoute de la zone source. On retient en particulier la méthode du polygone de Thiessen (DNR Wisconsin, 2003) qui permet de définir des aires associées à chaque point d'échantillonnage dans le but d'estimer la concentration du polluant.

Le bilan de masse est effectué pour chaque accepteur d'électron en se basant sur les relations stœchiométriques qui existent entre les accepteurs d'électrons et les BTEX (U.S. EPA, 1999).

Les différents mécanismes mis en jeu lors de la biodégradation des BTEX ainsi que la contribution de chacun sont détaillés ci-dessous pour le benzène.

Exemple du benzène

Biodégradation aérobie

Réaction: $C_6H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3H_2O$

Calcul du rapport O_2 /benzène :

Masse molaire du benzène = 78 g/mol

Masse molaire de l' O_2 mis en jeu = 240 g/mol

Rapport : $240/78=3,08$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 3,08 mg d' O_2 .

Biodégradation anaérobie

Dénitrification :

Réaction: $6NO_3^- + 6H^+ + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 3N_2$

Masse molaire de nitrate mis en jeu = 372g/mol

Rapport : $372/78= 4,77$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 4,77 mg de nitrate.

Réduction du Manganèse IV :

Réaction : $30 H^+ + 15 MnO_2 + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 15 Mn^{2+} + 18 H_2O$

Masse molaire du MnO_2 : $15*86,9= 1303,5$ g/mol

Rapport : $1303,5/78= 16,7$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 16,7 mg de MnO_2 (Mn^{4+}) et génère la production de 10,5 mg de Mn^{2+} (masse molaire $Mn^{2+}= 15* 54,93= 823,9$ g/mol soit un rapport $823,9/78=10,5$).

Réduction du Fer III :

Réaction: $60 H^+ + 30 Fe (OH)_3 + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 30 Fe^{2+} + 78 H_2O$

Masse molaire du $Fe(OH)_3$: $30*106,85= 3205,41$ g/mol

Rapport : $3205,41/78= 41,1$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 41,1 mg de $Fe(OH)_3$ (Fe^{3+}) et génère la production de 21, 5 mg de Fe^{2+} (masse molaire $Fe^{2+}= 30* 55,85= 1675,5$ g/mol soit un rapport $1675,5/78=21,5$).

Réduction du sulfate:

Réaction: $15/2 H^+ + 15/4 SO_4^{2-} + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 15/2 H_2S + 3H_2O$

Masse molaire du sulfate mis en jeu = 360g/mol

Rapport : $360/78=4,6$

Interprétation : la dégradation de 1 mg de benzène nécessite 4,6 mg de sulfate.

Méthanogénèse:

Réaction: $C_6H_6 + 9/2 H_2O \rightarrow 9/4 CO_2 + 15/2 CH_4$

Masse molaire de CH_4 produit = 60 g/mol,

Rapport : $60/78= 0,77$

Interprétation : la dégradation de 0,77 mg de méthane sont produits pendant la minéralisation de 1 g de benzène.

Production d'alcalinité :

Réaction : $C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 \rightarrow 6 CaCO_3$

Masse molaire de $CaCO_3$ produit =600g/mol,

Rapport : $600/78= 7,69$

Interprétation : 7,69 mg d'alcalinité sont produits lors du métabolisme de 1 g de benzène.

Pour résumer, les quantités de BTEX susceptibles d'être dégradés par les différents accepteurs d'électrons sont reportées sur le Tableau A.4..

Paramètres	Valeur (+ pour une production - pour une utilisation)	Dégradation
<i>Dioxygène dissous</i>	[O ₂] = -1 mg/L	0,325 mg/L BTEX
<i>Ions nitrates</i>	[NO ₃ ⁻] = -1 mg/L	0,21 mg/L BTEX
<i>Ions Mn II</i>	[Mn(II)] = +10,5 mg/l	1 mg/L BTEX
<i>Ions fer II</i>	[Fe(II)] = +21,8 mg/l	1 mg/L BTEX
<i>Ions sulfates</i>	[SO ₄ ²⁻] = -1mg/L	0,21 mg/L BTEX
<i>Méthane</i>	[CH ₄] = +0,78 mg/L	1 mg/L BTEX
<i>Potentiel d'oxydoréduction (exprimé à l'électrode de référence)</i>	-400 < Eh (mV) < 800	
<i>Alcalinité</i>	[alcalinité] = +1 mg/L	0,13 mg/L BTEX

Tableau A.4.4: Dégradation potentielle des BTEX par les différents accepteurs d'électrons

Ainsi, des courbes d'isoconcentration ou de distribution des accepteurs d'électrons permettent de quantifier ces différents paramètres (DNR Wisconsin, 2003).

La capacité assimilative (CA) dont l'équation est donnée ci-dessous, permet d'évaluer la capacité de l'aquifère à dégrader les BTEX. Il s'agit d'une relation empirique basée sur la différence de concentration entre un puits d'une zone polluée par les BTEX et un puits d'une zone représentative du bruit de fond.

$$CA = 0,32 (O_B - O_M) + 0,21 (N_B - N_M) + 0,06 (Mn_M - Mn_B) + 0,05 (Fe_M - Fe_B) + 0,21 (S_B - S_M) + 1,28 (M_M - M_B)$$

O_B	concentration d'O ₂ dans le bruit de fond
O_M	concentration de O ₂ dans la zone riche en BTEX
N_B	concentration de nitrate dans le bruit de fond
N_M	concentration de nitrate dans la zone riche en BTEX
Mn_B	concentration de manganèse dans le bruit de fond
Mn_M	concentration de manganèse dans la zone riche en BTEX
Fe_B	concentration de fer II dans le bruit de fond
Fe_M	concentration de Fer II dans la zone riche en BTEX
S_B	concentration de sulfate dans le bruit de fond
S_M	concentration de sulfate dans la zone riche en BTEX
M_B	concentration de méthane dans le bruit de fond
M_M	concentration de méthane dans la zone riche en BTEX

Analyses permettant la quantification des processus d'atténuation naturelle des Solvants chlorés

Matrice	Analyse	Méthode/référentiel	Utilisation des données
SOL	COHV	NF ISO 22155	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	BTEX	NF ISO 22155	Les hydrocarbures pétroliers peuvent être associés aux pollutions par les solvants chlorés. Source de carbone et d'énergie, ils favorisent la déchloration réductrice .
	Alkyl-benzènes + naphthalène	NF ISO 22155	Les hydrocarbures pétroliers peuvent être associés aux pollutions par les solvants chlorés. Source de carbone et d'énergie, ils favorisent la déchloration réductrice .
	Carbone organique total (COT)	NF ISO 10694	L'utilisation des sources de carbone va contribuer à épuiser les principaux accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates), réduire le milieu et favoriser la déchloration réductrice .
	Humidité	NF ISO 11465	Corriger l'analyse de l'échantillon du sol contenant une certaine humidité
EAU	COHV	NF EN ISO 10301	Mesure de la concentration des HAP, contrôler la dilution du panache si processus de dégradation aérobie
	Chlorure	NF EN ISO 10304-1	Produits finals de tout processus dégradatif des organo-chlorés
	Méthane	Méthode de Kampbell et al., 1989 (EPA)	Estimation de la dégradation de la matière organique via la méthanogénèse
	Ethène et éthane	NF EN ISO 10301	Intermédiaire métabolique « inoffensif » de la déchloration réductrice
	O₂	NF EN 25814	Une concentration de O ₂ <0,5mg/l indique une dégradation par déchloration réductrice , à défaut cela indique une l'oxydation aérobie du CV
	nitrate	NF EN ISO 10304-1	Une concentration supérieure à 1mg/l indique que les nitrates ne sont pas épuisés (aquifère peu réduit), ne favorise pas la déchloration réductrice
	Fer II	Colorimétrie – proche de la NEN 6482	Evaluation des conditions redox de l'aquifère si les concentrations sont supérieure à 2mg/L, les conditions sont favorables à la déchloration réductrice
	Sulfate	NF EN ISO 10304-1	La consommation des sulfates est favorable à la déchloration réductrice , en excès, ils nuisent à la déchloration réductrice (compétition)
	Alcalinité	NF EN ISO 9963	Marqueur pour mesurer le pouvoir tampon du site
	Potentiel redox	NF ISO 11271	Le potentiel redox influence et est influencé par la nature des médiateurs biologiques de la dégradation des COHV .
	pH	NF T90-008	Les processus aérobie et anaérobies sont sensibles au pH. La biodégradation des solvants chlorés s'effectue entre pH 6 et 8
	Température	Mesure directe	La biodégradation des solvants chlorés augmente quand la température augmente (pour l'intervalle 5<T (°C) <25)
	Conductivité	NF EN 27888	Marqueur pour vérifier que les échantillons sont représentatifs du site
	Carbone organique total (COT)	NF EN 1484	L'utilisation des sources de carbone va contribuer à épuiser les principaux accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates), réduire le milieu et favoriser la déchloration réductrice

Tableau A.4.5: Méthodes analytiques pour les COHV

Analyses permettant la quantification des processus d'atténuation naturelle des HAP

Matrice	Analyse	Méthode/référentiel	Utilisation des données
SOL	HAP 18 (15+méthyl napahtalènes)	NF ISO 18287	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	HC totaux volatils et extractibles	NF EN ISO 16703	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	BTEX, triméthylbenzène	NF ISO 22155	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	Carbone organique total (COT)	NF ISO 10694	Estimation du taux de migration des HAP dans la nappe
	Humidité	NF ISO 11465	Corriger l'analyse de l'échantillon du sol contenant une certaine humidité
EAU	HC totaux volatils et extractibles	NF EN ISO 9377-2	Contrôler la réduction de la concentration en HC totaux par l'AN et déduire la présence ou non de LNAPL
	HAP 18 (15+méthyl napahtalènes)	NF ISO 28540	Mesure de la concentration des HAP, contrôler la dilution du panache si processus de dégradation aérobie
	O₂	NF EN 25814	Une concentration de O ₂ < 1mg/l indique une dégradation anaérobie (modèle Bioplume)
	nitrate	NF EN ISO 10304-1	Estimation de la dégradation anaérobie après épuisement de l'O ₂
	Fer II	Colorimétrie – proche de la NEN 6482	Estimation de la dégradation anaérobie après épuisement de l'O ₂ , du nitrate et du manganèse
	Sulfate	NF EN ISO 10304-1	Estimation de la dégradation anaérobie
	Méthane, éthane et éthène	Méthode de Kampbell et al., 1989 (EPA)	le CH ₄ indique une dégradation des HAP via la méthanogénèse. L'éthane et l'éthène indiquent la biodégradation des solvants chlorés présents
	Alcalinité	NF EN ISO 9963	Marqueur pour mesurer le pouvoir tampon du site
	Potentiel redox	NF ISO 11271	Le potentiel redox influence et est influencé par la nature des médiateurs biologiques de la dégradation des HAP.
	pH	NF T90-008	Les processus aérobie et anaérobie sont sensibles au pH. La biodégradation des HAP s'effectue entre pH 6 et 8
	Température	Mesure directe	L'O ₂ est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, la biodégradation des HAP augmente quand la température augmente (pour l'intervalle 5<T (°C) <25)
	Conductivité	NF EN 27888	Marqueur pour vérifier que les échantillons sont représentatifs du site
	Chlorure	NF EN ISO 10304-1	Marqueur pour vérifier que les échantillons sont représentatifs de la ZS (les échantillons doivent avoir la même quantité en chlore)

Tableau A.4.6: Méthodes analytiques pour les HAP

Analyses permettant la quantification des processus d'atténuation naturelle des hydrocarbures

Matrice	Analyse	Méthode/référentiel	Utilisation des données
SOL	HC totaux volatils et extractibles	NF EN ISO 16703	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	BTEX, triméthylbenzène	NF ISO 22155	Détermination de l'extension de la pollution du sol et de la masse du polluant présent
	Carbone organique total (COT)	NF ISO 10694	Estimation du taux de migration des HC pétroliers dans la nappe
	Humidité	NF ISO 11465	Corriger l'analyse de l'échantillon du sol contenant une certaine humidité
EAU	HC totaux volatils et extractibles	NF EN ISO 9377-2	Contrôler la réduction de la concentration en HC totaux par l'AN et déduire la présence ou non de LNAPL
	BTEX, triméthylbenzène	NF EN ISO 11423-1	Mesure de la concentration des BTEX, contrôler la dilution du panache si processus de dégradation aérobie
	O₂	NF EN 25814	Une concentration de O ₂ <1mg/l indique une dégradation anaérobie (modèle Bioplume)
	nitrate	NF EN ISO 10304-1	Estimation de la dégradation anaérobie après épuisement de l'O ₂
	Fer II	Colorimétrie – proche de la NEN 6482	Estimation de la dégradation anaérobie après épuisement de l'O ₂ , du nitrate et du manganèse
	Sulfate	NF EN ISO 10304-1	Estimation de la dégradation anaérobie
	Méthane, éthane et éthène	Méthode de Kampbell et al., 1989 (EPA)	le CH ₄ indique une dégradation des BTEX via la méthanogénèse. L'éthane et l'éthane indiquent la biodégradation des solvants chlorés présents
	Alcalinité	NF EN ISO 9963	Marqueur pour mesurer le pouvoir tampon du site
	Potentiel redox	NF ISO 11271	Le potentiel redox influence et est influencé par la nature des médiateurs biologiques de la dégradation des HC.
	pH	NF T90-008	Les processus aérobie et anaérobie sont sensibles au pH. La biodégradation des HC pétroliers s'effectue entre pH 6 et 8
	Température	Mesure directe	L'O ₂ est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, la biodégradation des HC augmente quand la température augmente (pour l'intervalle 5<T (°C) <25)
	Conductivité	NF EN 27888	Marqueur pour vérifier que les échantillons sont représentatifs du site
	Chlorure	NF EN ISO 10304-1	Marqueur pour vérifier que les échantillons sont représentatifs de la ZS (les échantillons doivent avoir la même quantité en chlore)

Tableau A.4.7: Méthodes analytiques pour les HC pétroliers

ANNEXE 5

PARAMÈTRES D'ENTRÉE

Fonctionnalités de transport

Les paramètres affectant le transfert des polluants organiques sont :

Paramètres	Dépendances	Calcul et Hypothèses
Vitesse de propagation de la pollution	Gradient hydraulique (i), perméabilité (K), porosité hydrodynamique (n)	Hypothèses variables + fonction des observations de terrain (vitesse apparente du panache, dispersion, position en tête) Calcul de la vitesse de pores V_e
Adsorption	Faible ou forte aptitude d'un polluant à s'adsorber + Teneur en carbone organique du milieu	Adsorption négligée ou non
Volatilisation	Faible ou forte aptitude d'un polluant à se volatiliser	Volatilisation négligée ou non
Géométrie de la source de pollution	Masse du polluant ou volume non récupéré	Calcul du volume d'aquifère imprégné
	Epaisseur de l'aquifère et ses caractéristiques, profondeur de l'imprégnation dans la ZS par les polluants	Hypothèse sur la forme du corps de l'imprégnation Calcul de la section de la source A (distances, rayons ou diamètres de ce corps)
Concentration d'émission des polluants & le bilan massique théorique	Section de la source (A), perméabilité (K), gradient hydraulique (i)	Calcul de la quantité d'eau échangeable (Q)
	Quantité d'eau échangeable (Q) et concentration de l'émission de la source ($[C_{source}]$)	Calcul du flux du polluant (J) Hypothèse 1 : la source émet à une concentration égale ou maximum de la concentration de la source observé sur le terrain ($J = Q * [C_{source}]$) Hypothèse 2 : la source tarie à partir d'une certaine date. $[C_{source}] < 25\%$ de la solubilité pour éliminer la masse de polluants initiale en x années
Concentration des polluants dans les eaux souterraines en aval hydraulique	Données à proximité de la source, en aval immédiat de la source et en aval hydraulique Valeurs de leurs concentrations et du panache	

Tableau A.5.1 : Paramètres déterminants l'évolution du panache (BRGM,2006).

Paramétrisation des modèles

Deux types de modèles peuvent être réalisés :

- Modèle pour quantifier les mécanismes d'atténuation naturelle et notamment la biodégradation (modèles numériques ou bilans de masse),
- Modèle prédictif pour déterminer le délai nécessaire pour assister à la régression puis à la disparition du panache.

Dans le cadre du projet ATTENA dont l'étude de l'AN ne concerne que le milieu « eaux souterraines » les fonctionnalités recommandées des modèles sont les suivantes (toutes simplification ou complexification pourront être réalisées en fonction des particularités du site étudié) :

Fonctionnalités	Quantification des mécanismes d'AN		Modèle prédictif
	Modèle numérique	Bilan de masse	
Ecoulement monophasique	X	X	X
Phase gaz immobile	X		X
Phase organique immobile	X		X
Biodégradation	X	X	X
Volatilisation	X	X	X
Dissolution de phase organique			X

Tableau A.5.2 : Fonctionnalités recommandées des modèles pouvant être mis en œuvre dans le cadre d'une étude de gestion par AN.

Les paramètres nécessaires à la mise en œuvre de ces modèles et leurs accessibilités sont présentés dans le tableau suivant.

Paramètres d'entrées	Unités	Paramètres nécessaires dans		Accessibilité des données				
		Modèle numérique *dissolution	Bilan de masse analytique	Mesures terrain	Mesures laboratoire	Calculs	Données de la littérature	Données à caler
Fraction de carbone organique	M/M	X	X	++				
Coefficient de partage sol-eau	L ³ /M	X	X	++	+		+	
Distance à la source	L	X	X	+				
Conductivité hydraulique	L/T	X	X	++	+			+
Gradient hydraulique	L/T	X	X	++				
Vitesse d'écoulement linéaire moyenne	L/T	X	X			++		
Surface de la source	L	X	X	++				
Porosité totale	L ³ /L ³	X	X	++	+			
Porosité efficace	L ³ /L ³	X	X	++	+			
Densité apparente	M/L ³	X	X					
Epaisseur de la zone saturée	L	X	X	++				
Recharge	L/T	X	X	++			+	+
Dispersivité longitudinale	L	X	X	++		+	+	+
Dispersivité transversale	L	X	X	++		+	+	+
Dispersivité verticale	L	X	X	++		+	+	+
Taux de dégradation	T ⁻³	X	X	++			+	+
Constante de Henry de chaque composé	-	X	X		+		++	
Paramètre de ZNS		X*	X	++				+
Saturation résiduelle en phase organique	-	X*			++		+	
Saturation résiduelle en eau	-	X*		++	+		+	
Densité de la phase organique	M/L ³	X*	X		+		++	
Viscosité de la phase organique	Pa/T	X*			+		++	
Coefficient de diffusion dans l'eau	L ² /T	X					++	
Coefficient de diffusion dans l'air	L ² /T	X					++	
Saturation en phase organique	-	X*		++				
Concentrations dans la phase eau	M/L ³	X	X	++				
Concentrations dans la phase gaz	M/L ³	X	X	++				
Flux gazeux à l'interface sol/atmosphère	M/L ² /T	X	X	++		+		
Fraction molaire de chaque composé dans la phase organique	-	X	X	++				
Masse molaire de chaque composé	M/mol	X	X				++	
Solubilité de chaque composé	M/L ³	X	X		+		++	

Tableau A.5.3 : Paramètres nécessaires à la mise en œuvre des modèles et accessibilité des données

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la triple tutelle du ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. Elle participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 I 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr

ABOUT ADEME

The French Environment and Energy Management Agency (ADEME) is a public agency under the joint authority of the Ministry for Ecology, Sustainable Development, Transport and Housing, the Ministry for Higher Education and Research, and the Ministry for Economy, Finance and Industry. The agency is active in the implementation of public policy in the areas of the environment, energy and sustainable development.

ADEME provides expertise and advisory services to businesses, local authorities and communities, government bodies and the public at large, to enable them to establish and consolidate their environmental action. As part of this work the agency helps finance projects, from research to implementation, in the areas of waste management, soil conservation, energy efficiency and renewable energy, air quality and noise abatement.

www.ademe.fr.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr