

CAS D'ETUDE DE GESTION DE SITE PAR ATTENUATION NATURELLE : SITE 3 – HYDROCARBURES PETROLIERS

PROJET ATTENA – PHASE 2

Mai 2013

Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par E. VERARDO, A. SAADA, V. GUERIN, S. COLOMBANO, J-C. GOURRY, M. BLESSING, C. ZORNIG

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



RAPPORT FINAL

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.

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.

Sommaire

Remerciements.....	2
Sommaire.....	3
Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	9
Résumé	12
Glossaire	14
Abréviations.....	16
PREAMBULE.....	18
1. Introduction et objectifs	20
2. Etude historique et documentaire.....	21
2.1 Nature et historique de la source de pollution.....	21
2.1.1 Impact d'une station-service sur l'environnement	21
2.1.2 Données relatives au panache de pollution dissous.....	36
2.1.3 Contexte géologique, hydrologique et hydrogéologique	40
2.2 Etude de vulnérabilité du milieu	46
2.2.1 Voies de transfert au droit du site	46
2.2.2 Cibles potentielles	46
2.3 Schéma conceptuel	48
3. Première étude de la faisabilité de l'AN.....	50
3.1 Maitrise de la source et vulnérabilité des milieux.....	50
3.2 Bilan des AE/DE.....	50
3.2.1 Oxygène	51
3.2.2 Nitrates	52
3.2.3 Manganèse	52
3.2.4 Fer.....	52
3.2.5 Sulfates	53
3.3 Bilan	54
4. Quantification des mécanismes d'AN.....	55
4.1 Quantification de la source.....	55
4.1.1 Investigations complémentaires	55
4.1.2 Composition de la source	59
4.1.3 Quantité de phase organique et adsorbée dans les sols et distribution spatiale de la zone source	59
4.2 Quantification du panache	61
4.2.1 Installation d'un réseau de piézomètres de surveillance	61
4.2.2 Etudes hydrodynamique complémentaires	65
4.2.3 Dynamique du panache de composés organiques gazeux.....	68

4.2.4	Dynamique du panache de composés organiques dissous	69
4.3	Quantification des mécanismes d'AN	82
4.3.1	Mécanismes abiotiques	82
4.3.2	Mécanismes biotiques	85
5)	Modèle prédictif.....	118
5.	118
5.1	Diminution des flux observés en Pz2	118
5.2	Résultats de simulation	119
5.3	Sensibilité du modèle prédictif	119
5.4	Synthèse	120
6.	Synthèse et définition du plan de surveillance.....	121
6.1	Synthèse des données relatives à la source et au panache de pollution	121
6.1.1	La zone source	121
6.1.2	Le panache de composés gazeux.....	121
6.1.3	Le panache de composés dissous	121
6.2	Schéma conceptuel	121
6.3	Proposition d'un plan de surveillance	123
6.3.1	Bilan de la faisabilité de gestion du site 3 par atténuation naturelle	123
6.4	Proposition d'un plan de surveillance	124
7.	Conclusion.....	126
	Bibliographie.....	127

Liste des figures

Figure 1: Plan de la station-service (site 3).....	24
Figure 2 : Plan d'implantation des sondages de reconnaissance et des piézomètres installés lors des premiers travaux de dépollution (annexe 1 rapport CECA/ATO 02/97)	26
Figure 3 : Plan d'implantation des sondages réalisés en mars 1999.....	27
Figure 4 : Cartographie de la zone potentiellement polluée (Annexe 6 rapport CECA/ATO 04/98)	29
Figure 5 : Plan d'installation du chantier de dépollution (Annexe 7bis du rapport CECA/ATO 04/98)	30
Figure 6 : Teneurs en BTEX adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2003)	32
Figure 7 : Teneurs en HCT adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2003)	33
Figure 8 : Teneurs en HCT adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2007)	34
Figure 9 : Teneurs en BTEX adsorbés dans les sols (mg/Kg MS) (SITA, 2007)	35
Figure 10 : Evolution des concentrations en HCT dans les eaux souterraines (2003-2008) en Pz1, Pz3, Pz4 et Pz5, les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir.....	36
Figure 11 : Evolution des concentrations en HCT dans les eaux souterraines (2003-2008) en Pz2, les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir.....	37
Figure 12 : Evolution des concentrations en BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) (2003-2008), les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir	39
Figure 13 : Variations des concentrations en BTEX et du niveau piézométrique (Pz2)	40
Figure 14 : Données météorologiques (pluviométrie et recharge) à proximité du site 3	41
Figure 15 : Profil définissant le contexte hydrogéologique du bassin de la rivière Y au niveau du site	43
Figure 16 : Carte piézométrique (URS, octobre 2007).....	43
Figure 17 : Evolution des niveaux piézométriques (2003-2008).....	44
Figure 18 : Evolution du sens d'écoulement hautes eaux – basses eaux (2007 et 2008).....	45
Figure 19 : schéma conceptuel	49
Figure 20 : Potentiel redox spécifique aux différents processus de réduction des accepteurs d'électrons (Wiedemeier, 1999)	50
Figure 21 : Evolution de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur dans Pz2 et Pz5	51
Figure 22 : Implantation des sondages de sols réalisés en octobre 2010.....	55
Figure 23 : Résultats des analyses de sols en SAI réalisées en octobre 2010	56
Figure 24 : Résultats des analyses de sols en S9 et SAI réalisées en octobre 2010.....	56

Figure 25 : Implantation des sondages de sols réalisés en mai 2012 et résultats d'analyses ...	58
Figure 27 : Localisation des ouvrages de surveillance présents sur le site 3	64
Figure 28 : Sens d'écoulement (flèches bleu) de la nappe des calcaires de Brie au niveau du site 3 en période de hautes eaux	65
Figure 29 : Sens d'écoulement (flèches bleu) de la nappe des calcaires de Brie au niveau du site 3 en période de basses eaux.....	66
Figure 30 : Conductivités hydrauliques en fonction de la profondeur sur les ouvrages de la zone d'étude.....	67
Figure 31 : Altitude de la nappe en Pz2, Pz4 et Pz7 en m NGF (axe de gauche) et intensité de la pluie mensuelle à la date de la mesure en mm (axe de droite)	68
Figure 32 : Distribution du panache gazeux de benzène et de toluène en mai 2011	69
Figure 33 : Isoconcentration en oxygène dissous (mg/L) en mars 2012 à 3 m de profondeur sous le niveau statique.....	71
Figure 34 : Isoconcentrations en benzène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012.....	72
Figure 35 : Isoconcentrations en toluène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012	73
Figure 36 : Isoconcentrations en éthylbenzène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012.....	74
Figure 37 : Isoconcentrations en xylènes réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012	75
Figure 38 : Isoconcentrations en nitrates réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012	77
Figure 39 : Isoconcentrations en manganèse réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012.....	78
Figure 40 : Isoconcentrations en fer II réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012.	78
Figure 41 : Isoconcentrations en sulfates réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012	79
Figure 42 : Principaux mécanismes de biodégradation des panaches d'hydrocarbures étudiés	80
Figure 43 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle pour les BTEX dans le panache entre la zone source et le piézomètre Pz11	88
Figure 44 : Section retenue pour le bilan de masse.....	89
Figure 45 : Flux des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central.....	94
Figure 46 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central	94
Figure 47 : Synthèse des taux de biodégradation obtenus par différent scénarii.....	96

Figure 48 : Signatures isotopiques en ^{13}C du benzène issue de différentes contaminations à partir du pétrole (Blessing et al., 2012)	97
Figure 49 : Ratios isotopiques des piézomètres situés au niveau des postes de distribution et au niveau de l'ancien parc à cuves	97
Figure 50 : Corrélacion entre la concentration et la composition isotopique du benzène et du toluène le long du panache de pollution en mars 2011 (Blessing et al., 2012)	98
Figure 51 : Corrélacion entre la concentration et la composition isotopique du benzène le long du panache de pollution en janvier et juin 2012 (Blessing et al., 2012)	99
Figure 52 : Corrélacion entre la concentration et la composition isotopique du toluène le long du panache de pollution en janvier et juin 2012 (Blessing et al., 2012)	99
Figure 53 : Délimitation du domaine d'étude	102
Figure 54 : Maillage du domaine d'étude	103
Figure 55 : Altitude du mur de l'aquifère (m NGF)	104
Figure 56 : Altitude du toit de l'aquifère (m NGF)	104
Figure 57 : Conditions aux limites imposées dans le modèle	105
Figure 58 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude	107
Figure 59 : Carte piézométrique calculée	108
Figure 60 : Niveaux d'eau calculés en fonction des niveaux d'eau observée à l'échelle du site	108
Figure 61 : Concentration en benzène calculés en fonction des concentrations en benzène observée au niveau du site	112
Figure 62 : Concentration en toluène calculés en fonction des concentrations en toluène observée au niveau du site	112
Figure 63 : Concentration en xylènes calculés en fonction des concentrations en xylènes observée au niveau du site	113
Figure 64 : Concentration en éthylbenzène calculés en fonction des concentrations en éthylbenzène observée au niveau du site	113
Figure 65 : Concentrations en benzène observés en juin 2012, simulées à l'aide du logiciel Rflow avec et sans la prise en compte des phénomènes de biodégradations	114
Figure 66 : Concentrations en toluène observés en juin 2012, simulées à l'aide du logiciel Rflow avec et sans la prise en compte des phénomènes de biodégradations	114
Figure 67 : Extension du panache de benzène sans les phénomènes de biodégradation	115
Figure 68 : Synthèse des valeurs absolues de la moyenne des résidus obtenus pour différents scénarii	116
Figure 69 : Concentrations en benzène au niveau de la zone source, en P3 et Pz11 au cours du temps	119

Figure 70 : Schéma conceptuel..... 122

Liste des tableaux

Tableau 1 : Type d'hydrocarbures dans les essences	21
Tableau 2 : Résultats des analyses de sols de l'ancien parc à cuves réalisées en mars 1999 .	28
Tableau 3 : Description du réseau de piézomètres du site 3 en 2006.....	36
Tableau 4 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux souterraines dans un rayon de 5 km autour du site	47
Tableau 5 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux superficielles dans un rayon de 5 km autour du site	48
Tableau 6 : Teneurs en nitrates (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5.....	52
Tableau 7 : Teneurs en fer II (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5	53
Tableau 8 : Teneurs en sulfates (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5	53
Tableau 9 : Première étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 3	54
Tableau 10 : Composition en BTEX des essences selon (a) Odermatt (1993), (b) API Interactive LNAPL Guide (2004) et (c) Atteia (2011)	59
Tableau 11 : Fractions massiques de BTEX dans l'essence calculés à partir des concentrations en BTEX au niveau des piézomètres Pz2 (pour le toluène et les xylènes) et P4 (pour le benzène et l'éthylbenzène)	59
Tableau 12 : Masse volumique apparente et porosité totale du sol étudié et masse volumique de l'essence.....	60
Tableau 13 : Mesures PID et Dräger relevées lors de la réalisation des sondages	61
Tableau 14 : Saturations en hydrocarbures calculés à partir des analyses de sols	61
Tableau 15 : Description du réseau de piézomètres utilisé dans le cadre du projet ATTENA ...	63
Tableau 16 : Conductivités hydrauliques estimées sur le site 3 à partir des essais de pompage et des slug-tests	67
Tableau 17 : Potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe (Csource) en µg/L.....	83
Tableau 18 : Concentrations de vapeur à l'équilibre des BTEX volatilés depuis la phase organique.....	83
Tableau 19 : Concentrations en BTEX dans la phase gazeuse, volatilée depuis la nappe	84
Tableau 20 : Concentrations en BTEX au temps t dans la phase gazeuse située au niveau de PzA2	84
Tableau 21 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique et coefficient de partage entre les phases solides et liquides des BTEX sur la matrice aquifère	85
Tableau 22 : Facteur de retard des BTEX dans le panache de composés dissous étudié	85

Tableau 23 : Quantité de BTEX susceptible d'être consommé en fonction de la quantité d'accepteur d'électrons présent dans le panache de composé dissous.....	86
Tableau 24 : Concentration en BTEX à proximité de la zone source (campagne de juin 2012)	86
Tableau 25 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et constante de Henry (H) des BTEX et 1,2,4-TMB	87
Tableau 26 : Caractéristiques retenues pour la section 1 dans la nappe	90
Tableau 27 : Caractéristiques retenues pour la section 2 dans la nappe	91
Tableau 28 : Flux diffusifs en polluants organiques volatilisés depuis la nappe pour chacun des volumes cibles	91
Tableau 29 : Flux de polluant lessivé par les pluies dans la ZNS depuis le panache gazeux....	92
Tableau 30 : Bilan de masse dans les 3 volumes cibles	93
Tableau 31 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de P4 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (Blessing et al., 2012)	100
Tableau 32 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz2 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (Blessing et al., 2012)	101
Tableau 33 : Ecart entre les niveaux d'eau calculés et les niveaux d'eau observés sur site ..	109
Tableau 34 : Concentration en BTEX à proximité de la zone source (campagne de juin 2012) considérées dans le modèle numérique	110
Tableau 35 : Facteurs de retard des BTEX considérés dans le modèle numérique	110
Tableau 36 : Concentrations en accepteurs d'électrons considérées dans le modèle numérique	110
Tableau 37 : Taux de biodégradation du benzène et du toluène calculées à partir du modèle numérique entre la zone source et les piézomètres situés à l'aval (P3, Pz11 et Pz22)	115
Tableau 38 : Quantification de la biodégradation selon quatre méthodes : régression linéaire, modèle analytique, analyses isotopiques et modèle numérique.....	116
Tableau 39 : Concentration en benzène au piézomètre Pz2 en mars 2007 et juin 2012 et cinétique de diminution des concentrations associées	118
Tableau 40 : Concentrations en benzène, renseignées dans le modèle, au cours du temps au niveau de la zone source	119
Tableau 41 : Concentration en benzène au piézomètre Pz2 en octobre 2008 et en mars 2012 et cinétique de diminution des concentrations associée	120
Tableau 42 : Etude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 3.....	124
Tableau 43 : Modalité de surveillance à mettre en œuvre dans le cadre du suivi à court terme	125

Résumé

Le projet ATTENA a développé un protocole technique de gestion par atténuation naturelle des sites contaminés par des polluants organiques dans le contexte réglementaire français. Ce protocole technique a été testé sur trois cas d'étude. Un de ces sites (site 3) est une station-service présentant une contamination des eaux souterraines en hydrocarbures pétroliers (environ 19 mg/L en BTEX). La mise en œuvre opérationnelle de la gestion par atténuation naturelle sur le site 2 est basée sur le protocole ATTENA selon l'approche suivante :

- Evaluation des données historique permettant d'établir le schéma conceptuel du site,
- Etude de faisabilité de la gestion du site par atténuation naturelle,
- Etape de quantification menée en parallèle du diagnostic du site, comprenant :
 - la quantification de la source (masses mises en jeu),
 - la quantification du panache (impacts),
 - la quantification des processus d'AN : des méthodes qualitatives basées sur un bilan des accepteurs / donneurs d'électrons ont d'abord été mises en œuvre. Ensuite la biodégradation a été quantifiée à l'aide de quatre méthodes pour mettre en évidence la diminution active de la masse de contaminant par dégradation bactériennes : utilisation d'un traceur réactif des polluants, mise en œuvre d'un bilan de masse, utilisation des analyses isotopiques, développement d'un modèle numérique. Les méthodes proposées, permettant de quantifier l'importance de la biodégradation dans les processus d'atténuation naturelle, sont itératives et le choix de la méthode peut être adapté aux données hydrogéochimiques acquises et aux enjeux présents sur le site étudié.
- Modélisation prédictive dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation,
- Mise en œuvre d'un plan de surveillance dans le cas où la gestion du site par atténuation naturelle est envisageable.

L'étude de vulnérabilité menée sur le site 3 a permis de mettre en évidence les voies de transfert de la pollution par volatilisation et par les eaux souterraines et l'absence de cibles potentielles. Les caractéristiques des panaches gazeux et dissous en BTEX sont compatibles avec les usages constatés à proximité du site 3.

La biodégradation est responsable de l'abattement des concentrations en BTEX, à hauteur de 44 ± 11 % pour le benzène et de 78 ± 12 % pour le toluène. Les conditions biogéochimiques actuelles présentes sur le site 3 sont favorables à la biodégradation des BTEX sous forme de composés dissous et permettent une diminution de l'extension du panache de benzène et de toluène de respectivement 110 et 135 m.

D'après le modèle prédictif, la zone source en benzène dans les sols ne devrait plus alimenter le panache de composés dissous dans environ 15 ans. De plus les concentrations en benzène seront inférieures à 1 µg/L dans moins de 30 ans au niveau du piézomètre Pz11.

Par conséquent l'ensemble des observations obtenues à travers cette étude permettent de valider la faisabilité de gestion du site 3 par atténuation naturelle. Il a été possible en fonction des caractéristiques acquises sur la source et le panache de pollution de proposer un plan de surveillance dans le but de rendre compte de l'évolution du panache de polluant à court terme et de vérifier qu'il n'existe aucune altération à l'efficacité de l'atténuation naturelle à long terme. Cependant, la sélection définitive de l'atténuation naturelle en tant que mesure de gestion pour le site 3 ne pourra se faire sans une comparaison avec les autres options de gestion envisageables à travers un bilan coûts / avantages

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.

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 : $\rho g K/\mu$.

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

DAMES & MOORE : Bureau d'étude d'ingénierie environnementale

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 : 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.

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).

Indice d'octane : Les carburants ou essences automobiles sont caractérisés par leur indice d'octane qui mesure la qualité de leur combustion dans les moteurs à allumage commandé. On parle de supercarburants à 95, 98 d'indice d'octane.

LECES : Bureau d'étude d'ingénierie environnementale.

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.

Piezair : 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.

Récalcitrant : qualité 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 de sous-sol comprise entre la surface du sol et la surface d'une nappe libre à saturation non nulle en phase gaz

Zone saturée (ZS) : Zone du sous-sol à saturation nulle en phase gazeuse dans laquelle l'eau occupe complètement les interstices des roches, formant, dans un aquifère, une nappe d'eau souterraine

Zone source : zone d'aquifère (saturée et/ou non saturée) occupée par la phase organique (phase mobile ou immobile).

Abréviations

AN : Atténuation naturelle

A.E.A (Adduction en Eau Agricole) : Captage d'alimentation en eau agricole

A.E.I (Adduction en Eau Industrielle) : Captage d'alimentation en eau industrielle

A.E.P (Adduction en Eau Potable) : Captage d'alimentation en eau potable

ANRED (Agence Nationale pour la REcupération des Déchet) : Agence nationale pour la récupération et l'élimination des déchets a été créée en 1976 et dissoute en 1990, les attributions ont été reprises par l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)

ASTM (American Society for Testing and Materials) : Organisme américain de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux, les produits, les systèmes et les services. Les membres de l'association sont des représentants des industriels, des utilisateurs, des gouvernements et des universités de plus de cent pays. L'utilisation des normes ASTM se fait sur une base volontaire

BSS (Banque du sous-sol) : Base de données du sous-sol, gérée par le BRGM

BTEX (Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et Xylènes) : Les BTEX sont des composés organiques mono-aromatiques volatiles

CNRSSP : Centre national de recherche sur les sites et sols pollués

DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) : remplacé à présent par les DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement)

EDR (Evaluation Détaillée des Risques) : Etude visant à apprécier et quantifier l'existence effective ou potentielle de risques et ou de nuisances que peut présenter un site pour la santé, les ressources en eau, les écosystèmes et les biens matériels, et ainsi définir les scénarios de traitement et de réhabilitation qui peuvent être envisagés pour ramener les risques aux niveaux acceptables définis par la circulaire du 10 décembre 1999. Dans les textes réglementaires relatifs aux modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués datés du 8 février 2007, l'utilisation de l'EDR a été abrogée

ESR (Evaluation Simplifiée des Risques) : Méthode de score qui s'appuie sur les principes de l'évaluation des risques, c'est à dire la présence concomitante d'une source dangereuse, d'un mode de transfert vers/ et dans les milieux et d'une cible. Dans les textes réglementaires relatifs aux modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués datés du 8 février 2007, l'utilisation de l'ESR a été abrogée

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques, famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux cycles aromatiques condensés. Selon le nombre de cycles, ils sont classés en HAP légers (jusqu'à trois cycles) ou lourds (au-delà de trois cycles), et ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques très différentes. Depuis de nombreuses années, les HAP sont très étudiés car ce sont des composés présents dans tous les milieux environnementaux et qui montrent une forte toxicité

ICPE (Installations Classées Pour l'Environnement) : Usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières ainsi que toute installation fixe exploitée ou détenue par une personne physique ou morale, publique ou privée, qui peuvent être sources de nuisances pour la santé, la sécurité, la salubrité du voisinage, ainsi que pour l'agriculture, l'environnement, la protection de la nature et la conservation du patrimoine ; elles sont formellement définies par une nomenclature qui détermine celles qui relèvent

des procédures d'autorisation ou de déclaration selon la gravité des dangers qu'elles présentent (Loi n°76.663 du 19 juillet 1976, Décret n°77.1133 du 21 septembre 1977)

SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) : Document de planification de la gestion de l'eau à l'échelle d'une unité hydrographique cohérente (bassin versant, aquifère, ...). Il fixe des objectifs généraux d'utilisation, de mise en valeur, de protection quantitative et qualitative de la ressource en eau et il doit être compatible avec le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE)

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, Stéfan Colombano, Alain Saada, Laurent Rouvreau, Elicia Verardo, Clément Zornig
ADEME	Yves Duclos, Nadine Dueso
TOTAL	Yannick Bret, Sébastien Dehez, Agathe Reubrez
ArcelorMittal 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 agi 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, ou 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

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'atténuation naturelle permettant une 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.

Parallèlement à l'élaboration du protocole, trois partenaires ont mis à disposition trois sites expérimentaux pour permettre de réaliser des études de gestion de site par atténuation naturelle. Le but de ces cas d'étude est de mettre en œuvre des travaux pluridisciplinaires, sur site et en laboratoire, permettant d'acquérir les paramètres nécessaires à la compréhension des mécanismes naturels régissant le comportement des polluants selon le canevas de gestion d'un site par atténuation naturelle explicité dans le protocole.

Le site 3 est une station-service en fonctionnement, pollué de manière prédominante par la famille de polluants organiques des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes). Sur ce site l'atténuation naturelle peut être appliquée dans le contexte de gestion appelé CAS A dans le protocole ATTENA à savoir :

CAS A : je suis exploitant d'une ICPE, j'ai mis en place une surveillance suite à une pollution.

La démarche de gestion d'un site par atténuation naturelle se décline en plusieurs étapes :

- Dans un premier temps, il s'agit de réaliser un bilan factuel de l'état du site étudié par le biais du schéma conceptuel. Les dispositions particulières à prendre en compte pour étudier les mécanismes d'atténuation naturelle prescrit dans le protocole doivent être mises en œuvre tout au long de l'établissement du schéma conceptuel. La maîtrise de la source et de l'impact, et par conséquent leur caractérisation sont des prérequis indispensables à l'ensemble des contextes de gestion.
- Dans un second temps, sur la base du schéma conceptuel, et en toute connaissance de cause, il s'agit de définir la possibilité de mettre en œuvre l'atténuation naturelle sur le site étudié. Dans le cas où la mesure de gestion par atténuation naturelle est envisageable alors un bilan-coût avantage devra être réalisé pour confronter cette mesure de gestion aux autres et un plan de surveillance appropriée des milieux devra être proposé.

2. Etude historique et documentaire

2.1 Nature et historique de la source de pollution

2.1.1 Impact d'une station-service sur l'environnement

Le site 3 bis est une station-service. Les principaux impacts d'une station-service sur l'environnement proviennent de fuites accidentelles ou diffuses (fuites de cuves, mauvaise imperméabilisation des sols...). Les produits susceptibles d'entraîner une pollution des sols et des nappes sont :

- L'essence sans plomb 95 ou 98 (SP95 et SP98)
- Le gazole (GO)
- Le supercarburant (SC)

L'essence sans plomb (SP95 et SP98) est un mélange d'hydrocarbures et de composés oxygénés organiques auxquels sont ajoutés des additifs.

Les hydrocarbures pétroliers constituent généralement la majeure partie de l'essence. Ce sont des coupes légères (principalement C4 – C12) issues de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage. Le type d'hydrocarbures et leurs proportions dans les essences sont présentés Tableau 1.

Type d'hydrocarbures	Essence auto (% volume)
n-paraffines & isoparaffine	30 - 90
Cycloparaffines naphthènes	1 - 35
Aromatiques	1 - 55
Oléfines	0 - 20

Tableau 1 : Type d'hydrocarbures dans les essences

Concernant les hydrocarbures pétroliers, la réglementation européenne impose les limites suivantes :

- benzène < 1 % en volume : hydrocarbure mono-aromatique non substitué ;
- toluène < 30 % en volume : hydrocarbure mono-aromatique substitué ;
- n-hexane < 5 % en volume : hydrocarbure saturé linéaire.

Les composés « oxygénés » (les éthers ou les alcools) représentent aujourd'hui une proportion très significative des essences et permettent d'améliorer certaines caractéristiques comme l'augmentation de l'indice d'octane et la réduction de certaines émissions d'échappement.

Des réglementations nationales fixent ou limitent les teneurs de ces composés dans les essences. A titre d'exemple, les réglementations récentes françaises (2007) autorisent maintenant une teneur de 85 % d'éthanol dans l'essence.

D'autres additifs, présents en quantités minimales (1 % ou en deçà), sont destinés à améliorer les propriétés et/ou les performances de l'essence sans plomb 95 ou 98 (Merlin, 2008).

Le supercarburant (SC) a la même composition en hydrocarbures que l'essence sans plomb. Il contenait un additif au plomb, le tétraméthyl de plomb $Pb(CH_3)_4$ dont l'utilisation dans les carburants a été interdite. Sa commercialisation a pris fin au cours du second semestre 2006. Cet additif a été remplacé par le MTBE (Méthyl Tertio Butyl Ether) et/ou par l'ETBE (Ethyl Tertio Butyl Ether). La teneur en MTBE et/ou ETBE dans l'essence est inférieure à 20 % en volume (Merlin, 2008).

Le gazole (GO) est un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, naphéniques, aromatiques et oléfiniques avec principalement des hydrocarbures qui comptent de 9 à 20 atomes de carbone. Eventuellement, le gazole peut être composé d'esters d'huiles végétales tel que l'ester méthylique d'huile de colza (de 5 à 30 % en volume) et d'additifs multifonctionnels améliorant les performances des moteurs.

2.1.1.1 Description du site

Le site 3 bis est une station-service créée en juillet 1967. La constitution du dépôt en 1970 était la suivante :

- 2 x 100 m³ en supercarburant ;
- 80 m³ en carburant ;
- 2 x 5 m³ en supercarburant ;
- 5 m³ en carburant ;
- 80 m³ en gazole ;
- 5 m³ en gazole ;
- 4 m³ en fioul domestique.

En 1988, le stockage en hydrocarbure de la station-service est modifié. La nouvelle répartition est la suivante :

- 2 x 100 m³ en supercarburant ;
- 70 m³ en supercarburant ;
- 30 m³ en carburant ;
- 40 m³ en sans-plomb 98 ;
- 2 x 80 m³ en gazole.

D'importants travaux de réaménagement de la station-service ont été entrepris fin 1997. Avant les travaux, l'installation se présentait de la façon suivante :

- Cinq réservoirs simple paroi en pleine terre :
 - Réservoir de 100 m³ affecté à 70 m³ de sans-plomb 98 et 30 m³ de supercarburant ;
 - Réservoir de 100 m³ affecté à 100 m³ de sans-plomb 98 ;
 - Réservoir de 100 m³ affecté à 100 m³ de supercarburant ;
 - Réservoir de 80 m³ affecté à 80 m³ de gazole ;
 - Réservoir de 80 m³ affecté à 80 m³ de gazole.
- Un réservoir simple paroi en fosse maçonnée :
 - Réservoir de 40 m³ affecté à 40 m³ de sans-plomb 95 ;
- Un réservoir en double paroi en pleine terre :
 - Réservoir de 10 m³ affecté à 10 m³ de fioul domestique.

La station disposait de 20 emplacements de distribution en 1^{ère} catégorie (véhicules légers) et 3 emplacements de distribution pour poids lourds (2^{ème} catégorie).

Actuellement, les infrastructures de la station-service liée à son activité de distribution de carburants se présentent comme suit :

- Quatre réservoirs double paroi en pleine terre :
 - Deux réservoirs de 100 m³ affecté à 100 m³ de gazole ;
 - Un réservoir de 100 m³ bicompartimentée affecté à 60 m³ de sans-plomb 95 et 40 m³ de gazole ;
 - Un réservoir de 80 m³ affecté à 80 m³ de gazole ;
 - Un réservoir en double paroi en pleine terre : Réservoir de 10 m³ affecté à 10 m³ de fioul domestique pour l'alimentation du groupe électrique ;

- Une ancienne cuves de 40 m³ de SP95 en fosse, reconvertie en réserve eau incendie ;
- Quatre îlots de distribution de carburant comprenant 8 volucompteurs sous auvent ;
- Deux volucompteurs isolés (poids lourds) situé à proximité de la zone de remplissage ;
- Un poste de remplissage ;
- Un séparateur ;
- Une aire de lavage ;
- Une boutique.

La disposition des différentes infrastructures est présentée sur Figure 1.

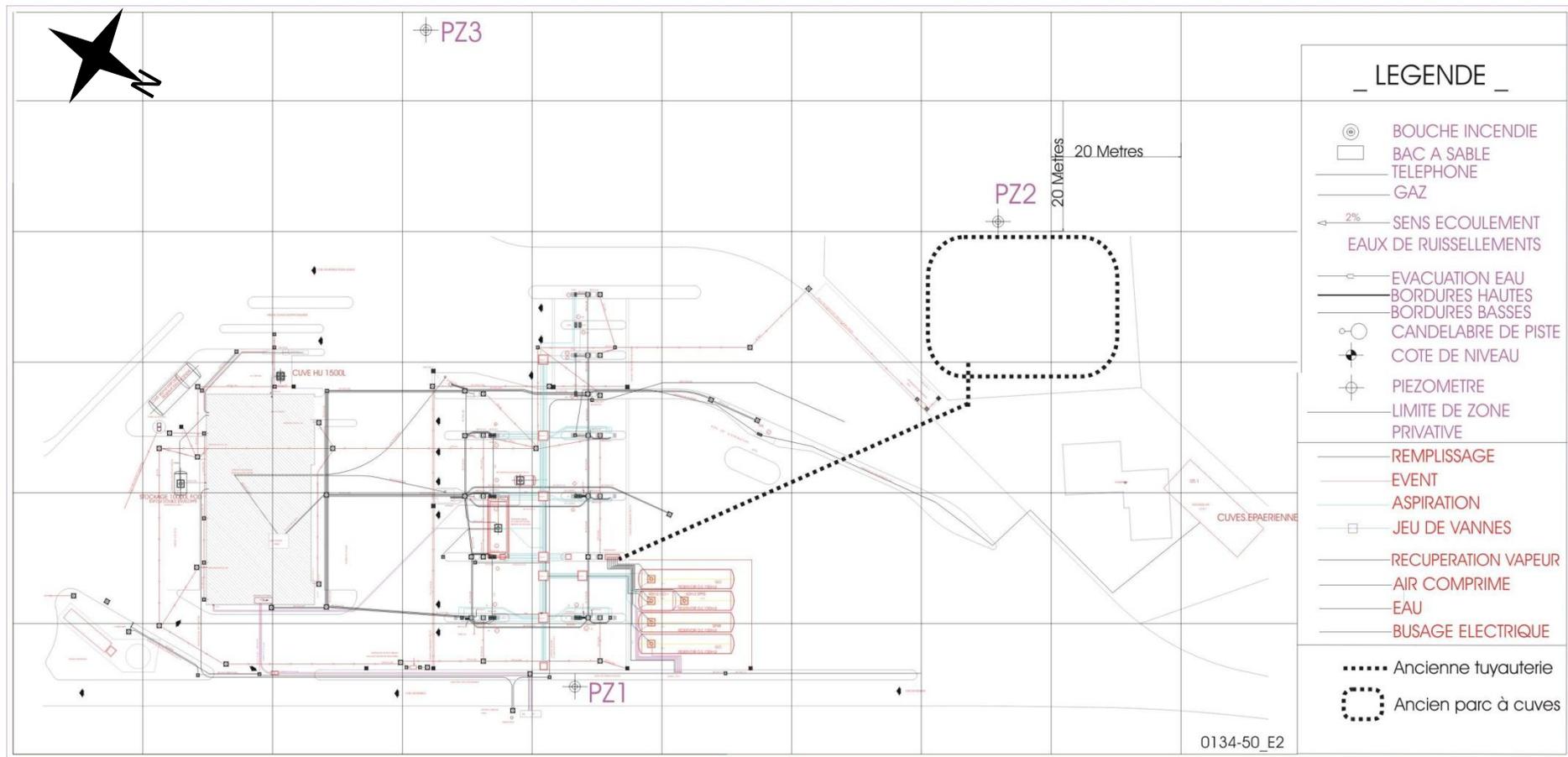


Figure 1: Plan de la station-service (site 3)

2.1.1.2 Origines de la pollution

Les documents collectés dans les archives de la DREAL, font état de quatre déversements accidentels :

- Juillet 1992 : déversement de 500 L de GO provenant de la rupture d'une pompe. Le GO a été recueilli dans le bac de rétention et les pompiers ont couvert la surface d'un produit absorbant ;
- Novembre 1996 : fuite provenant d'une canalisation d'alimentation des postes de distribution défectueuse, située à proximité de l'aire de livraison de GPL. La quantité de gazole perdu a été estimée entre 25 de 30 m³.
- Novembre 1997 : déversement d'hydrocarbures dans un fossé rejoignant la rivière Y. Un écart de 9m³ a été constaté dans les stocks de GO. Le curage du fossé et un barrage flottant sur la rivière Y ont été mis en place.
- Mai 1996 : Pollution au gazole constatée dans la rivière Y. L'origine de cette pollution n'a pas été identifiée.

2.1.1.3 Maitrise des sources de pollution

Des travaux de dépollution ont été entrepris une première fois lors du déversement de gazole en novembre 1996. Les seconds travaux de dépollution ont été conduits en parallèle des travaux de modernisation menée sur la station suite au déversement de gazole produit en novembre 1997.

En septembre 2003 et septembre 2006 des analyses de sols ont été réalisées. Elles ont permis de mettre en évidence les zones de sols imprégnées par des hydrocarbures. Aucune dépollution n'a été entreprise à la suite de ces investigations.

- Travaux de dépollution suite au déversement de GO en novembre 1996

Un diagnostic de sol a été réalisé en février 1997. Six sondages de reconnaissance et treize piézomètres ont été réalisés, autour du point de fuite conformément au plan d'implantation présenté Figure 2.

Le diagnostic montre que les hydrocarbures ne se sont pas infiltrés verticalement, mais ont migré le long des réseaux enterrés et des collecteurs.

Suite au déversement, des mesures de récupération des hydrocarbures déversés ont été mis en place. Les pompages ont permis de récupérer 10,24 m³ de gazole sur les 25 ou 30 m³ déversés.

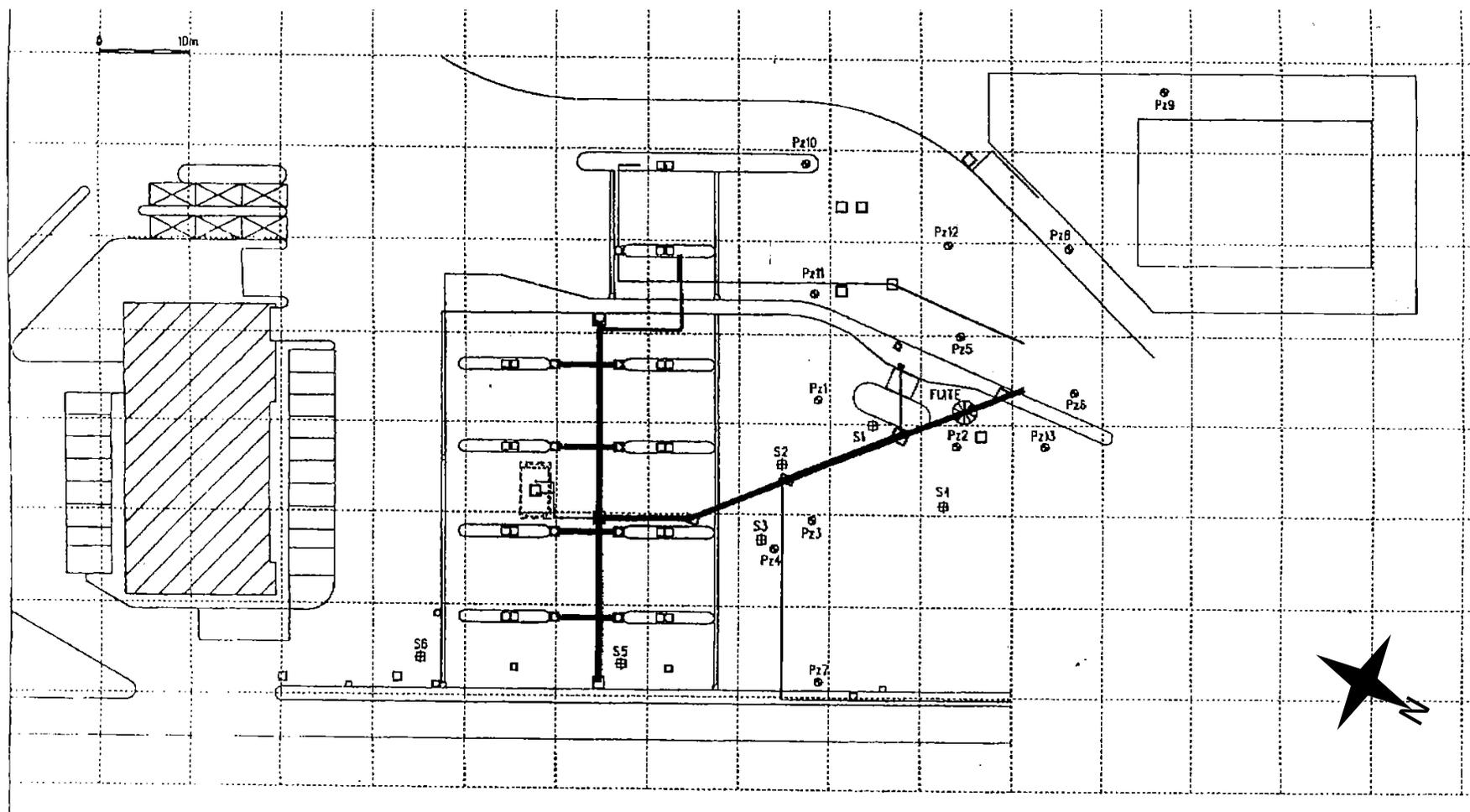


Figure 2 : Plan d'implantation des sondages de reconnaissance et des piézomètres installés lors des premiers travaux de dépollution (annexe 1 rapport CECA/ATO 02/97)

- Travaux de dépollution suite au déversement de GO en novembre 1997

Lors des travaux de modernisation de la station, 4 sondages et 3 piézomètres ont été réalisés. Ils ont permis de mettre en évidence des concentrations élevées d'hydrocarbures dans les sols. Les teneurs en hydrocarbures sont comprises entre 210 et 5300 mg/kg. La cartographie de la zone polluée a été réalisée lors du diagnostic sol (Rapport CECA/ATO 04/08). Cette cartographie est présentée sur la Figure 4.

Les terres situées au niveau de la zone potentiellement polluée ont été excavées (430 m^3) et une partie de ces terres (teneurs en hydrocarbures comprises entre 40 et 65 mg/kg) a été envoyée en décharge.

L'autre partie (teneurs en hydrocarbures comprises entre 2010 et 5300 mg/kg) a fait l'objet d'un traitement on site par dégradation biologique des hydrocarbures. Les zones de traitement, recouvertes pas des géomembranes, sont indiquées sur le plan de l'installation du chantier présenté Figure 5. Le seuil de dépollution a été fixé à 500 mg/kg. La terre, après traitement, a été régalée puis engazonnée sur l'emprise des zones. Les géomembranes ont été évacuées en décharge de matériaux de démolition.

Lors des travaux, le parc à cuves a été déplacé. L'ancien parc à cuves, dont l'emprise est présentée Figure 5, a été démantelé. L'ensemble des cuves a été retiré et les fosses ont été remblayées. Lors de l'enlèvement des cuves, des terres avaient été repérées sur site comme contaminées par des hydrocarbures. Une partie de ces terres a été traitée sur la zone 3 (au niveau du parc à cuves).

En fin de traitement la teneur en hydrocarbures des terres est en moyenne de 40 mg/kg sur la zone 1, 340 mg/kg sur la zone 2 et 30 mg/kg sur la zone 3.

Des pompages d'hydrocarbures ont été réalisés dans les regards et les collecteurs. Au total, $20,5 \text{ m}^3$ d'eau polluée par les hydrocarbures ont été pompés et envoyés vers un organisme agréé pour la destruction.

Un diagnostic complémentaire à la pelle mécanique a été mené en mars 1999. L'implantation des sondages et les résultats d'analyses sont présentés Figure 3 et

Tableau 2.

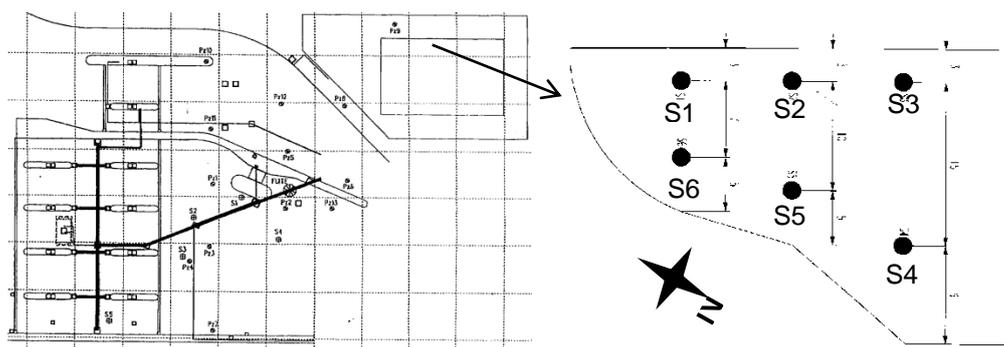


Figure 3 : Plan d'implantation des sondages réalisés en mars 1999

Sondage	Echantillons	HCT (mg/kg)
1	Moyen 0-3 m	466
2	Moyen 0-3 m	11016
3	Moyen 0-3 m	653
4	Moyen 0-3 m	<100
5	Moyen 0-3 m	5699
6	Moyen 0-3 m	12086

Tableau 2 : Résultats des analyses de sols de l'ancien parc à cuves réalisées en mars 1999

Une opération d'excavation des terres au niveau des sondages S2, S5 et S6 a été entreprise en juin 1999. Environ 200 m³ de terres ont été excavés, après sélection des terres saines, 140 m³ de terres ont été mises en traitement par biotertre sur la zone 3. En fin de traitement, la teneur en hydrocarbures moyenne était de 237 mg/kg.

Pour des raisons techniques, l'excavation n'a pas pu être réalisée au-delà de 4 m de profondeur. Il est possible que suite aux travaux de dépollution, il reste des terrains imprégnés par des hydrocarbures.

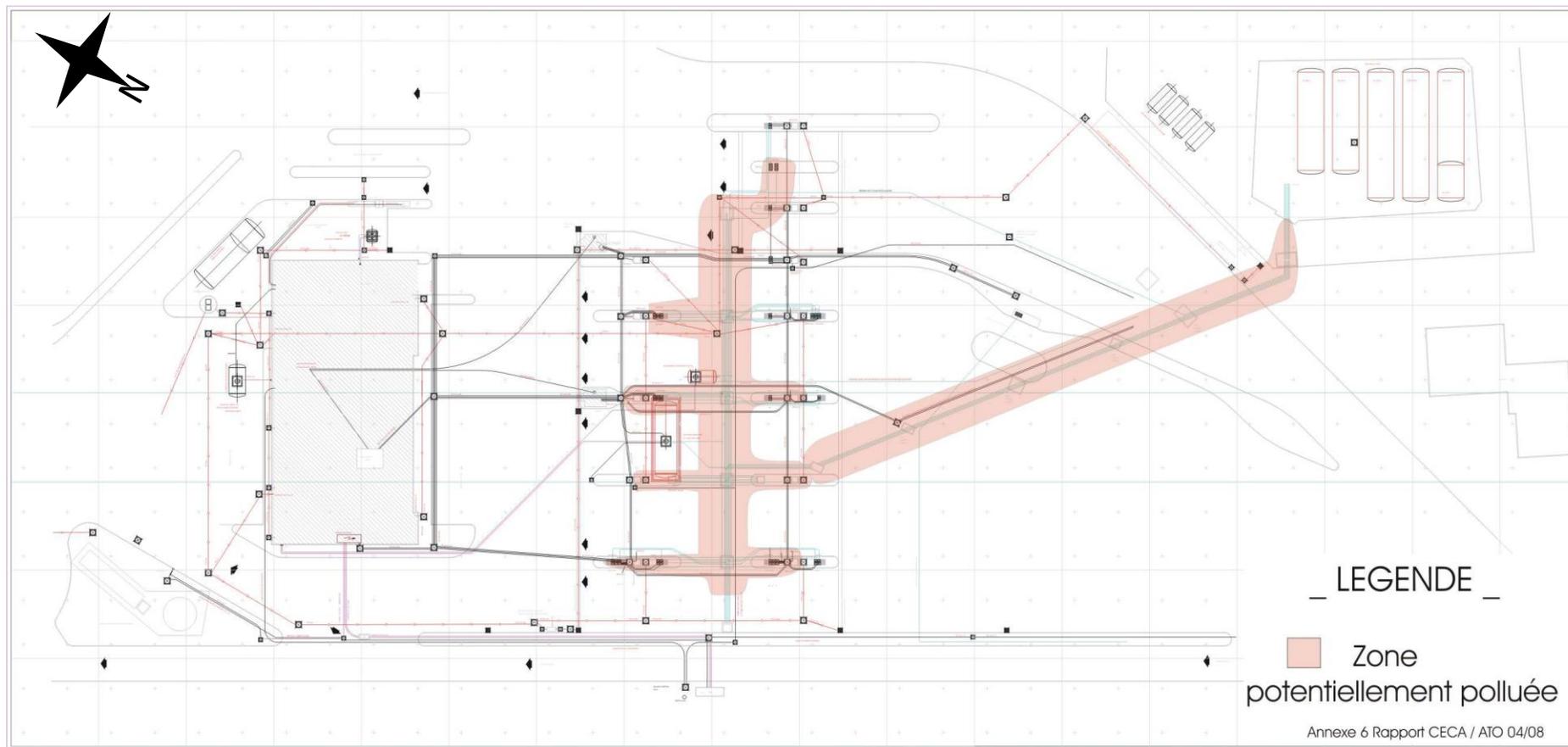


Figure 4 : Cartographie de la zone potentiellement polluée (Annexe 6 rapport CECA/ATO 04/98)

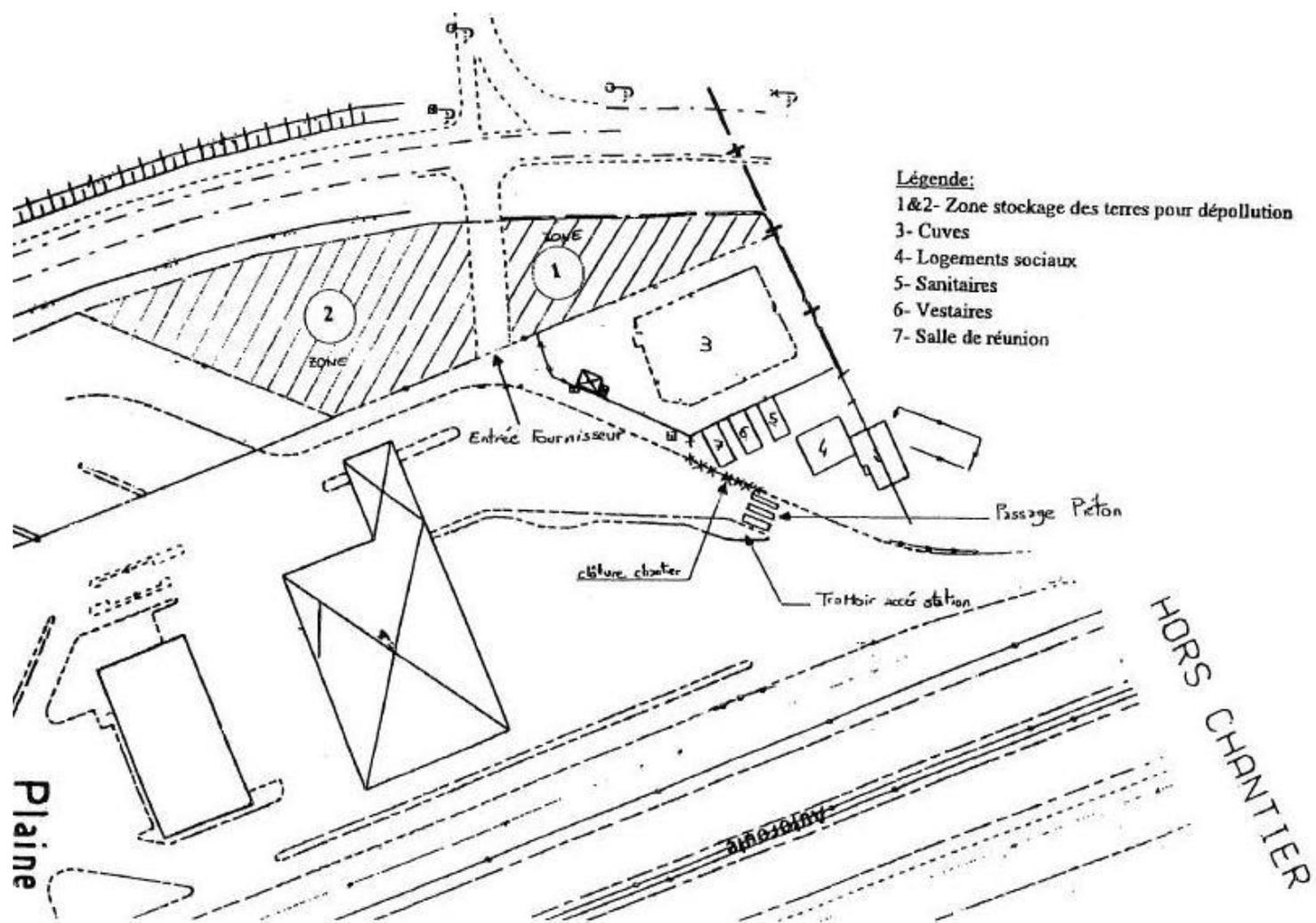


Figure 5 : Plan d'installation du chantier de dépollution (Annexe 7bis du rapport CECA/ATO 04/98)

- **Sondages et analyses de sols réalisés en septembre 2003**

Lors du diagnostic de sol de septembre 2003, treize sondages ont été réalisés. L'implantation des sondages et les résultats d'analyses de sols en HCT et BTEX sont présentés Figure 6 et Figure 7. Les sondages S1 (5 m), S7 (2 m) et S13 (3 m) sont impactés en HCT à plus de 500 mg/kg (seuil de dépollution adopté en novembre 1997).

Les résultats montrent une pollution des sols en BTEX au droit de S7 (2 m), S9 (2 m), S13 (3 m) et S1 (5m). Avec notamment, la présence significative de xylène au droit de S1, S7, S9 et S13 ainsi que de benzène et de toluène au droit de S9. Les autres échantillons analysés présentent des teneurs inférieures ou proches du seuil de détection.

- **Sondages et analyses des sols réalisés en septembre 2006**

En 2006, des prélèvements de sols ont été réalisés. Les résultats sont présentés sur la Figure 8 et la Figure 9. Les sondages S4 (3 et 4 m), S5 (4m), S6 (4 m) et Pz4 (3 m) présentent des concentrations en HCT supérieures au seuil de dépollution adopté en novembre 1997, à savoir 500 mg/kg.

Au droit du sondage S6 à la profondeur de 4 m, un impact en BTEX est enregistré. Les autres échantillons analysés présentent des teneurs inférieures ou proches du seuil de détection.

Les données historiques sur les pollutions accidentelles constatées sur le site font état de déversement de gazole. Cependant sur le sondage S6, réalisées lors de l'investigation menée en 2006, la présence de BTEX est mise en évidence. Cela témoigne d'une pollution à l'essence SP98, SP95 ou SC, seuls hydrocarbures présent sur site qui contiennent des BTEX. Il apparaît donc qu'il y ait eu des fuites diffuses des cuves contenant de l'essence au niveau de l'ancien parc à cuves.

Sur les Figure 7, 6, 7 et 8 les résultats d'analyses de sol sont comparés aux valeurs de définition source sol (VDSS). Ces valeurs guides ne sont plus utilisées comme référence dans la circulaire de février 2007 relative aux sites et sols pollués. Suite aux investigations réalisées en septembre 2003 et septembre 2006, aucune mesure de dépollution des sols n'a été engagée car les teneurs en hydrocarbures totaux étaient inférieures aux VDSS associées. Certains échantillons répartis ponctuellement sur l'ensemble de la station présentent des teneurs en BTEX supérieures aux VDSS. Compte tenu du caractère géographique ponctuel des sources de pollution en BTEX, aucune action corrective n'a été mise en place suites aux investigations.

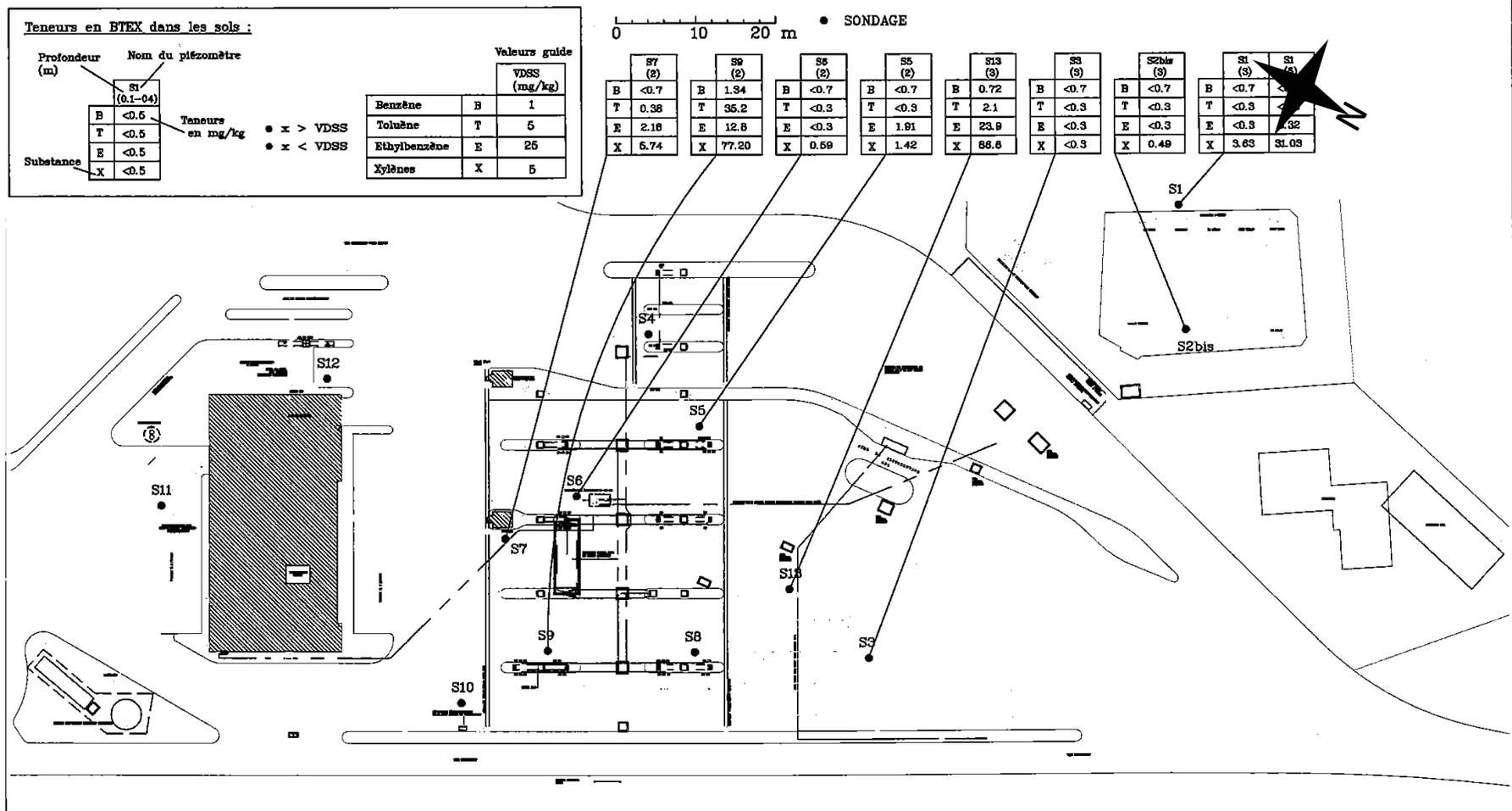


Figure 6 : Teneurs en BTEX adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2003)

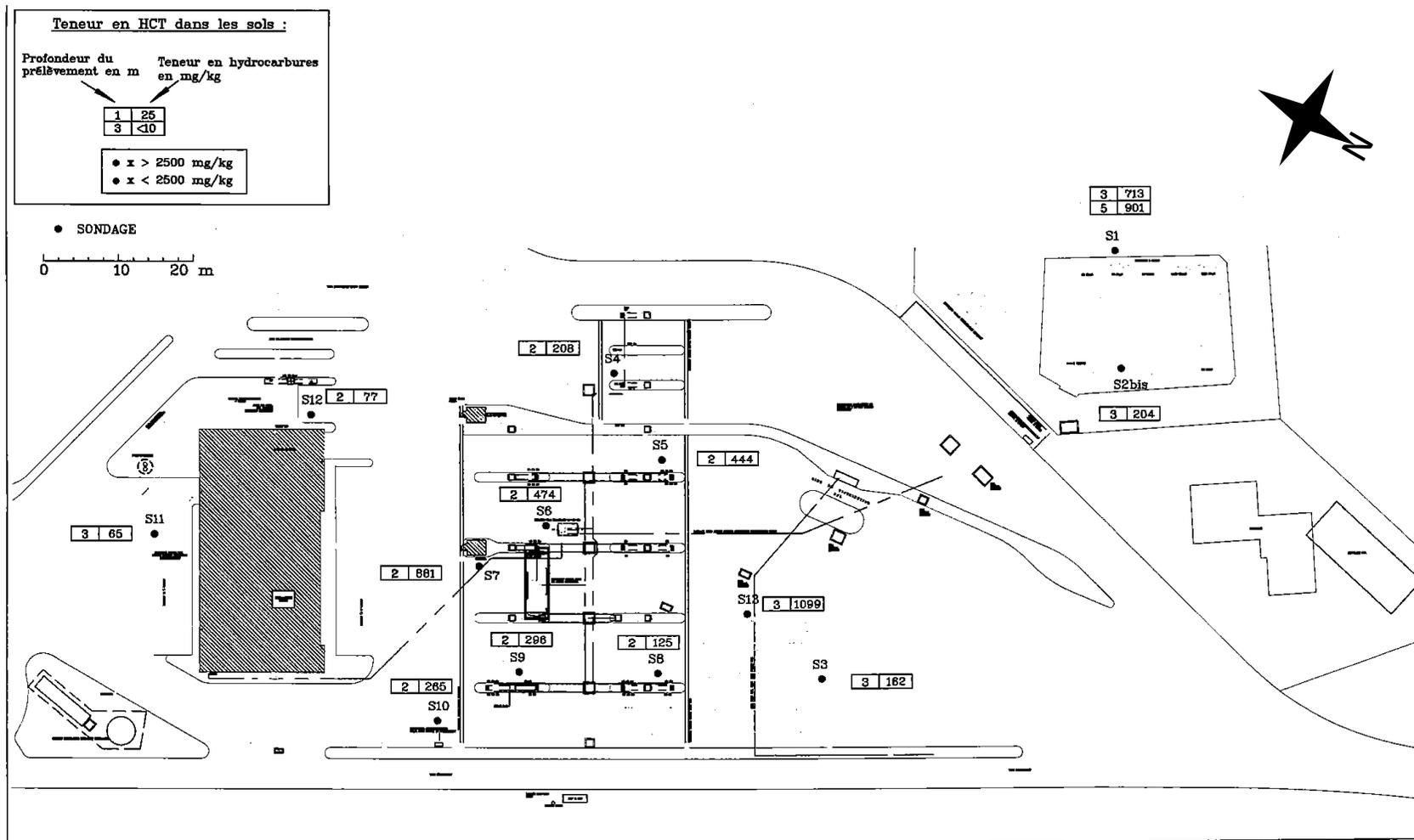


Figure 7 : Teneurs en HCT adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2003)

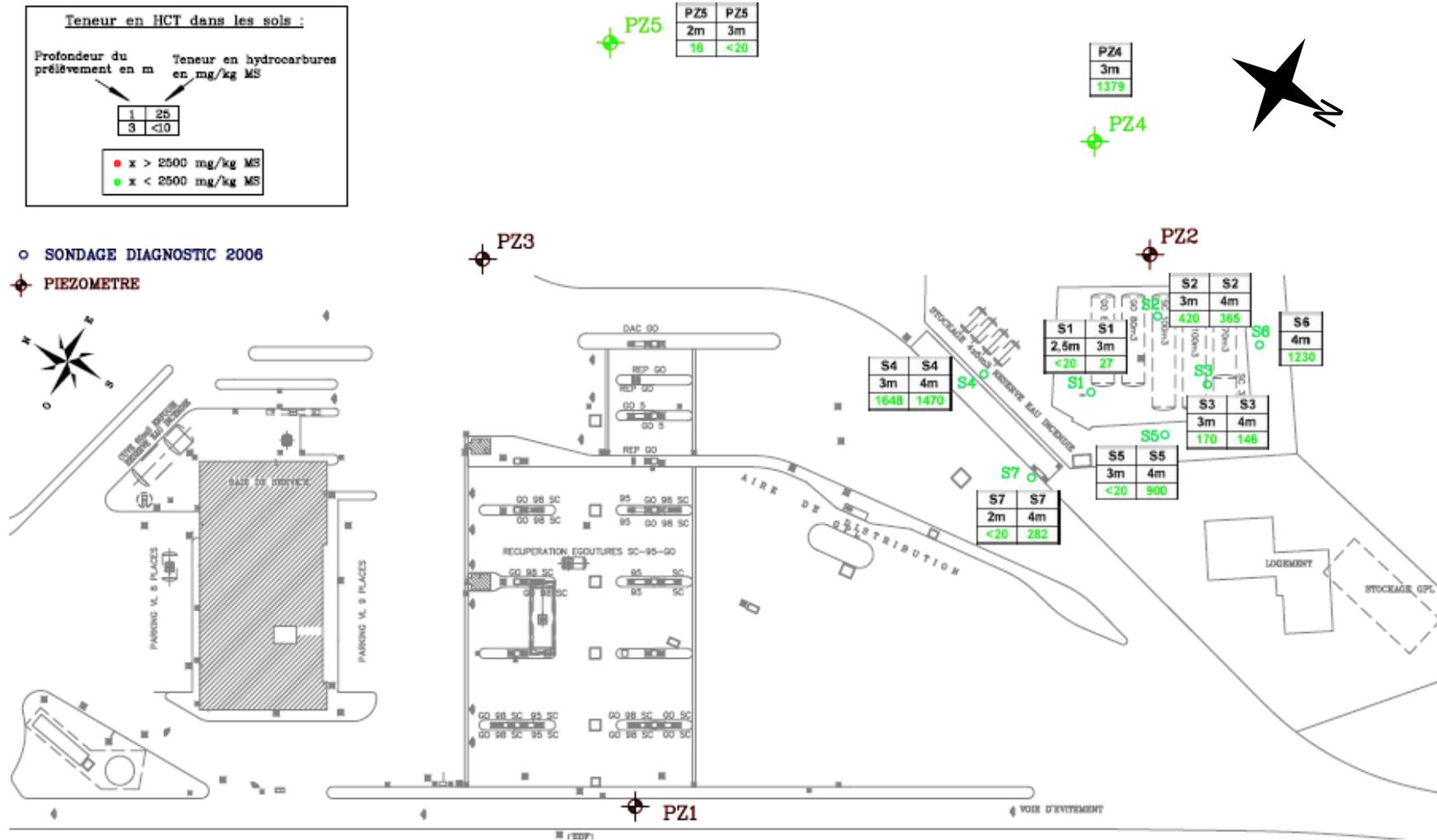


Figure 8 : Teneurs en HCT adsorbés dans les sols (mg/kg MS) (SITA, 2007)

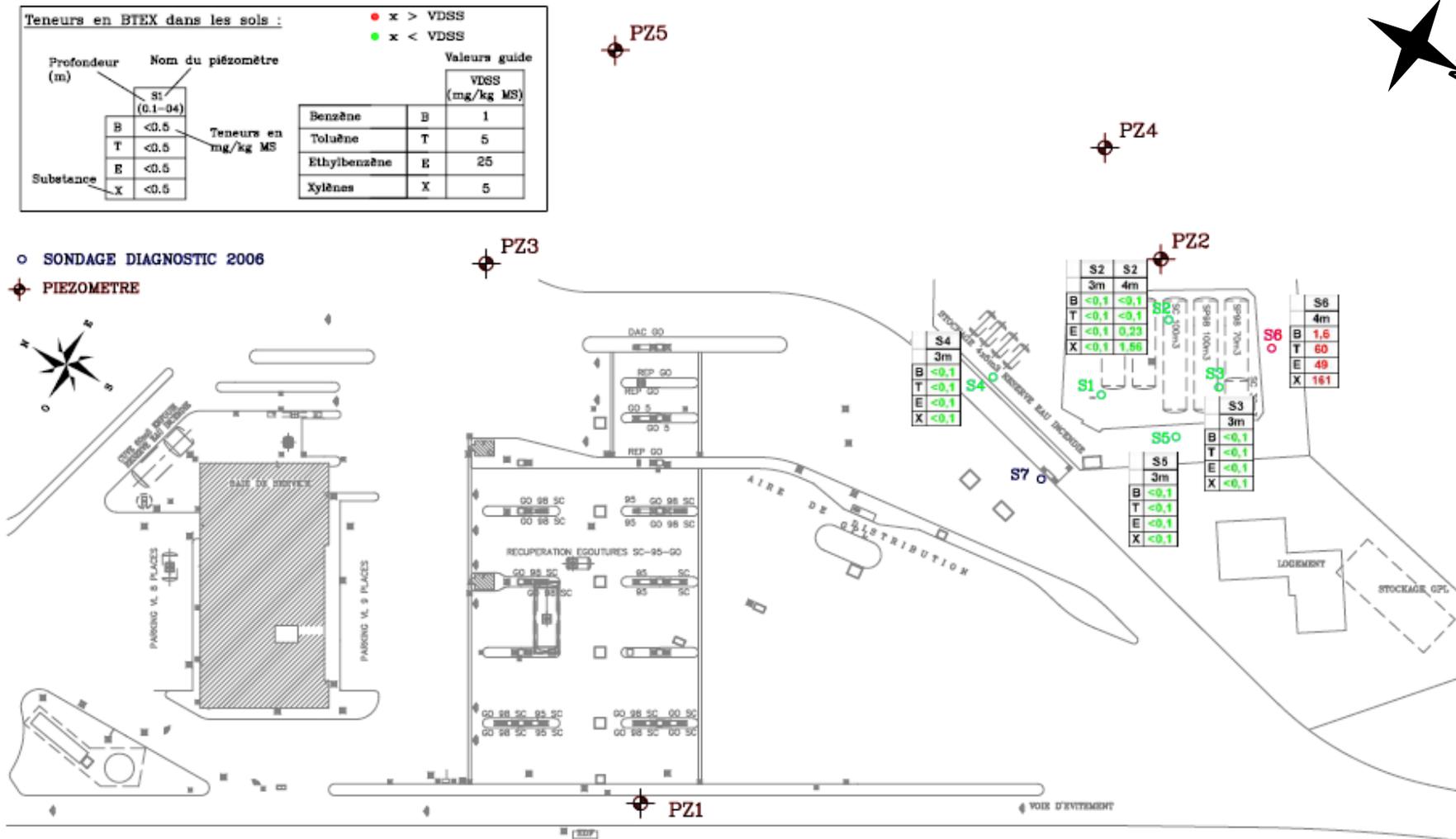


Figure 9 : Teneurs en BTEX adsorbés dans les sols (mg/Kg MS) (SITA, 2007)

2.1.2 Données relatives au panache de pollution dissous

- Les différentes analyses physico-chimiques ont révélées historiquement des concentrations élevées en divers composés organiques, réparties inégalement sur le site. Plusieurs polluants ont été identifiés dans les eaux souterraines : les HydroCarbures Totaux (HCT) ;
- les BTEX ;

Il est à noter que les additifs oxygénés n'ont pas été recherchés.

2.1.2.1 Ouvrages de surveillance de la qualité des eaux

Depuis 2003, trois piézomètres permettent le suivi régulier de la qualité des eaux souterraines sur le site 3, suivi qui a été renforcé par 2 ouvrages en 2006. Leur localisation est présentée Figure 9 et leurs caractéristiques sur le Tableau 3.

Dénomination	Date de création	Utilisation	Diamètre int (mm)	Diamètre forage (mm)	Pfd (m)	Crépine (m)
Pz1	juil-03	Surveillance réglementaire	64	150	8	1.5 - 8
Pz2	juil-03		64	150	10	1.5 - 10
Pz3	juil-03		64	150	8	1.5 - 8
Pz4	sept-06		64	150	9	1.5 - 9
Pz5	sept-06		64	150	7.1	1.1 - 7.1

Tableau 3 : Description du réseau de piézomètres du site 3 en 2006

2.1.2.2 Hydrocarbures totaux (HCT)

Les Figure 10 et Figure 11 présentent l'évolution des concentrations en HCT dans les eaux souterraines depuis 2003.

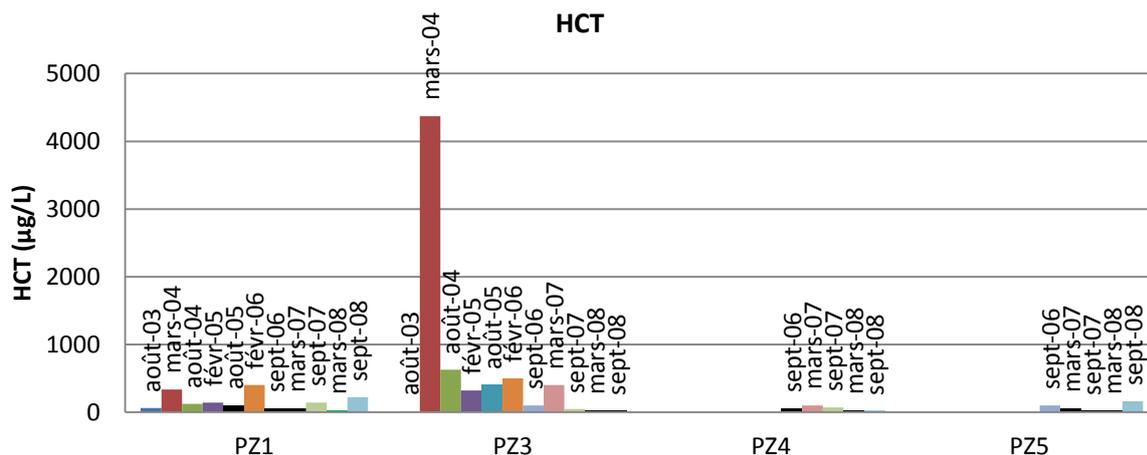


Figure 10 : Evolution des concentrations en HCT dans les eaux souterraines (2003-2008) en Pz1, Pz3, Pz4 et Pz5, les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir

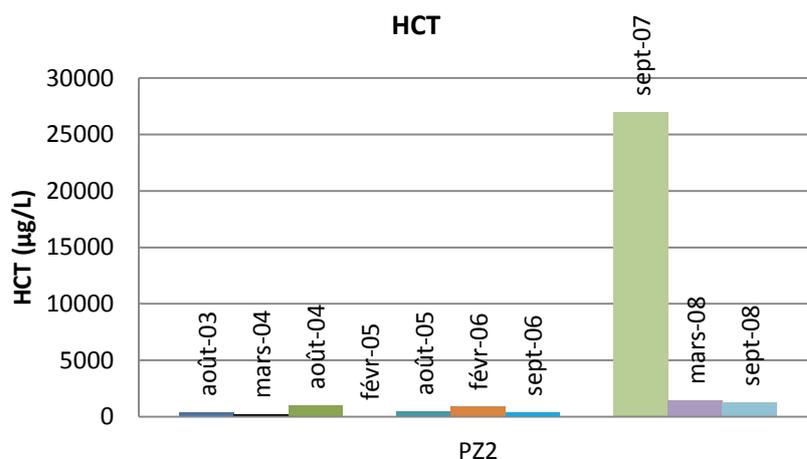


Figure 11 : Evolution des concentrations en HCT dans les eaux souterraines (2003-2008) en Pz2, les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir

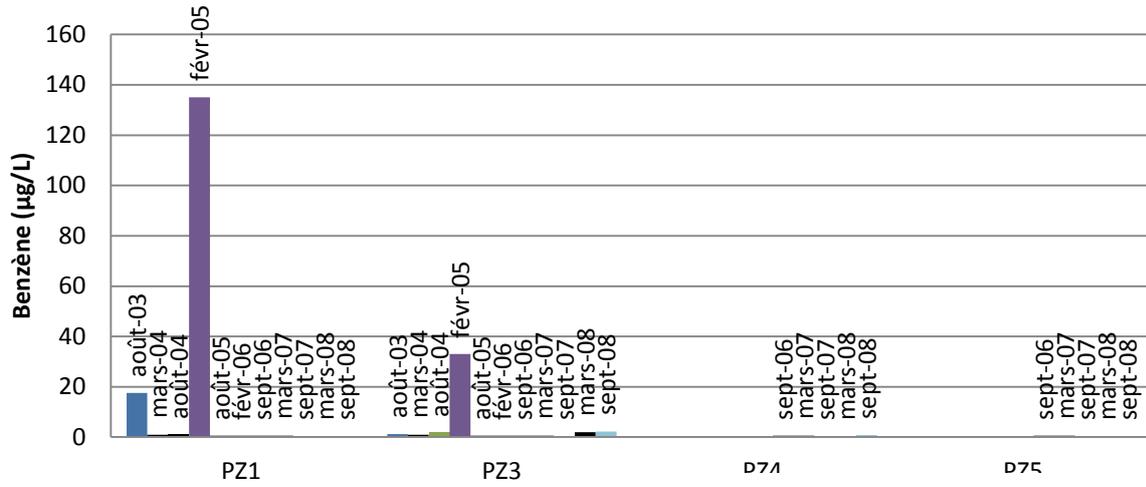
Entre 2003 et 2004, de fortes concentrations en HCT dissous avaient été détectées en PZ2 mais aussi en PZ1 et PZ3, qui a été longtemps le piézomètre le plus impacté du site (4 370 µg/L en hydrocarbures C₁₀/C₄₀ en mars 2004).

A partir de début 2005, le piézomètre PZ2 est devenu le plus contaminé avec des concentrations en HCT dissous variant entre 50 et 1400 µg/L, soit très loin des 27 000 µg/L observés en 2007.

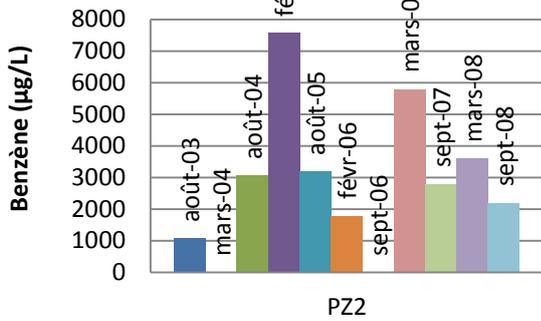
2.1.2.3 BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène)

Les données relatives à l'évolution des concentrations de BTEX de 2003 à 2008 sont présentées sur les graphiques suivants (Figure 12).

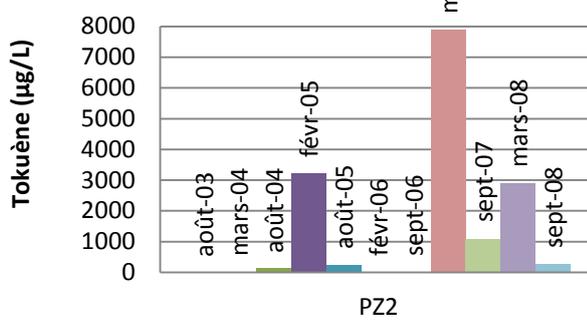
Benzène



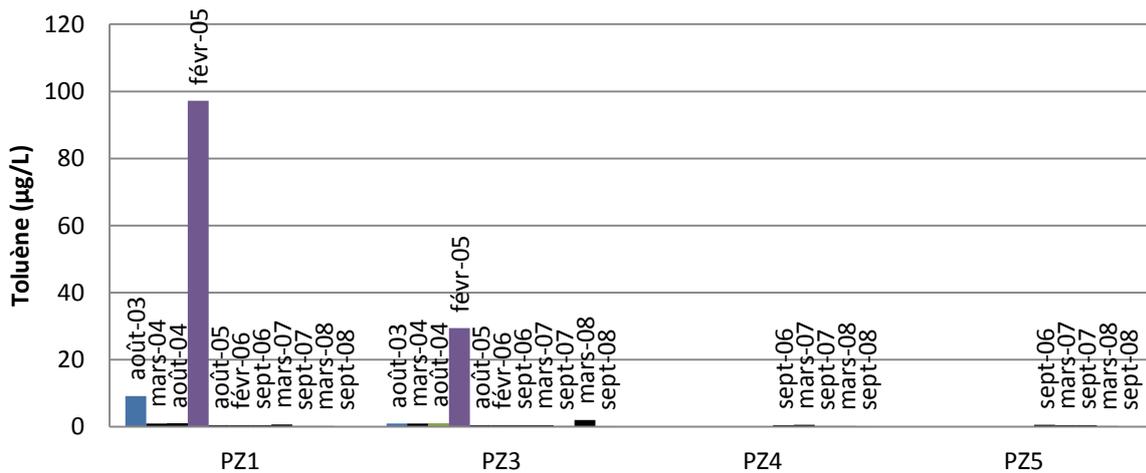
Benzène



Toluène



Toluène



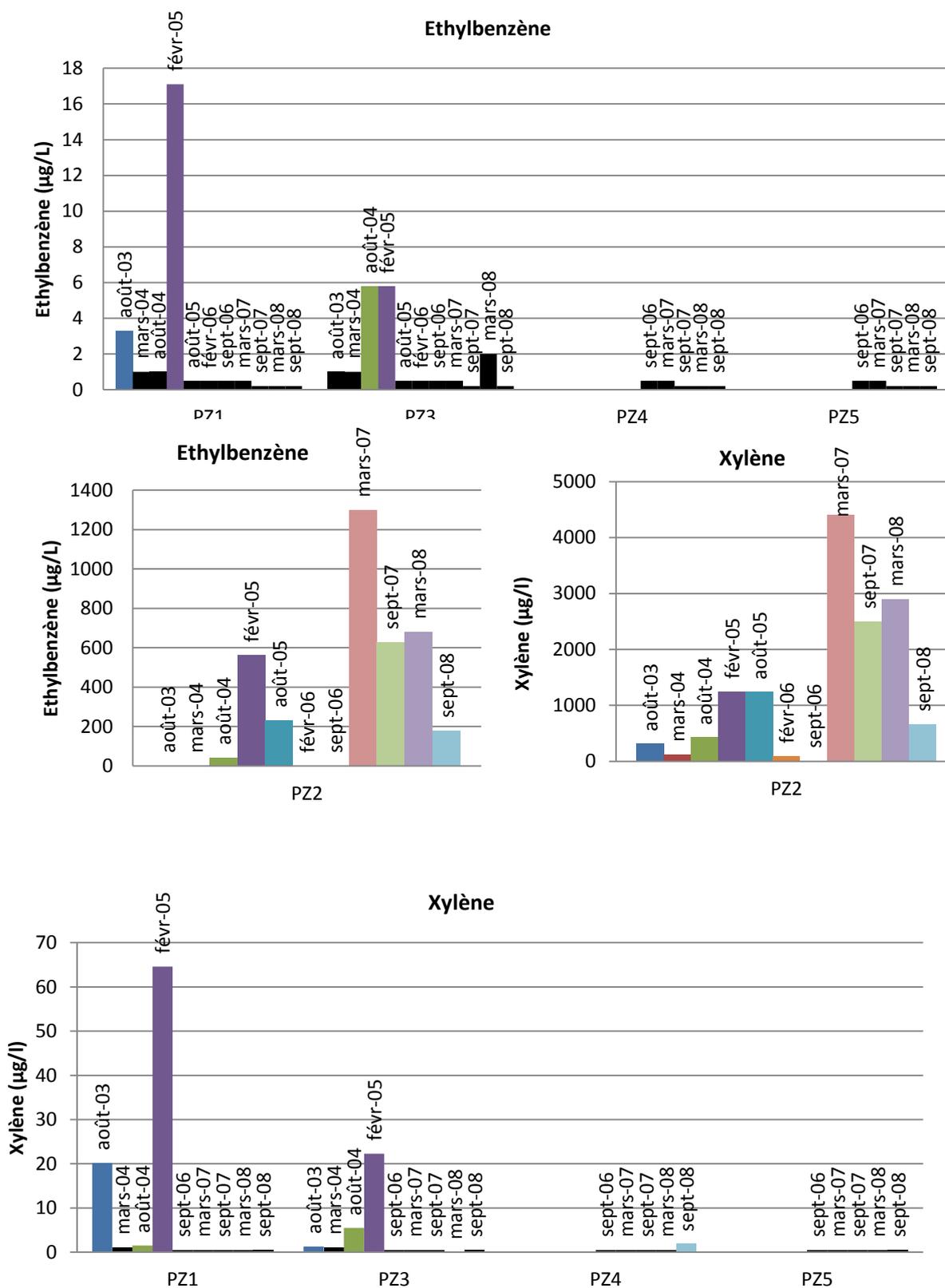


Figure 12 : Evolution des concentrations en BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) (2003-2008), les concentrations inférieures à la LQ sont représentées en noir

Les résultats d'analyses montrent que la zone la plus contaminée se situe au niveau de PZ2 avec une concentration en BTEX de l'ordre de 10 mg/L.

L'examen des concentrations en BTEX quantifiées par le passé en différents points du site montre : une augmentation des concentrations sur l'ensemble des piézomètres (Pz1, Pz2, Pz3) en 2004-2005, puis en 2007-2008 en Pz2. En septembre 2006, seul Pz2 présentait des concentrations en toluène supérieures aux limites de quantifications (LQ). Les concentrations en BTEX relevées en mars 2008 sont du même ordre de grandeur (environ 11 mg/L) que celles rencontrées début 2005.

Enfin, il est à noter que la concentration en BTEX est plus ou moins corrélée au niveau piézométrique. La Figure 13 présente, pour le piézomètre Pz2, la variation des concentrations en BTEX et du niveau piézométrique. Ceci semble traduire une pollution dans la zone de battement de la nappe qui conduit à une remobilisation des BTEX en période de hautes eaux. En revanche, les hydrocarbures totaux (Figure 10 et Figure 11) ne suivent pas cette logique, les valeurs les plus fortes étant systématiquement enregistrées au niveau de Pz2 en période de basse eaux (sauf en 2006).

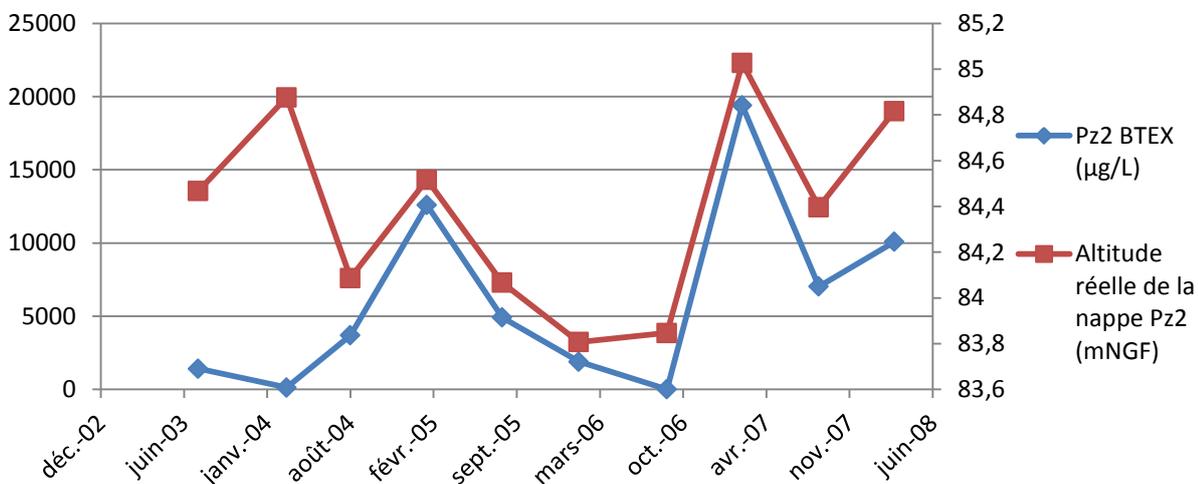


Figure 13 : Variations des concentrations en BTEX et du niveau piézométrique (Pz2)

2.1.3 Contexte géologique, hydrologique et hydrogéologique

2.1.3.1 Contexte géographique

La station-service étudiée est située sur un plateau surplombant de 40 mètres la vallée de la rivière Y, qui coule à 1500 mètres au sud et à l'est de la station-service. Le site se trouve à une altitude comprise entre 87 et 88 m NGF.

A l'ouest du site, se trouve une zone commerciale dont le magasin le plus proche se trouve à plus de 100 mètres. A l'est, est implantée une autre station-service. Aucune habitation n'est recensée à proximité de la station-service dans un rayon de 700 m.

2.1.3.2 Contexte hydrologique

Au sud du site, la rivière Y s'écoule de l'ouest vers l'est à 1,8 km, avant de former un méandre qui amène son cours à suivre une direction du sud vers le nord à 1,8 km à l'est du site en direction de la rivière Z. La rivière Z quant à elle s'écoule à 3 km à l'est du site, du sud vers le nord.

2.1.3.3 Contexte hydrographique

Les données météorologiques utilisées sont issues de la station météo-France située sur une commune située à près de 15 km au sud-ouest du site.

La valeur de la recharge a été déterminée par calcul de la différence entre précipitation et l'évapotranspiration sur la période 1976-2006. La pluie efficace moyenne a été évaluée à 251 mm/an. La distribution mensuelle de la recharge et de la pluviométrie est illustrée sur la Figure 14.

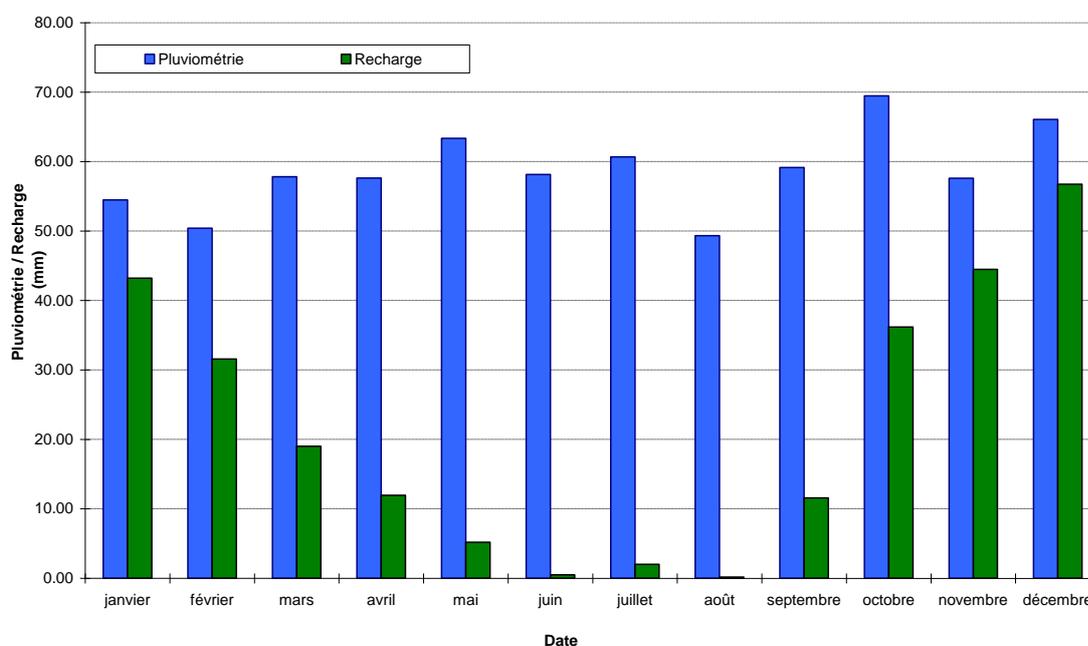


Figure 14 : Données météorologiques (pluviométrie et recharge) à proximité du site 3

Les Limons des plateaux en surface peuvent se comporter comme une surface imperméable notamment en hiver (Mégny, 1979). Lors d'hiver très pluvieux, les limons sont imbibés à la fois par la remontée de la nappe de Brie et par les infiltrations et sont rapidement gorgés d'eau. En période sèche, la dessiccation des limons entraîne la formation de fentes et ainsi les précipitations sont facilement absorbées. Mégny (1979) reporte des écoulements à la surface des Limons de 0,1 à 15 % en période estivale et de 15 à 90 % en semestre hivernal. Par conséquent la recharge de la nappe à l'aplomb du site est variable en fonction de la saison hydrologique.

2.1.3.4 Contexte géologique

D'après les cartes géologiques régionale et de la BSS, les terrains susceptibles d'être présents au droit de la station-service sont les suivants (de la surface vers la profondeur) :

- les limons des plateaux, qui renferment de nombreux débris de meulière. Leur épaisseur est inférieure à 3 mètres ;
- les calcaires et argiles à meulières de Brie (Sannoisien), sur une épaisseur moyenne de 10 à 15 m. Le calcaire de Brie est jaunâtre, vacuolaire ou compact, granuleux ou bréchiq, avec des veines de calcite recristallisée. Au voisinage de la surface, il fait place à une argile ferrugineuse à meulière caverneuse ou compacte, parfois épaisse de plusieurs mètres ;
- l'argile verte de Romainville (Sannoisien) d'une épaisseur de 3 à 5 m. Il s'agit d'une argile verte à minces intercalations de calcaire gris vert ;
- les formations hétérogènes de l'Eocène supérieur, moyen et inférieur, comprenant successivement :

- les marnes blanches de Pantin (2 à 3 m), les marnes bleues d'Argenteuil (9 à 12 m) et les calcaires de Champigny (15 à 30 m) ;
- les sables de Monceau et marnes infragypseuses ;
- les calcaires de Saint-Ouen (10 à 20 m) ;
- les sables de Beauchamp (1 à 3 m) ;
- les calcaires marneux du Lutétien (10 à 20 m) ; et
- les sables et argiles de l'Yprésien (18 à 25 m).

Les sondages réalisés ont permis de préciser ce contexte. Entre 1 et 1,50 m de remblais sablo-graveleux recouvrent des limons plus ou moins argileux assortie de passe sableuse d'une épaisseur allant de 4 à 5 m. Ces formations surmontent des marnes argileuses entrecoupé de calcaire marneux ou d'argiles compactes (calcaires et argiles à meulière de Brie (Sannoisien)).

2.1.3.5 Contexte hydrogéologique

- Caractéristiques géologiques de l'aquifère

D'après l'étude hydrogéologique réalisée en janvier 2003 (ATE-Geoclean Rapport n°P203004.0), les principaux aquifères sont représentés par les formations suivantes :

- les alluvions de fond de vallées regroupant pour le secteur d'étude, les alluvions de la rivière Z et de la rivière Y. La partie inférieure de ces alluvions, graveleuse ou sableuse, contient une nappe d'eau en communication avec celle des terrains qui constituent le substratum,
- les formations du Stampien qui contiennent une nappe libre. Au droit du site, l'aquifère est réduit à la formation de Brie (Sannoisien). La formation de l'argile verte de Romainville représente un niveau imperméable qui marque le mur de cet aquifère. Etant donné la faible épaisseur de cette formation au droit de la station-service, l'épaisseur de cette nappe semble réduite à quelques mètres,
- les calcaires de Champigny et de Saint Ouen, les sables de Beauchamp, les marno-calcaires du Lutétien et les niveaux sableux de l'Yprésien représentent un deuxième système aquifère contenant une nappe généralement captive.

Localement, le toit de la nappe des calcaires de Brie se situe entre 3 et 5 mètres sous la surface du terrain et est rencontré jusqu'à environ 10 m de profondeur.

D'après la carte géologique, la nappe des calcaires de Champigny, contenue dans les autres formations éocènes aquifères, est présente au droit du site à environ 46 m de profondeur. Cette nappe est également drainée par la rivière Y et la rivière Z, elle est protégée par la formation imperméable de l'argile verte de Romainville.

A l'aplomb du site, les limons des plateaux constituent avec la formation de Brie, un même ensemble aquifère (Mégny, 1979). La nappe de Brie est bien alimentée et son niveau piézométrique monte dans les limons.

La Figure 15, présente le contexte hydrogéologique rencontré au niveau du site 3. La rivière Y est en communication hydraulique avec la nappe des calcaires de Champigny.

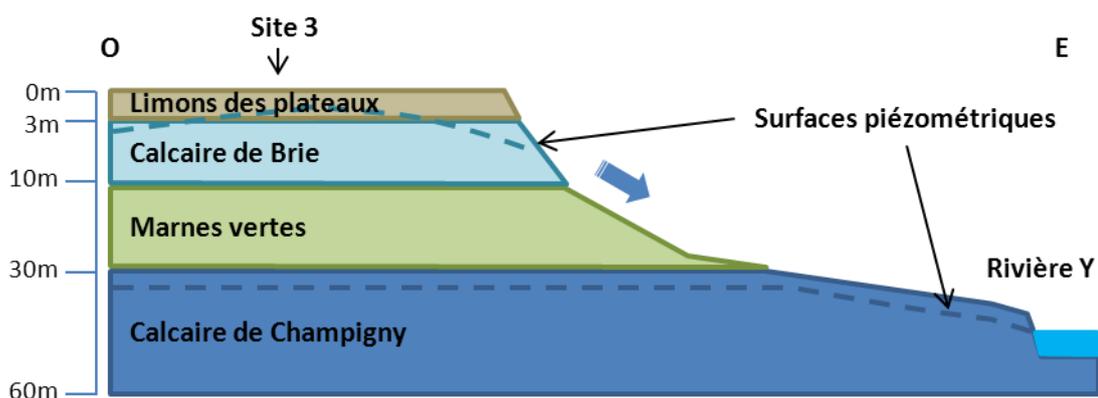


Figure 15 : Profil définissant le contexte hydrogéologique du bassin de la rivière Y au niveau du site

La nappe des calcaires de Brie est fortement sollicitée par la topographie générale et par le plongement structural vers la rivière Y. Cela se traduit dans la carte piézométrique par une dissymétrie prononcée dans l'écoulement.

Il est également important de noter qu'à l'est du site, l'eau s'écoule vers la rivière Y, c'est-à-dire vers l'Est. Les différences de sens d'écoulement entre les deux sites semblent donc démontrer l'existence d'un partage des eaux entre le site 3 et le site situé à l'est. La notice de la carte géologique du secteur montre l'existence d'un dôme piézométrique au niveau du site pouvant expliquer les sens d'écoulement observés.

- **Dynamique de la nappe**

La carte piézométrique définissant le sens d'écoulement de la nappe est présentée sur la Figure 16 (URS, octobre 2007). La nappe a un gradient hydraulique moyen (1%) et son sens d'écoulement est globalement orienté Nord-Nord-Ouest.

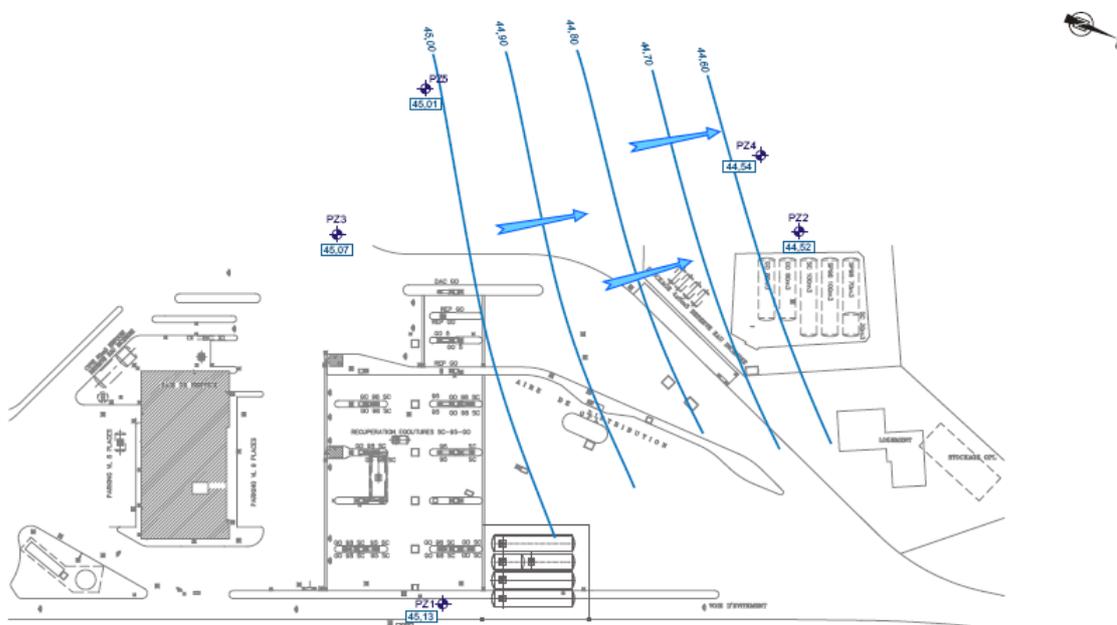


Figure 16 : Carte piézométrique (URS, octobre 2007)

Depuis août 2003, le suivi semestriel des eaux souterraines a permis de tracer l'évolution du niveau statique de la nappe au droit du site. La Figure 17 retrace l'évolution des niveaux dans les piézomètres.

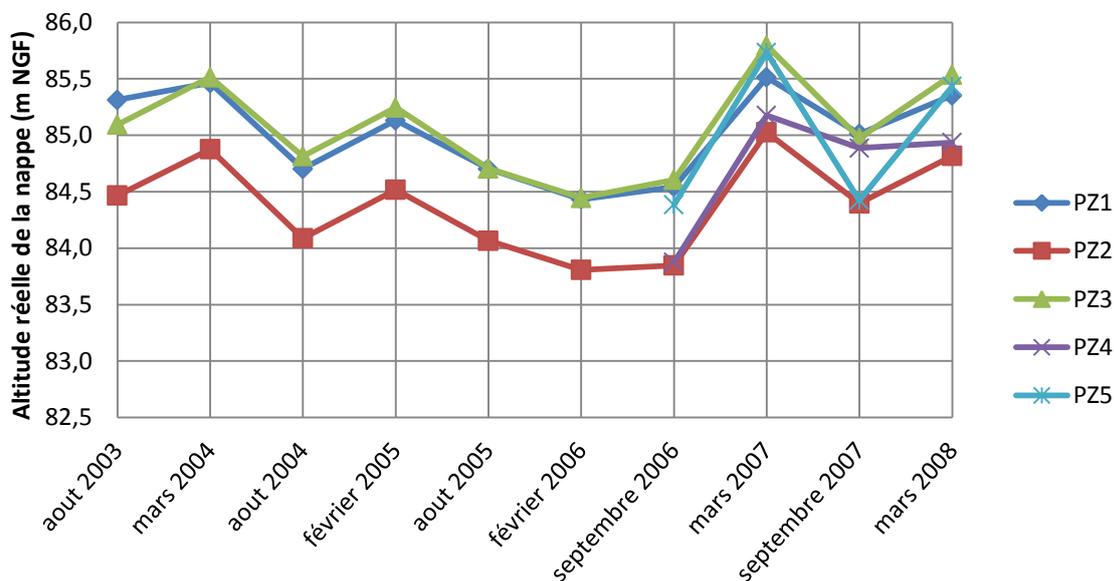


Figure 17 : Evolution des niveaux piézométriques (2003-2008)

Pendant cette période le niveau piézométrique a légèrement diminué (en lien avec les plus faibles pluviométries sur la période 2003 à 2006) avant de revenir à son niveau initial. On retrouve généralement l'alternance basse eaux, à l'automne, et hautes eaux, au printemps. La différence de hauteur d'eau annuelle, sur l'ensemble des piézomètres du site est d'environ 90 cm, la variation maximale observée sur le site sur la période 2003-2008 est de 2 m.

Il est par ailleurs vraisemblable qu'une inversion entre les niveaux piézométriques mesurés en Pz4 et Pz5, ait été effectuée lors de la campagne du 18/09/2007, aucune observation ne permettant de justifier le changement de gradient à cette période.

La correction de cette inversion permet de constater une évolution du sens d'écoulement de la nappe, au droit du site, entre basses eaux et hautes eaux en 2007 et 2008. Les différents sens d'écoulement déterminés pour les campagnes de mars 2007, septembre 2007, mars 2008, octobre 2008 sont présentés en Figure 18.

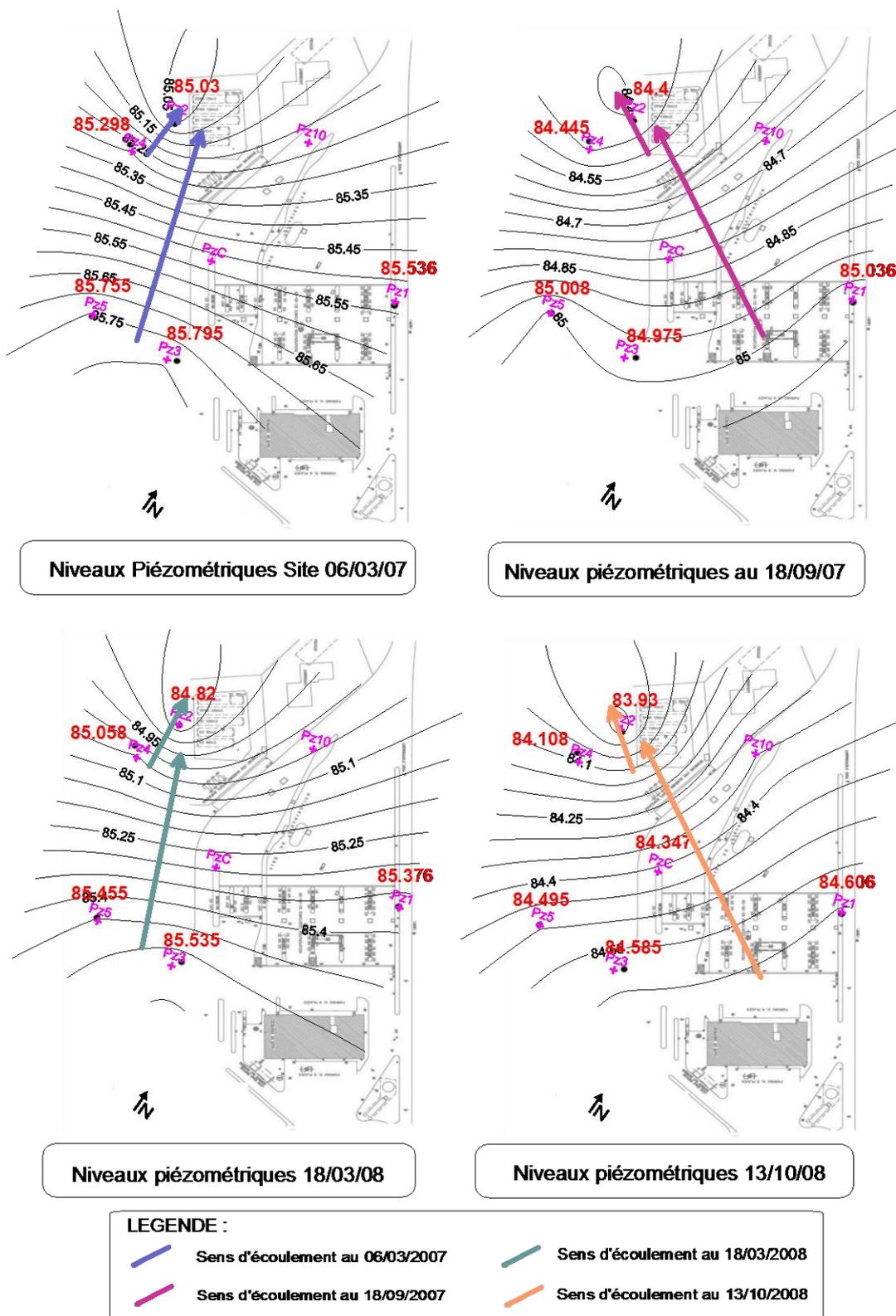


Figure 18 : Evolution du sens d'écoulement hautes eaux – basses eaux (2007 et 2008)

Deux tendances ont ainsi pu être mises en évidence en fonction de la saison :

- Au printemps (hautes eaux), la nappe s'écoule dans deux directions orientées nord / nord-ouest. La première direction qui s'applique à l'ensemble du site est inclinée d'environ -18° par rapport au nord. La seconde, au droit de Pz2, est orientée plein nord.
- En automne (basses eaux), une seule direction est observée, elle est orientée nord-ouest et forme un angle d'environ -60° par rapport au nord.

L'interprétation géostatistique permettant de tracer les isopièzes de la Figure 18 est à considérer prudemment. En effet, elle a été faite avec les seules données du site. En particulier, le pourtour qui apparaît autour de Pz2 est à considérer avec prudence car aucun relevé piézométrique n'existe en aval et/ou latéralement. L'existence de tels relevés pourrait modifier sensiblement la courbure observée.

2.2 Etude de vulnérabilité du milieu

L'étude de vulnérabilité des milieux vise à identifier les possibilités de transfert des pollutions et les usages réels des milieux concernés.

2.2.1 Voies de transfert au droit du site

Au droit de la station-service, les terrains limoneux et sableux ne constituent pas un écran susceptible de limiter ou d'arrêter la migration verticale des hydrocarbures depuis la surface de la station vers la profondeur et notamment vers la nappe présente à environ 3 m de profondeur.

Cette nappe, présente au droit du site est en relation hydraulique avec la nappe alluviale de fond de vallée et constitue donc un vecteur potentiel d'une éventuelle contamination par des hydrocarbures vers l'aval et plus particulièrement vers les cours d'eau situés dans la zone d'étude.

Les polluants étudiés étant des composés organiques volatils, la zone non saturée, d'une épaisseur d'environ 3 m, constitue une voie de transfert des polluants sous forme gazeuse.

2.2.2 Cibles potentielles

2.2.2.1 Usage des eaux souterraines

D'après les informations recueillies sur la base de données de la BSS, 6 captages AEP, 11 captages AEI, 3 captages AEA, 2 puits individuels et un puits utilisé pour la géothermie ont été recensés dans un rayon de 5km autour du site. Ils sont répertoriés dans le Tableau 4.

Type de captage	Libellé de l'ouvrage	Distance et localisation / site	Ressource sollicitée	Position hydraulique / site	Vulnérabilité supposée
AEP	X1	2,5 km au nord	Albien	Aquifère profond sans relation hydraulique	Non
AEP	X2	3,5 km au sud-est	Alluvion	Amont	Non
AEP	X3	4 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEP	X4	4 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEP	X5	4 km au sud-est	Eocène	Aquifère profond sans relation hydraulique	Non
AEP	X6	3.2 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEI	x7	2,2 km au nord-est	Eocène	Aval	Non
AEI	x8	3,6 km au nord-est	Eocène	Aval	Non
AEI	x9	3,7 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEI	x10	3,7 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEI	x11	3,8 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEI	x12	3,9 km au nord-est	Eocène	Aval	Non
AEI	x13	2,2 km au nord-ouest	Oligocène	Aval	Non
AEI	x14	2,2 km au nord-ouest	Oligocène	Aval	Non
AEI	x15	2,2 km au nord-ouest	Oligocène	Aval	Non
AEI	x16	2,9 km au sud-est	Eocène	Amont	Non
AEA	x17	2,5 km au nord-ouest	Eocène	Aval	Non
AEA	x18	3 km au sud-est	Alluvion	Amont	Non
AEA	x19	2,8 km au sud-est	Alluvion	Amont	Non
Géothermie	x20	4,8 km au nord-ouest	Jurassique	Aval	Non
Puits individuel	X21	3,2 km au sud-est	Oligocène	Amont	Non
Puits individuel	X22	3,6 km au nord-ouest	Oligocène	Aval	Non
Puits individuel	X23	2,6 km au nord	Eocène	Aval	Non

Tableau 4 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux souterraines dans un rayon de 5 km autour du site

Les captages AEP recensés dans la zone d'étude sont considérés comme non vulnérables du fait de leur position hydraulique par rapport au site (amont ou indépendante). De plus, la majorité des captages exploitent l'Eocène et l'Albien, ressources protégées notamment par l'argile verte de Romainville.

Trois captages AEI et un puits individuel sont situés en position hydraulique aval par rapport au site. Compte tenu de leurs distances par rapport au site (plus de 2 km), ces captages sont considérés comme non vulnérables vis-à-vis d'une pollution issue de la station-service.

2.2.2.2 Usage des eaux superficielles

Des captages AEP et AEI sont recensés sur la rivière Z. Ils sont répertoriés sur le Tableau 5.

Type de captage	Libellé de l'ouvrage	Distance et localisation / site	Ressource sollicitée	Position hydraulique / site	Vulnérabilité supposée
AEP	X7	3.2 km au sud-est	Rivière Z	Amont	Non
AEP	X8	3 km au sud-est	Rivière Z	Amont	Non
AEI	X11	3,8 km au sud-est	Rivière Z	Amont	Non

Tableau 5 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux superficielles dans un rayon de 5 km autour du site

Les captages AEP et AEI recensés dans la zone d'étude sont considérés comme non vulnérables du fait de leur position hydraulique par rapport au site (amont).

Des usages de l'eau pour l'agriculture et la creviculture sont recensés sur la rivière Y et des activités de loisirs nautiques et de pêches sont recensées sur la rivière Y et sur la rivière Z à l'est et au nord-est du site. Néanmoins, vu l'importance de leurs débits et compte tenu de leur distance par rapport au site (1,5 et 3 km), les rivières Y et Z ne sont pas considérées comme vulnérables vis-à-vis d'une pollution issue de la station-service.

2.2.2.3 Occupation des sols

A l'aval hydraulique, se trouve une zone commerciale à environ 250 m du site. Les cibles potentielles sont les travailleurs qui peuvent être impactés par un éventuel panache gazeux en BTEX.

2.3 Schéma conceptuel

Un état des lieux du milieu, réalisé à partir des données historiques relatives au panache de pollution, au contexte géologique et hydrogéologique du site et à l'étude de vulnérabilité a permis d'établir le schéma conceptuel présenté .

L'élaboration du schéma conceptuel a permis de préciser les relations entre les sources de pollution constatée sur le site 3, les voies de transfert qui déterminent l'étendue de la pollution et les enjeux à protéger qui existent dans son environnement.

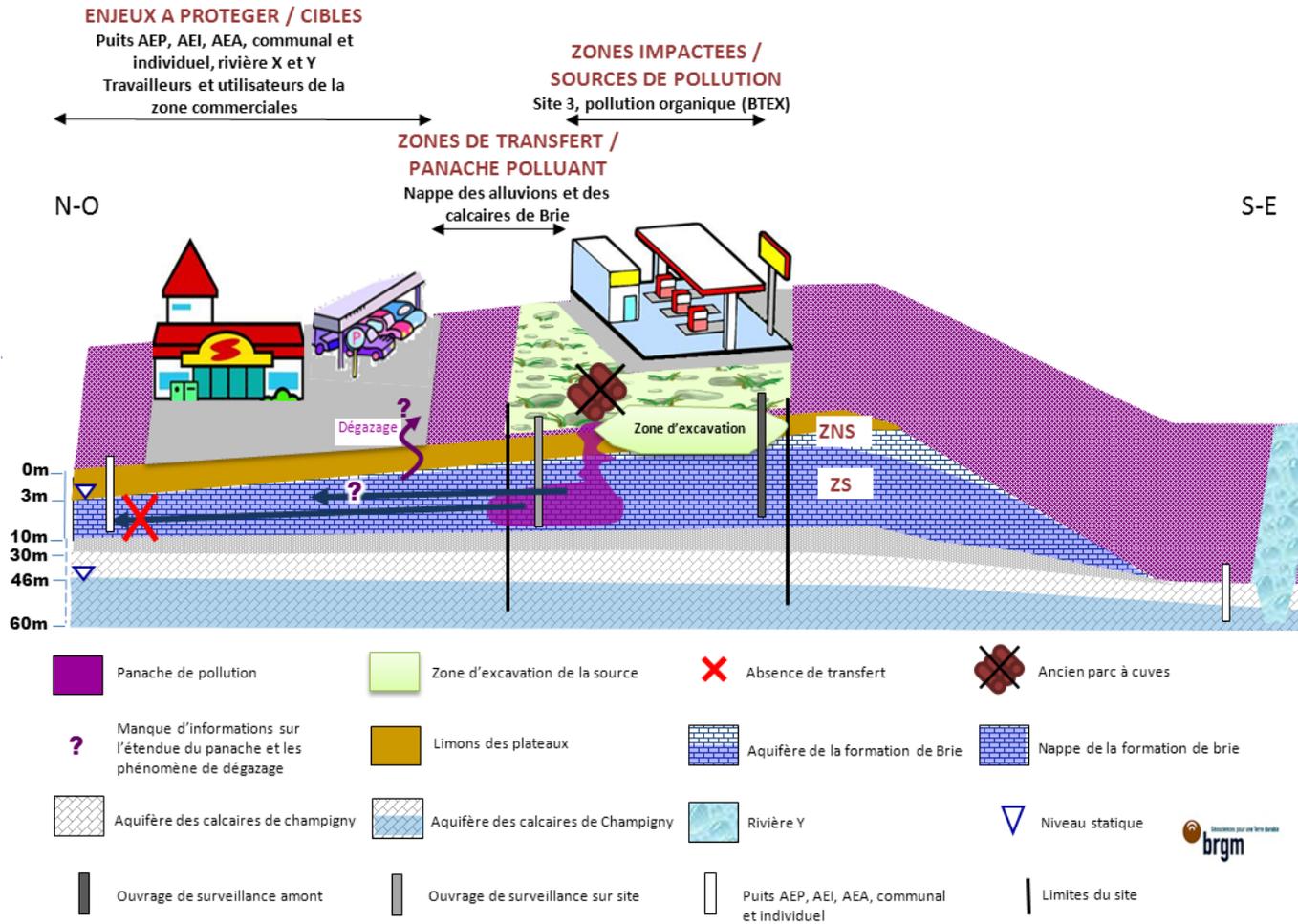


Figure 19 : schéma conceptuel

Le schéma conceptuel effectué à partir de l'étude historique et documentaire met en avant le manque d'information relatif à l'étendue du panache de composé dissous en BTEX et les éventuels transferts gazeux susceptible de se produire au niveau.

3. Première étude de la faisabilité de l'AN

Afin d'évaluer la faisabilité de l'AN sur le site étudié, il convient d'utiliser les données acquises pour l'élaboration du schéma conceptuel, i.e. l'étude de vulnérabilité et l'étude historique, et de réaliser un bilan des accepteurs et donneurs d'électrons (AE/DE). A l'issue de cette phase d'étude de faisabilité, l'option de gestion du site par atténuation naturelle sera soit abandonnée soit poursuivie avec la possibilité de mener des investigations complémentaires pour entre autre quantifier les phénomènes d'atténuation naturelle occurrents sur le site étudié.

3.1 Maitrise de la source et vulnérabilité des milieux

La gestion des sources de pollution a été réalisée sur le site 3 au cours des travaux de modernisation de la station en 1997. Les travaux ont consisté à l'excavation et au traitement in-situ des terres présentant des teneurs en HCT comprises entre 2010 et 5300 mg/kg.

Pour des raisons techniques, l'excavation n'a pas pu être réalisée au-delà de 4 m de profondeur. Il est possible que suite aux travaux de dépollution, il reste des terrains imprégnés par des hydrocarbures

Les études de sols réalisés en 2003 et en 2006 mettent en évidence la présence de tâches de pollution en hydrocarbures totaux et en BTEX en divers endroits de la station. Une source résiduelle est a priori encore active.

3.2 Bilan des AE/DE

La dégradation de la matière organique (notamment des hydrocarbures) résulte d'un changement de l'état d'oxydoréduction du carbone. Dans l'eau, les réactions d'oxydoréductions sont lentes et sont catalysés par des bactéries et des micro-organismes. Ces derniers utilisent la matière organique pour leur respiration en consommant de l'oxygène ou d'autres oxydant (accepteur d'e-). Les bactéries utilisent les accepteurs d'électrons suivant leur disponibilité en suivant une progression thermodynamique présentée sur la Figure 20.

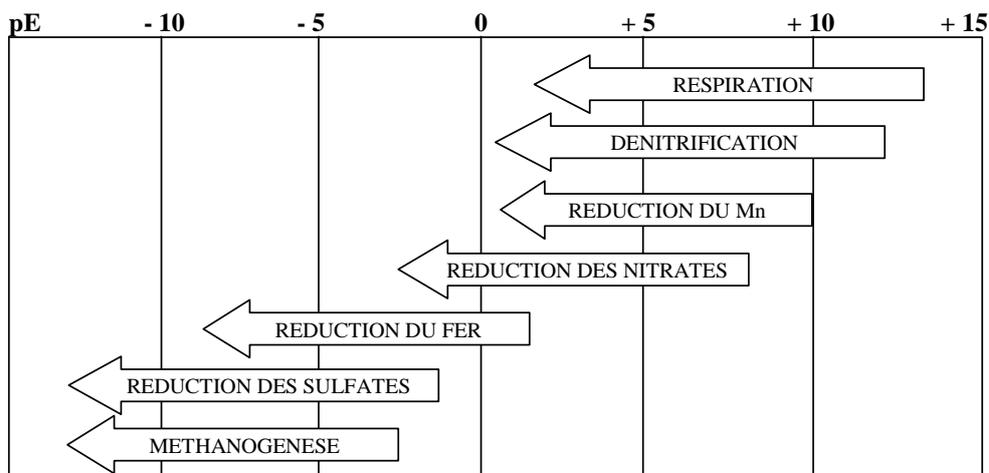
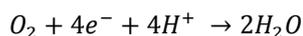


Figure 20 : Potentiel redox spécifique aux différents processus de réduction des accepteurs d'électrons (Wiedemeier, 1999)

Un bilan des accepteurs et donneurs d'électrons présents dans le panache de pollution a été réalisé sur le site 3, en octobre 2008, afin de mettre en évidence la présence de processus de biodégradation.

3.2.1 Oxygène

L'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus puissant présent dans les eaux naturelles, la réaction de réduction associée est :



La teneur en oxygène en solution dans les eaux souterraines dépend de la température et de la teneur en matière biodégradable dans les sols et l'aquifère. Comme pour l'ensemble des gaz, la concentration en solution diminue avec l'augmentation de la température. En présence de matière organique, l'oxygène sera consommé en premier et va donc rapidement disparaître.

Pour des valeurs en oxygène dissous dans les eaux de l'ordre de 6 à 8 mg/L, ce qui correspond à 0,19 à 0,25 mmol/L soit 0,76 à 1 mmol/L d'électrons, l'oxydation du benzène par réduction de l'oxygène permet de dégrader de 1,9 à 2,6 mg/L de carbone organique.

Une eau est considérée comme anoxique lorsque les teneurs en oxygène dissous sont inférieures à 0,1 mg/L. Sur le site, le piézomètre Pz2, révélé comme étant le plus pollué au cours de l'analyse historique, présente des teneurs en oxygène dissous faibles par rapport à Pz5. La contamination importante en composé organique présente au niveau de Pz2 a entraîné une consommation rapide de l'oxygène.

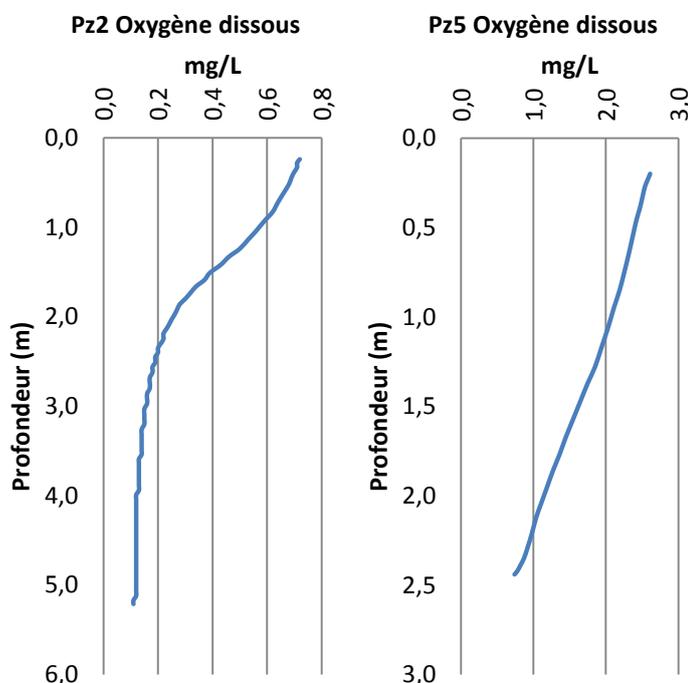
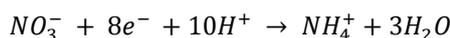
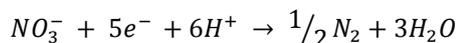


Figure 21 : Evolution de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur dans Pz2 et Pz5

3.2.2 Nitrates

Les nitrates sont réduits, en présence de produits organiques, sous forme d'azote gazeux, de nitrites puis d'ammonium lors des réactions suivantes :



Cette réaction est en quasi-totalité effectuées par des bactéries lorsque le pH est proche de la neutralité (Atteia, 2011). Pour des teneurs dans les eaux d'infiltration de 25 à 50 mg/L de nitrates, qui correspondent à 0,4 à 0,8 mmol/L soit 2 à 4 mmol d'e-, l'oxydation du benzène par réduction des nitrates en azote gazeux peut ainsi conduire à la dégradation de 5,2 à 10,5 mg/L de benzène.

Les teneurs en nitrates sur le site 3, présentées Tableau 6, ont été déterminées par chromatographie ionique.

	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZ5
Nitrates (mg/L)	2	1	100	3	36

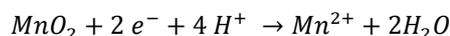
Tableau 6 : Teneurs en nitrates (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5

Les nitrates proviennent essentiellement de l'extérieur du site (usages agricoles ou pollution urbaine). Les piézomètres dont la position hydraulique est latérale par rapport au site (Pz3 et Pz5) présentent des teneurs en nitrates respectives de 100 et 36 mg/L.

Les teneurs en nitrates sont très faibles en Pz1, Pz2 et Pz4, ils ont dû être consommés au niveau de ces trois puits. Cela met en évidence que les nitrates sont consommés en tant qu'accepteurs d'électrons durant la biodégradation des hydrocarbures sur le site.

3.2.3 Manganèse

Le manganèse peut être présent dans les sols sous forme solide (manganèse IV). Bien que les substrats solides soient plus difficiles à utiliser par les micro-organismes que les substances dissoutes, il existe de nombreux groupe de bactéries capable d'effectuer une réduction du manganèse IV en manganèse II selon la réaction suivante :



La dégradation de 1 mg de benzène nécessite 16,7 mg de MnO2 et entraîne la production de 10,5 mg de Mn2+.

Dans les eaux, il est possible de doser la production de manganèse II. Lors de la campagne d'octobre 2008, le manganèse dans les eaux n'a pas été dosé.

3.2.4 Fer

Le fer est présent dans la quasi-totalité des sols sous forme solide (fer III). Bien que les substrats solides soient plus difficiles à utiliser par les micro-organismes que les substances dissoutes, il existe de nombreux groupe de bactéries capable d'effectuer une réduction du fer III en fer II selon la réaction suivante :



La dégradation de 1 mg de benzène nécessite 41,1 mg de $Fe(OH)_3$ et entraîne la production de 21,5 mg de Fe^{2+} .

Dans les eaux, il est possible de doser la production de fer II. L'analyse du fer (II) a été effectuée sur site par colorimétrie, les résultats sont présentés Tableau 7.

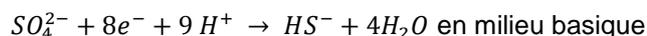
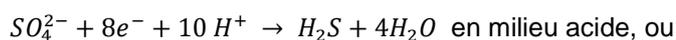
	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZ5	PZC
(Fe II) mg/L	<1	40.5	<1	2.5	<1	2.2

Tableau 7 : Teneurs en fer II (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5

La production de fer II est apparente sur le piézomètre Pz2. Le fer III semble être utilisé par les bactéries pour la biodégradation des hydrocarbures présents au niveau du piézomètre Pz2.

3.2.5 Sulfates

Dans les eaux souterraines, les sulfates peuvent être réduits par des bactéries sulfatoréductrices selon les réactions suivantes :



Pour des teneurs dans les eaux de 100 mg/L de sulfates, ce qui correspond à 1 mmol/L, soit 8 mmol d'e-, l'oxydation du benzène par réduction des sulfates en acide sulfurique peut ainsi conduire à la dégradation de 22 mg/L de benzène.

Les concentrations en sulfates sur le site 3 ont été déterminées par chromatographie ionique et sont présentées Tableau 8.

	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZ5
Sulfates (mg/L)	34	1	108	32	82

Tableau 8 : Teneurs en sulfates (mg/L) en Pz1, Pz2, Pz3, Pz4 et Pz5

Les piézomètres Pz3 et Pz5 présentent des teneurs en sulfates environ trois fois plus importantes qu'en Pz1 et Pz4. En comparaison, l'on peut noter une quasi-absence de sulfates en Pz2. Il est possible que les sulfates soient consommés en Pz2, en tant qu'accepteur d'électron, lors de la biodégradation de la pollution organique présente sur site notamment parce que tous les autres accepteurs d'électrons ont été consommés.

En conclusion, la campagne de terrain menée par le BRGM en octobre 2008, a permis de mettre en évidence des conditions biogéochimiques favorables à la biodégradation des hydrocarbures : dans les zones polluées (Pz2) on assiste à une consommation de l'oxygène, des nitrates et des sulfates ainsi qu'à une réduction du FeIII.

3.3 Bilan

Les données provenant des études historiques et documentaires, de l'étude de vulnérabilité des milieux et du bilan des accepteurs et donneurs d'électrons sont reportées dans la grille d'évaluation issue du protocole ATTENA (Saada et al. 2013) présentée dans le Tableau 9 dans l'objectif d'évaluer la faisabilité de la gestion du site par atténuation naturelle.

Critères	Facteurs techniques / Praticabilité et contraintes économiques	Faisabilité Elevée	Faisabilité Intermédiaire	Faisabilité Faible
Source de pollution des eaux souterraines	Source maîtrisée - source résiduelle encore active		X	
Définition du panache	Manque d'ouvrage à l'aval de Pz2	?		
Etat du panache	Stable		X	
Compatibilité du panache avec les usages		?		
Hétérogénéité et isotropie de l'aquifère	Hétérogène et anisotrope		X	
Persistance du polluant dans l'environnement	Pas aisément dégradé dans des conditions présentes sur le site (cas du benzène)		X	
Potentiel de pollution des produits dérivés	Pas toxique ou moins toxique que le parent	X		
Données de surveillance	Haut (Données de surveillance cohérentes et acquisition sur une durée de plus de 2 ans à une fréquence semestrielle)	X		
Conditions bio- géochimiques (sur la base du bilan des AE/DE)	Favorable pour les polluants considérés	X		
Surveillance dans la zone d'impact	Accès disponible	X		
Objectifs du propriétaire foncier	Intérêt à long terme	X		

Tableau 9 : Première étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 3

Au vue de l'étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 3, il apparait que des investigations complémentaires doivent être menées afin de lever certaines interrogations émises lors de l'élaboration du premier schéma conceptuel.

Les interrogations concernent principalement l'extension du panache de composés dissous, les phénomènes de transfert gazeux des polluants depuis la nappe et les éventuels risques sanitaires associés.

Les investigations complémentaires sont menées en parallèle des études de quantification de l'efficacité de l'atténuation naturelle et sont présentées dans le chapitre suivant.

4. Quantification des mécanismes d'AN

4.1 Quantification de la source

4.1.1 Investigations complémentaires

D'après les données historiques, Pz2 est le piézomètre le plus impacté, notamment en BTEX. La pollution est vraisemblablement issue d'une fuite d'essence, puisque le gazole ne contient pas de BTEX. Les investigations réalisées en 2003 et 2006 ont montré la présence de BTEX dans les sols au nord de l'ancien parc à cuves.

Des analyses de sols complémentaires ont été réalisées au niveau de la station-service en octobre 2010 et en mai 2012.

- Investigations d'octobre 2010

Six sondages de sols ont été réalisés en octobre 2010, leur implantation est présentée Figure 22.

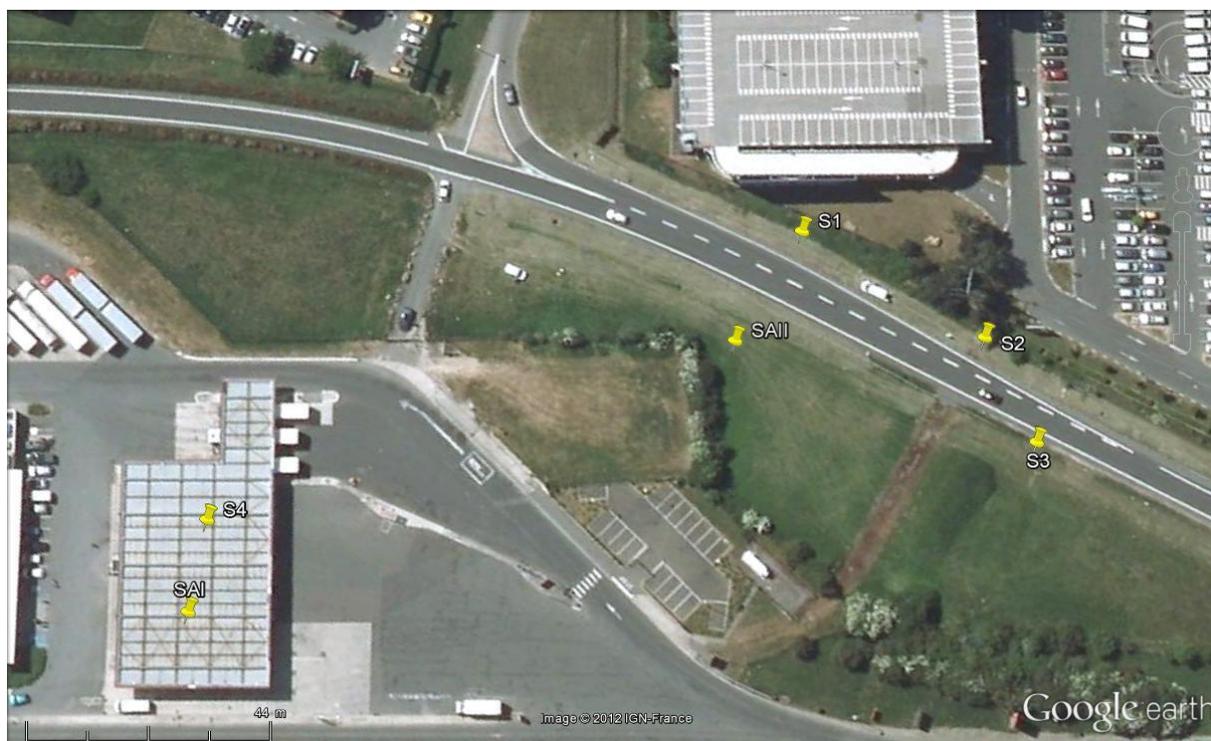


Figure 22 : Implantation des sondages de sols réalisés en octobre 2010

Les sondages ont été implantés en aval hydraulique de l'ancien parc à cuves (SAII, S1, S2 et S3) et au niveau des postes de distribution (S4 et SAI).

Les sondages S1, S2, S3, ont été réalisés dans l'objectif d'installer des piézomètres pour suivre l'extension du panache. Les sols ne sont pas impactés par les hydrocarbures. Les analyses montrent une pollution des sols par les BTEX au droit de SAII avec notamment (Figure 23) :

- La présence de benzène entre 3,2 et 3,6 m de profondeur ;
- La présence de toluène et d'éthylbenzène entre 2,1 et 3,6 m de profondeur ;
- La présence de xylène entre 1,6 et 3,6 m de profondeur.

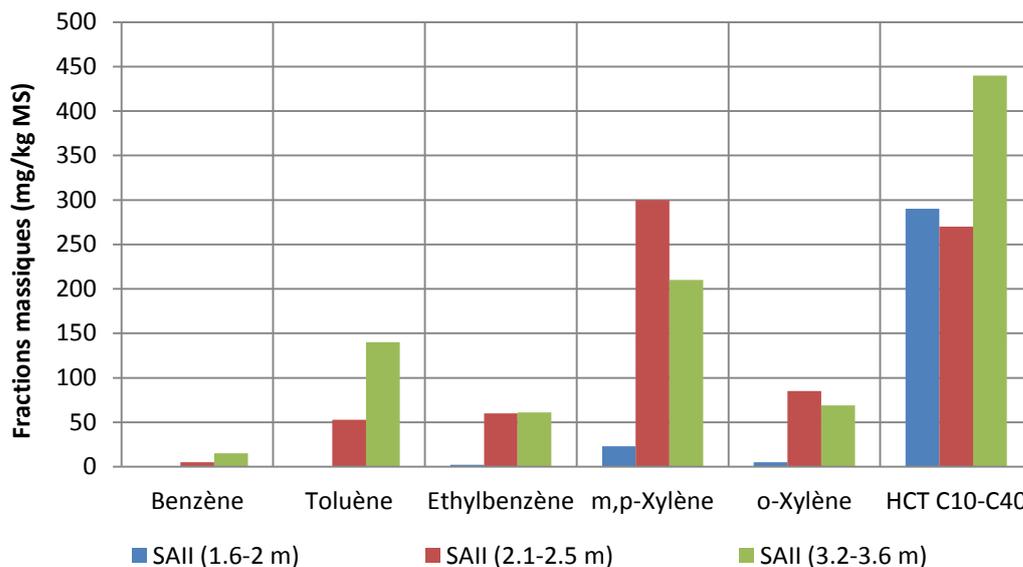


Figure 23 : Résultats des analyses de sols en SAI réalisées en octobre 2010

Les sondages S4 et SAI ne présente pas de pollution au BTEX mais sont impactés en HCT C10-C40. Les résultats sont présentés Figure 24.

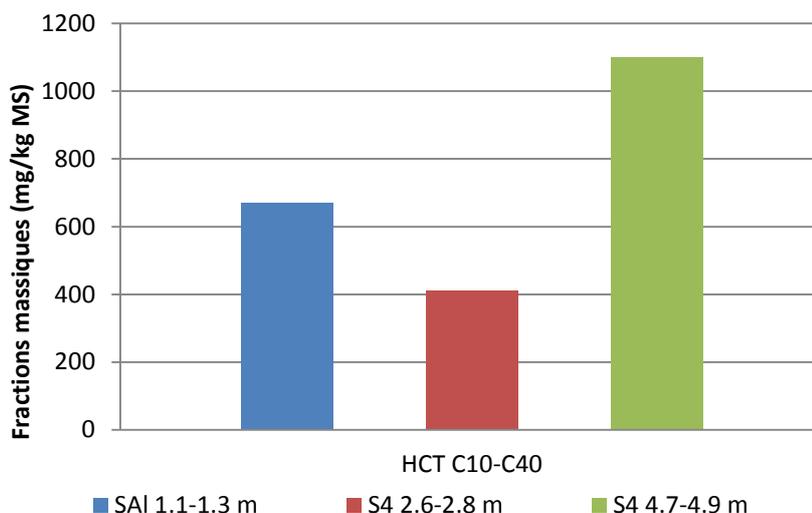


Figure 24 : Résultats des analyses de sols en S9 et SAI réalisées en octobre 2010

Les résultats d'analyses mettent en évidence une pollution en BTEX provenant de l'ancien parc à cuves démantelé depuis novembre 1997.

- **Investigations de mai 2012**

Huit sondages de sols ont été réalisés en carottage sonique sous gaine. La méthode permet d'éviter le remaniement des terrains et la perte de polluants par volatilisation. Un sondage a été réalisé à la pelle mécanique (S2). Les échantillons de sols ont été analysés selon le protocole Macaoh, qui préconise une extraction au méthanol sur site pour éviter la volatilisation des composés volatils tels que les BTEX. L'implantation de l'ensemble des sondages et les résultats d'analyses sont présentés Figure 25.

Les résultats montrent une pollution des sols par les BTEX au droit des sondages S9 et S12 et dans une moindre mesure au niveau de S11, à l'aval de l'ancien parc à cuves. Au droit des sondages S6, S7 et S8, une pollution aux hydrocarbures lourds (HCT C10-C40) est mise en évidence. En S8 également, les sols apparaissent impactés en benzène. Cependant les eaux situées au niveau de ce sondage en Pz20 (cf. annexe 3) présentent des teneurs faibles en benzène.

Des analyses concernant les additifs tels que l'ETBE et le MTBE ont été effectuées. Seuls les sols du sondage S8 entre 2 et 3,6 m de profondeur présente une pollution au MTBE et à l'ETBE (respectivement 2,46 et 0,25 mg/Kg).

L'ensemble des investigations a permis de mettre en évidence deux sources de pollution résiduelle distinctes :

- Parc à cuves : pollution des sols par les BTEX dont l'origine provient vraisemblablement d'une fuite des cuves de SP98 situées au nord de l'ancien parc à cuves.
- Postes de distribution : pollution des sols en hydrocarbures C10-C40 et en benzène à mettre en relation soit avec l'activité du site et les équipements à proximité du sondage soit comme source de pollution résiduelle suite à la pollution accidentelle de novembre 1997.

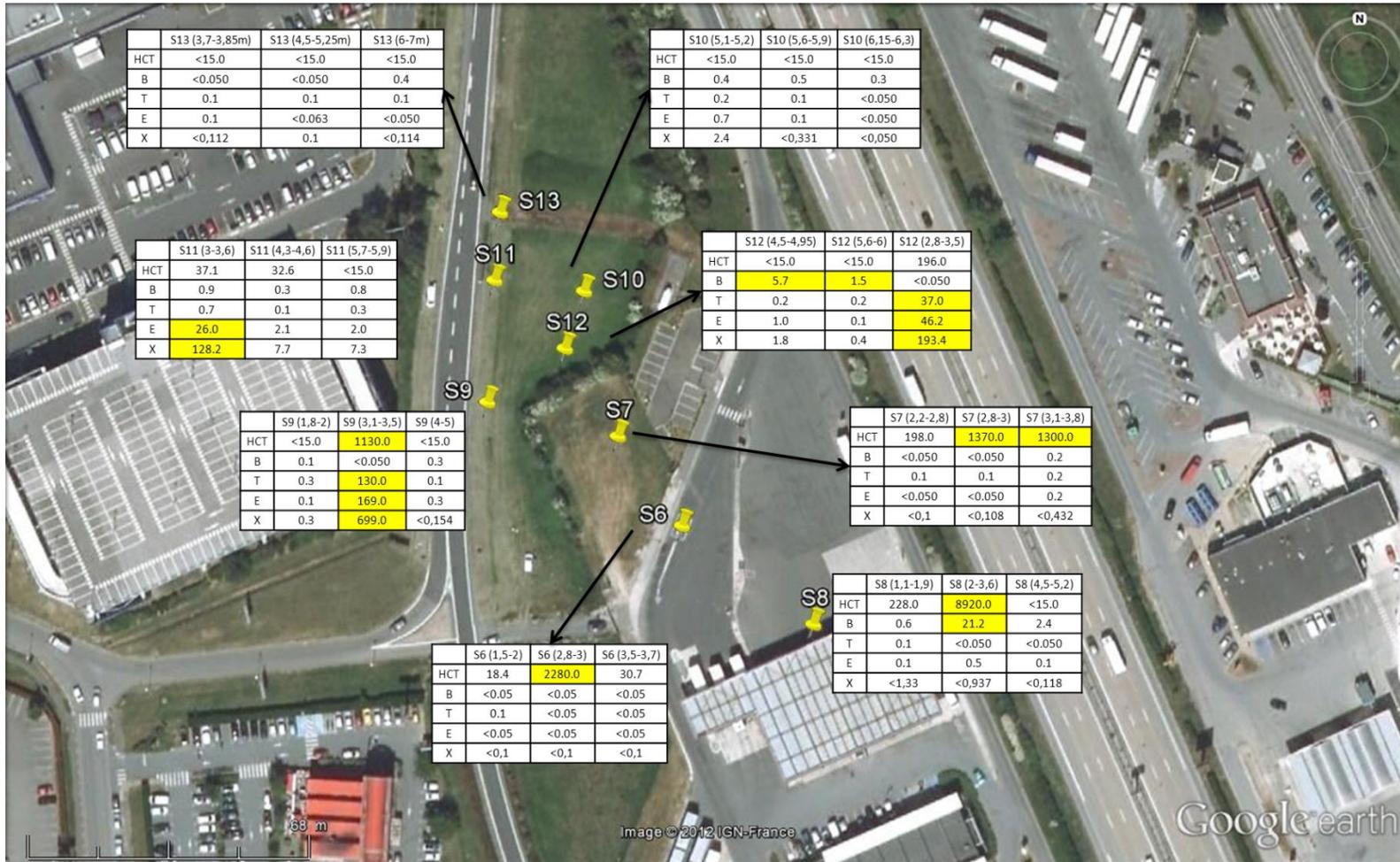


Figure 25 : Implantation des sondages de sols réalisés en mai 2012 et résultats d'analyses

4.1.2 Composition de la source

Les BTEX issus de l'essence sont davantage sensibles à l'atténuation naturelle que les hydrocarbures lourds issus du gazole (HCT C10-C40). En effet, Marchal et al. (2003) ont montré que l'essence présente un taux de biodégradabilité intrinsèque plus élevée que le gazole. Aussi les composés de l'essence, notamment les BTEX, sont plus solubles et plus volatils que les hydrocarbures lourds et présentent par conséquent un enjeu environnemental et sanitaire plus important. Dans le cadre du projet ATTENA, l'étude se portera sur la source de pollution résiduelle constatée au niveau de l'ancien parc à cuves.

Les sols au nord du parc à cuves et à l'aval de celui-ci présentent une pollution en xylène, en toluène, en éthylbenzène et en benzène. En 2007, 1,4 mg/L de MTBE sont enregistrés dans les eaux souterraines en Pz7. Ces produits sont retrouvés dans l'essence de type SP98, SP95.

D'après des données bibliographiques (Odermatt, 1993 ; API, 2004, Atteia, 2011), la composition en BTEX des essences est présentée Tableau 10.

Xi (%)	Sans plomb 1 (a)	Super sans plomb (a)	Sans plomb 2 (a)	Sans plomb 3 (b)	Sans plomb 4 (c)	Moyenne
Benzène	3.2	4.4	1.5	1.94	1.8	2.6
Toluène	4.8	6	5.9	4.73	7.9	5.9
Ethylbenzène	1.4	1.4	1.3	2	1.8	1.6
Xylènes	6.6	7.4	5.9	9.65	7.5	7.4

Tableau 10 : Composition en BTEX des essences selon (a) Odermatt (1993), (b) API Interactive LNAPL Guide (2004) et (c) Atteia (2011)

A partir des concentrations en BTEX dans la nappe et de la loi de Raoult il est possible de déterminer les fractions massiques en BTEX de l'essence après sa migration dans l'aquifère. La composition en BTEX de l'essence calculée à partir des échantillons d'eaux est présentée Tableau 11.

	Solubilité (mg/L)	C (Pz2-P4) (µg/L)	Xi (%)
Benzène	1750	11100	0.63
Toluène	515	5030	0.98
Ethylbenzène	180	963	0.54
Xylènes	172	3483	2.03

Tableau 11 : Fractions massiques de BTEX dans l'essence calculés à partir des concentrations en BTEX au niveau des piézomètres Pz2 (pour le toluène et les xylènes) et P4 (pour le benzène et l'éthylbenzène)

4.1.3 Quantité de phase organique et adsorbée dans les sols et distribution spatiale de la zone source

L'essence est une phase de type LNAPL (light non aqueous phase liquid). Les LNAPL sont légers et vont donc s'accumuler à la surface de la nappe, au sein de la frange capillaire. Les données historiques ainsi que les investigations menées dans le cadre du projet ATTENA, n'ont pas pu mettre en évidence la présence de phase pure de type LNAPL sur les piézomètres du site.

L'analyse d'un échantillon de sol permet de déterminer la concentration totale en composé de type hydrocarbures présent potentiellement sous ses différentes formes : phase gazeuse, phase solide (adsorbé), phase liquide (dissous) et phase organique (pure). Dans le cas d'une zone source présentant de fortes saturations en composés organiques (1% en ordre de grandeur) alors il est possible de négliger les masses de polluant présents dans les phases aqueuses et gazeuses vis-à-vis de la masse de phase organique (Macaoh, caractérisation source, 2007). L'absence de phase organique à la surface de la nappe, n'implique pas l'absence de phase organique qui peut être piégé dans le milieu poreux à des teneurs inférieures à la saturation résiduelle. Dans ce cas la part des hydrocarbures adsorbé et en phase organique dans sols n'a pas pu être déterminé. Par conséquent les saturations en hydrocarbures au niveau de la zone source sont calculées sur la base des quantités d'hydrocarbures adsorbés et/ou en phase organique présentes dans les sols et qui sont à l'origine de l'alimentation du panache de composés dissous.

La saturation en hydrocarbure dans les sols au niveau du parc à cuves a pu être déterminée sur les sondages suivants :

- S6 : réalisé lors du diagnostic de sol de septembre 2006 (Figure 9),
- SAll : réalisé lors des investigations d'octobre 2010 (Figure 22),
- S9, S11 et S12 : réaliser au cours des investigations de mai 2012 (Figure 25).

Les saturations en hydrocarbures sont calculées à partir de la relation suivante :

$$S_o = \frac{\rho_s}{\rho_o} \times \frac{C_t}{\omega_t}$$

S_o : Saturation de la phase organique [-]

ρ_s : Masse volumique apparente du sol [ML⁻³]

ρ_o : Masse volumique de la phase organique [ML⁻³]

C_t : Concentration totale en composés dans les sols par unité de poids brut de sol [MM⁻¹]

ω_t : Porosité totale [-]

La porosité totale et la masse volumique de la phase organique (essence) a été estimée à partir de la base de données du logiciel API Interactive LNAPL Guide (2004) pour des limons et argiles sableux. La masse volumique apparente du sol a été estimée à partir de la relation suivante :

$$\rho_t = 2.65 \times (1 - \omega_t)$$

ρ_t : Masse volumique apparente du sol [ML⁻³]

ω_t : Porosité totale [-]

La concentration totale en composés dans les sols a été analysée par chromatographie gazeuse selon la norme NF ISO 22155 et NF EN 14039.

L'ensemble des paramètres, utilisées pour le calcul de la saturation en hydrocarbures dans les échantillons de sols, est présentés Tableau 12.

Masse volumique apparente du sol (kg/m³)	1590
Masse volumique de la phase organique (kg/m³)	730
Porosité totale (%)	40

Tableau 12 : Masse volumique apparente et porosité totale du sol étudié et masse volumique de l'essence

Les mesures semi-quantitative de type Dräger et PID réalisées lors des sondages et les saturations en hydrocarbures dans les sols calculés à partir des analyses de sols sont présentés Tableau 13 et Tableau 14.

Sondages	Profondeur	PID	Dräger
	(mNGF)	(ppmV)	(ppmV)
S6	85.9	-	> 2500
SAII	85.2 - 83.7	121 - 1600	-
S9	85.2 - 83.7	325 - 840	-
S12	85.2 - 83.7	670 - 1130	> 7000

Tableau 13 : Mesures PID et Dräger relevées lors de la réalisation des sondages

Sondages	Profondeur	Saturation hydrocarbures
	(m NGF)	(%)
S6	84.9	1.1
SAII	85.1 - 83.6	1.6
S9	84.1 - 83.7	2.4
S12	84.4 - 83.7	0.6

Tableau 14 : Saturations en hydrocarbures calculés à partir des analyses de sols

D'après ces données, il apparaît que les sols sont imprégnés en hydrocarbures entre 85,1 et 83,6 m NGF (soit entre 2 et 3,5 m de profondeur par rapport au sol), ce qui représente une épaisseur de 1,5m.

En conclusion, l'étude de la zone source met en évidence l'absence de phase flottante au niveau de la frange capillaire. Cependant, il a été possible de mettre en évidence la présence d'hydrocarbures et notamment de BTEX soit adsorbé à la matrice poreuse soit sous la forme d'une phase pure immobile (à saturation inférieure ou égale à la saturation résiduelle) dans la zone de battement de la nappe. Les fluctuations du niveau de la nappe, pouvant aller jusqu'à 1,2 m sont à l'origine d'une remobilisation des phases pures et/ou adsorbée conduisant à l'alimentation du panache en composé dissous en zone saturée.

4.2 Quantification du panache

4.2.1 Installation d'un réseau de piézomètres de surveillance

Un réseau de piézomètre a été mis en place sur le site dans le cadre de la surveillance de la qualité de la nappe engagé en 1996. Sur l'ensemble des piézomètres mis en place lors des diagnostics de sol réalisés en 1996 et 1997 seuls 3 piézomètres sont, à ce jour, accessibles. Les autres ayant été détruits lors des travaux de dépollution engagée en 1997.

En 2003, 3 piézomètres ont été mis en place pour le suivi semestriel des eaux souterraines : Pz1, Pz2 et Pz3. Les piézomètres Pz4 et Pz5 ont été installés lors du diagnostic de sol de septembre 2006. Deux nouveaux ouvrages Pz6 et Pz7, ont été mis en place en 2009 pour compléter le dispositif existant, afin d'évaluer la qualité de l'eau en aval hydraulique, en limite de la station-service. En 2010, lors d'une mission terrain réalisée dans le cadre du projet ATTENA, Pz3 n'a pas été retrouvé.

En 2010, dans le cadre du projet ATTENA, l'installation de 6 ouvrages complémentaires a permis de compléter le dispositif existant. Les ouvrages Pz10, Pz11 et Pz12 ont été réalisés pour permettre de suivre l'extension du panache à l'aval de Pz7. Le piézomètre Pz9 a été mis en place pour suivre la qualité de la

nappe au niveau des postes de distribution. Enfin, 2 piézaires, PzAI et PzAII ont été installés afin de mettre en évidence la présence d'un panache gazeux au droit du site.

En janvier 2012, 5 nouveaux ouvrages ont été mis en place dans la zone commerciale située en aval hydraulique du site pour avoir une délimitation de l'extension du panache hors du site.

En mai 2012, 8 ouvrages complémentaires sont mis en place dans le cadre d'un autre projet de recherche (également suivi par le BRGM) afin de caractériser plus précisément le panache de pollution. Ces ouvrages sont utilisés dans le cadre du projet ATTENA mais ne sont pas indispensables à la démonstration de l'atténuation naturelle.

La localisation des ouvrages présents sur le site sont présentés Figure 26. Les caractéristiques des nouveaux ouvrages installés depuis le début du projet ATTENA sont présentées sur le tableau suivant (Tableau 15) et les coupes géologiques et techniques des ouvrages sont présentées en annexe 1.

Dénomination	Date de création	Demandeur	Diamètre int (mm)	Diamètre forage (mm)	Pfd (m)	Crépine (m)
Pz6	janv-09	Surveillance réglementaire	63	146	9.4	1.4 - 9.4
Pz7	janv-09		63	146	10.1	1.8 - 10.1
Pz8	févr-97	-	-	-	-	
Pz9	oct-10	ATTENA	63	150	10	1 - 10
Pz10	oct-10		63	150	10	3 - 10
Pz11	oct-10		63	150	10	3 - 10
Pz12	oct-10		63	150	10	2.3 - 9.3
Pz13	janv-12		64	150	7.4	2.4 - 7.4
Pz14	janv-12		64	150	7.4	2.4 - 7.4
Pz15	janv-12		64	150	7.9	2.9 - 7.9
Pz16	janv-12		64	150	6	1 - 6
Pz17	janv-12		64	150	8.9	3.9 - 8.9
Pz18	janv-97		-	-	-	-
Pz19	févr-97	-	-	-	-	
Pz20	mai-12	Autre projet	64	150	7.75	1.75 - 7.75
Pz21	juin-12		64	150	7.1	0.8 - 7.1
Pz22	juin-12		64	150	7.5	1.1 - 7.5
P1	mai-12		112	195	8	2.1 - 4 / 4.5 - 8
P2	mai-12		112	195	9.2	2.3 - 8.3
P3	mai-12		112	195	8.3	2.4 - 8.3
P4	mai-12		112	195	8	2.1 - 3.5 / 3.9 - 6 / 6.5 - 8.3
P5	mai-12		112	195	7.9	2 - 7.9

Tableau 15 : Description du réseau de piézomètres utilisé dans le cadre du projet ATTENA

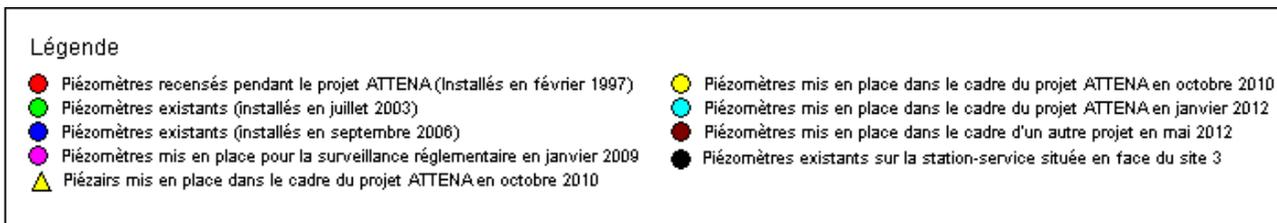
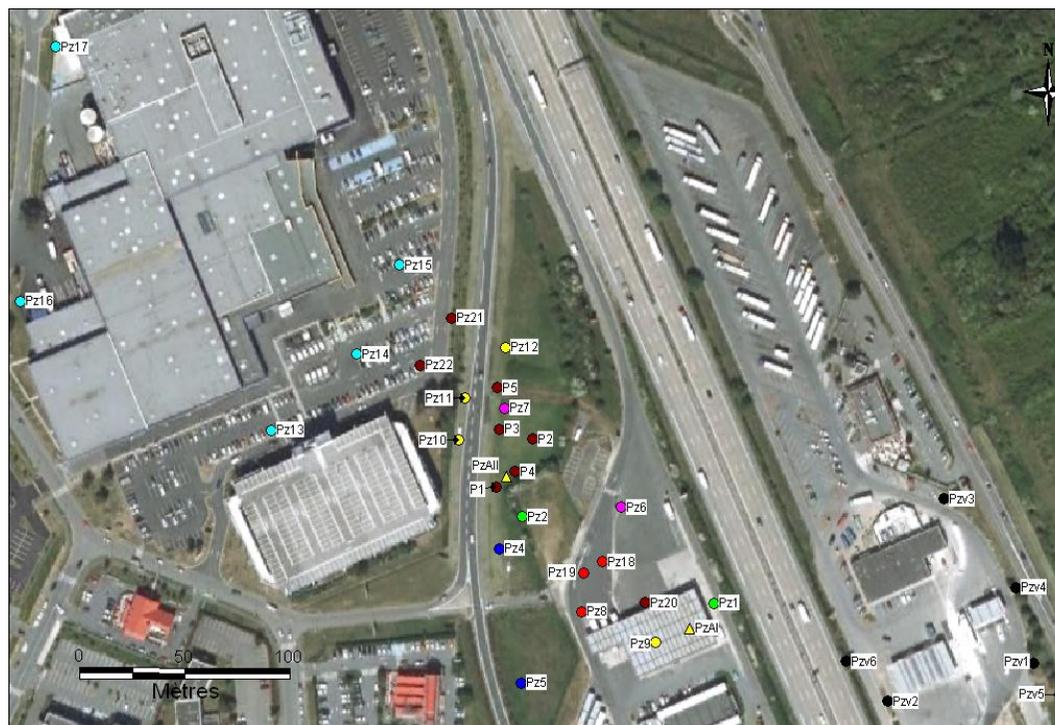


Figure 26 : Localisation des ouvrages de surveillance présents sur le site 3

4.2.2 Etudes hydrodynamique complémentaires

- Sens d'écoulement

Les études historiques mettaient en évidence la possibilité d'une variation du sens d'écoulement suivant les saisons hydrologiques. A savoir un sens d'écoulement nord-ouest en basses-eaux, et nord / nord-ouest en hautes-eaux. Les nouveaux ouvrages installés à l'aval de Pz2 permettent de préciser le sens d'écoulement.

Au niveau des postes de distribution, le sens d'écoulement est orienté d'environ -18° par rapport au nord en période de hautes eaux (Figure 27) et d'environ -40° par rapport au nord en période de basses eaux (Figure 28).

Au niveau de l'ancien parc à cuves, le sens d'écoulement est orienté d'environ -30° puis -45° par rapport au nord en période de hautes eaux et d'environ -25° puis -30° par rapport au nord en période de basses eaux.

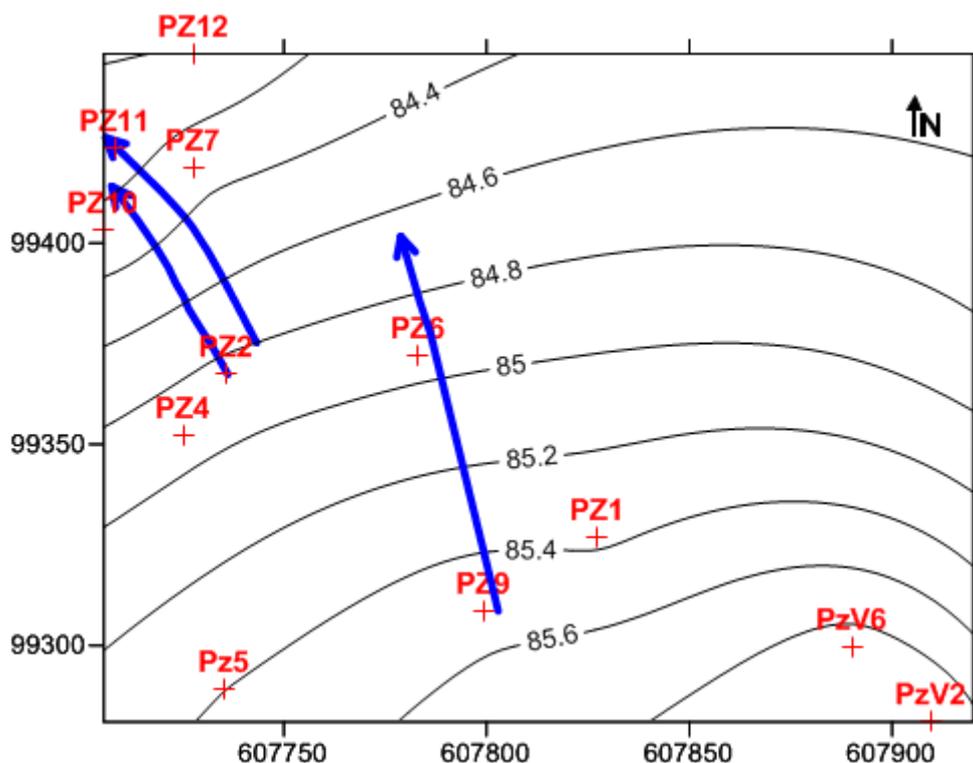


Figure 27 : Sens d'écoulement (flèches bleu) de la nappe des calcaires de Brie au niveau du site 3 en période de hautes eaux

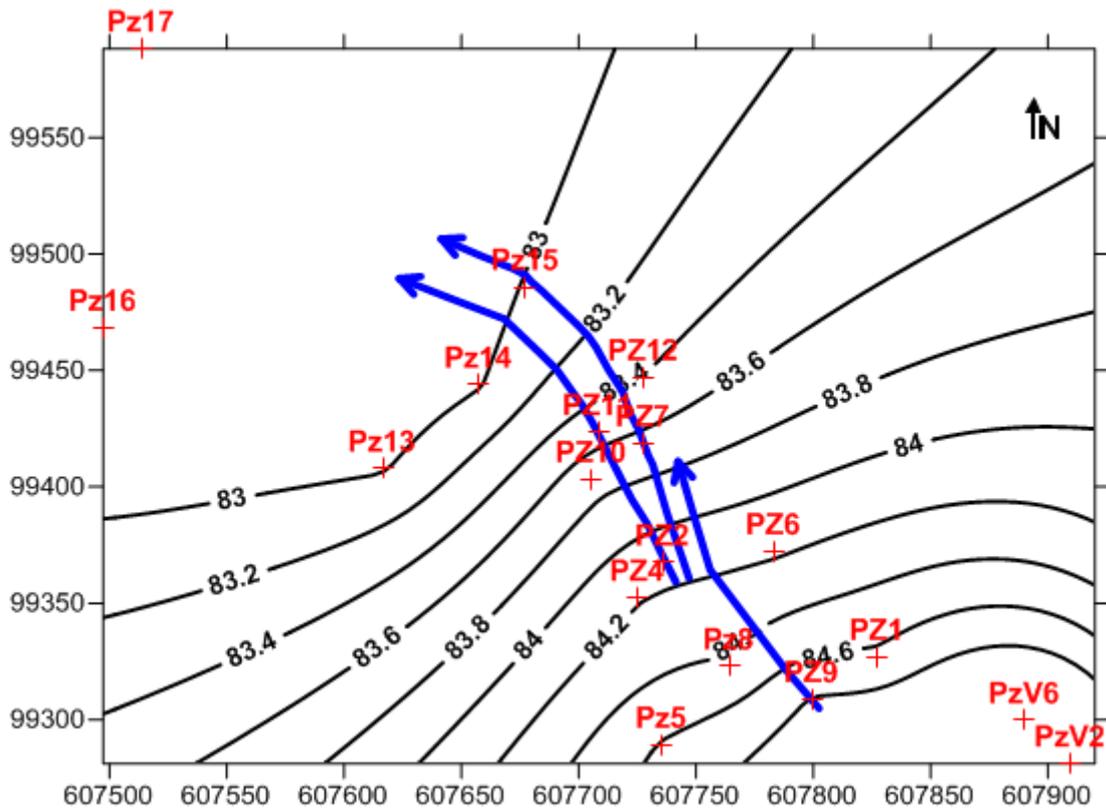


Figure 28 : Sens d'écoulement (flèches bleu) de la nappe des calcaires de Brie au niveau du site 3 en période de basses eaux

- Conductivité hydraulique et porosité

Des essais de pompages, des slug-tests et des diagraphies au sel ont été réalisés sur le site 3 afin de déterminer les conductivités hydrauliques et les coefficients d'emmagasinement de la nappe au niveau du site.

Les conductivités hydrauliques estimées à partir des essais de pompage, des slug test et des diagraphies au sel sont présentées Tableau 16.

Piézomètres	Conductivité (m/s)		
	Essais de pompage	Slug tests	Diagraphies au sel
Pz1	6.8E-07	-	-
Pz2	4.1E-07	2.1E-06	6.2E-06
Pz3	8.8E-07	-	-
Pz4	9.4E-07	2.0E-06	1.5E-05
Pz5	9.3E-06	-	-
Pz7	-	4.6E-06	2.0E-05
Pz10	-	-	3.8E-06
Pz11	-	-	1.3E-05
Pz12	-	-	6.7E-06
P1	-	1.8E-07	3.7E-06
P2	-	1.2E-06	5.9E-06

P3	-	4.0E-06	1.3E-05
P4	-	4.4E-06	8.0E-06
P5	-	3.8E-06	1.3E-05

Tableau 16 : Conductivités hydrauliques estimées sur le site 3 à partir des essais de pompage et des slug-tests

Ces résultats mettent en évidence une zone moins perméable au niveau des postes de distribution et à l'ouest de l'ancien parc à cuves. Une zone plus perméable a pu être mise en évidence à l'aval hydraulique de l'ancien parc à cuves.

Des diagraphies au sel ont permis d'identifier les différences de perméabilité verticale de l'aquifère. Les résultats présentés Figure 29, montrent une variabilité verticale faible (d'un facteur 2 à 14). D'une manière générale la conductivité hydraulique diminue avec la profondeur.

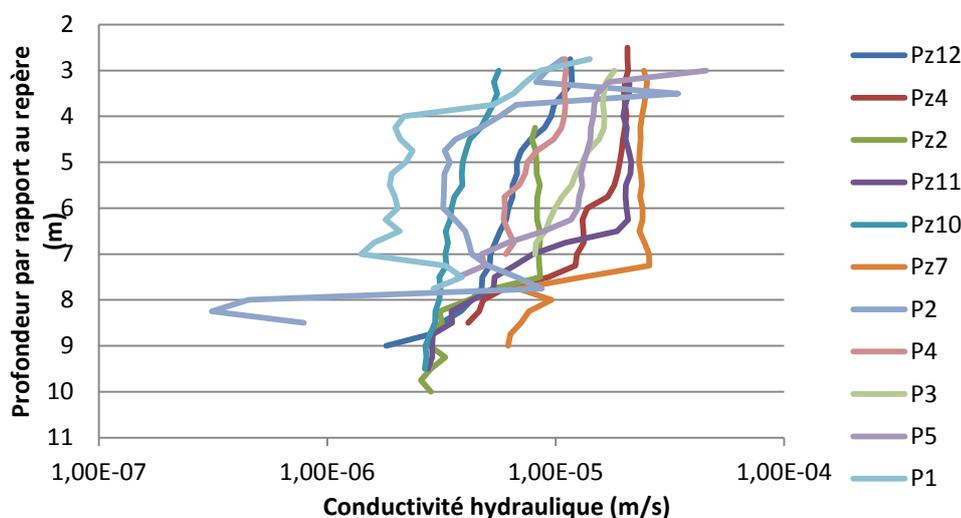


Figure 29 : Conductivités hydrauliques en fonction de la profondeur sur les ouvrages de la zone d'étude

Les coefficients d'emmagasinement ont été estimés lors des essais de pompage à environ $2,3 \cdot 10^{-3}$. Cette valeur est un peu faible. Mégnien (1979) rapporte une porosité efficace de l'ordre de 4 % pour la formation aquifère des calcaires de Brie.

- Dynamique de la nappe

Les variations du niveau piézométrique au niveau du site 3 et l'intensité de la pluie enregistrée dans une commune située à 20 km au nord-est du site (données Infoclimat.fr Version 5.2.0 (08/2012)) sont présentées Figure 30.

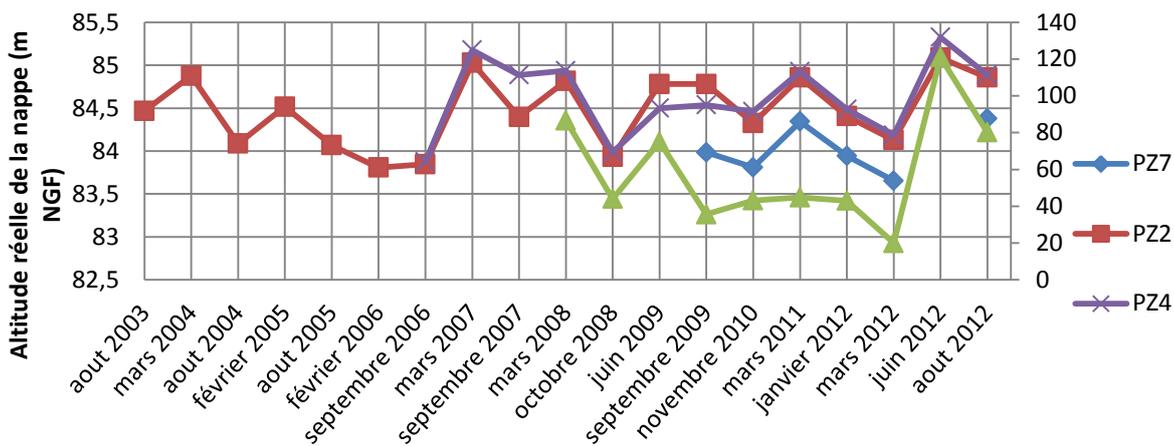


Figure 30 : Altitude de la nappe en Pz2, Pz4 et Pz7 en m NGF (axe de gauche) et intensité de la pluie mensuelle à la date de la mesure en mm (axe de droite)

Les variations du niveau de la nappe situé au droit du site 3 peuvent être directement corrélées avec l'intensité des précipitations.

4.2.3 Dynamique du panache de composés organiques gazeux

Une campagne d'analyses des composés organiques volatils présents sous forme gazeuse dans la zone non saturée ont été réalisées.

En mai 2011, des gaz ont été prélevés en tête de piézomètre à différentes profondeurs (en surface des ouvrages et à 20 cm au-dessus de la colonne d'eau). L'échantillonnage de l'air du sol a été réalisé en sortie de pompe sur un sac à enveloppe en polymère relativement inerte vis-à-vis des COV, de type Tedlar®. Le contenu du sac est ensuite injecté dans un chromatogramme terrain (Agilent 3000).

Les résultats d'analyse sont présentés en Annexe 2. On note, une grande hétérogénéité des résultats en fonction de la profondeur d'échantillonnage de l'air du sol. L'air du sol est davantage chargé en BTEX sur les échantillons de sol prélevés en profondeur.

Les analyses montrent la présence de benzène et de toluène sous forme gazeuse dans la ZNS. Le xylène et l'éthylbenzène sont retrouvés en moindre proportion. La Figure 31 montre la répartition du panache gazeux.

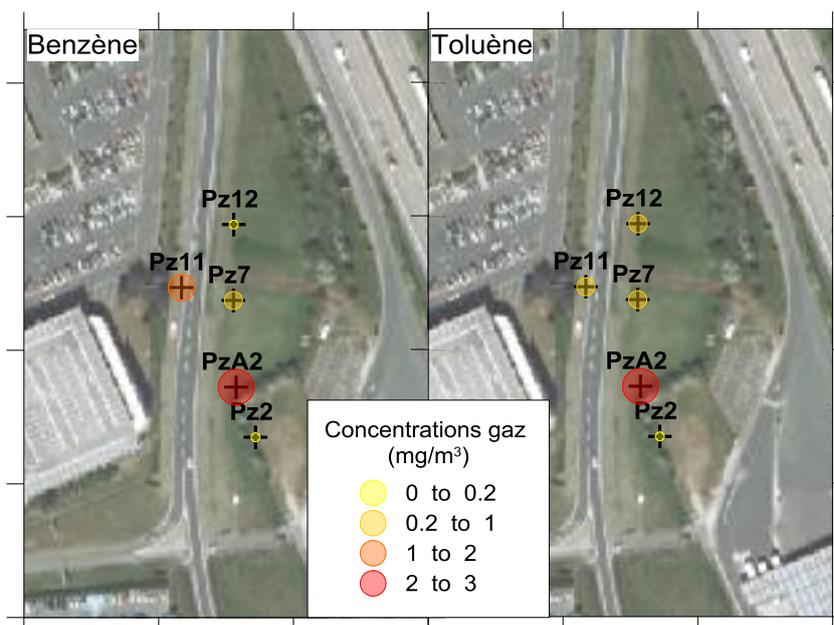


Figure 31 : Distribution du panache gazeux de benzène et de toluène en mai 2011

Les analyses de gaz ont permis de quantifier la part des composés organiques volatils présent en phase gazeuse dans la zone non saturée de l'aquifère.

4.2.4 Dynamique du panache de composés organiques dissous

Plusieurs campagnes d'échantillonnages et de mesures in-situ ont été réalisées sur les eaux souterraines du site 3 dans le cadre du projet ATTENA, en plus du suivi trimestriel imposé par l'administration. Ces campagnes sont au nombre de six et se sont déroulées aux dates suivantes : octobre 2008, août 2009, novembre 2010, mars 2011, mars et juin 2012.

4.2.4.1 Les paramètres physico-chimiques

- Conductivité

Les diagraphies de conductivité peuvent être un moyen indirect de mesure de la pollution et de son comportement sur la verticale. La conductivité est un paramètre global directement lié à la minéralisation totale de l'eau.

Les diagraphies de conductivité réalisées en octobre 2008 et mars 2011 permettent de distinguer 3 groupes de piézomètres :

- Groupe 1 (Pz4, Pz7 et Pz12) : Les conductivités sont faibles, inférieures ou égales à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Groupe 2 (Pz2, Pz3, Pz5, Pz6 et Pz10) : Les conductivités sont moyennes, de l'ordre de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Groupe 3 (Pz1 et Pz9) : Les conductivités sont fortes, et supérieures à 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La répartition en profondeur des conductivités est homogène, hormis pour les piézomètres Pz1, Pz2, Pz4 et Pz6 qui présente des conductivités croissantes avec la profondeur. Le site 3 est situé à proximité d'un axe routier important et les eaux de ruissellement en hiver sont chargées en NaCl à cause du salage des routes. Par conséquent, les données de conductimétrie sont peu exploitables.

- **Température**

Les températures varient en fonction de la saison. Elles sont en moyenne de 11°C en mars 2011 et de 15°C en octobre 2008. La température de la nappe est donc influencée par des facteurs extérieurs comme par exemple l'eau de pluie et les températures extérieures.

Cette influence ne permet pas de mettre en évidence une augmentation des températures qui pourrait être liée à des réactions exothermiques au cœur de la nappe pouvant être attribuées à des réactions de dégradation bactérienne.

- **pH**

D'après les diagraphies, le pH varie peu suivant les piézomètres (de 6,4 à 7). On remarque que le pH est relativement neutre et est donc propice à un développement bactérien. En effet, la biodégradation apparaît majoritairement pour un pH se situant entre 5.5 et 8.5.

- **Oxygène dissous**

De manière homogène sur l'ensemble des piézomètres, la quantité en oxygène dissous dans les eaux diminue avec la profondeur.

Les piézomètres Pz10, Pz11, Pz13, Pz14, Pz16 et Pz17 présentent des eaux aérobies avec des concentrations en oxygènes dissous supérieures à 2 mg/L.

Les piézomètres Pz1, Pz2, Pz3, Pz6, Pz7, Pz8 et Pz15 présentent des eaux dont la teneur en oxygènes est inférieure à 1 mg/L au-delà de 3 m de colonne d'eau.

Les diagraphies en oxygène dissous montrent des disparités suivant les campagnes sur les piézomètres Pz4, Pz5, Pz9 et Pz12.

La campagne de diagraphie réalisée en mars 2012 permet de mettre en évidence une zone de la nappe pauvre en oxygène à 3 m de profondeur sous le niveau statique. Cette zone, présentée Figure 32, s'étend des postes de distribution à l'amont jusqu'aux piézomètres Pz14 et Pz15 situés à l'aval le long du sens d'écoulement de la nappe.

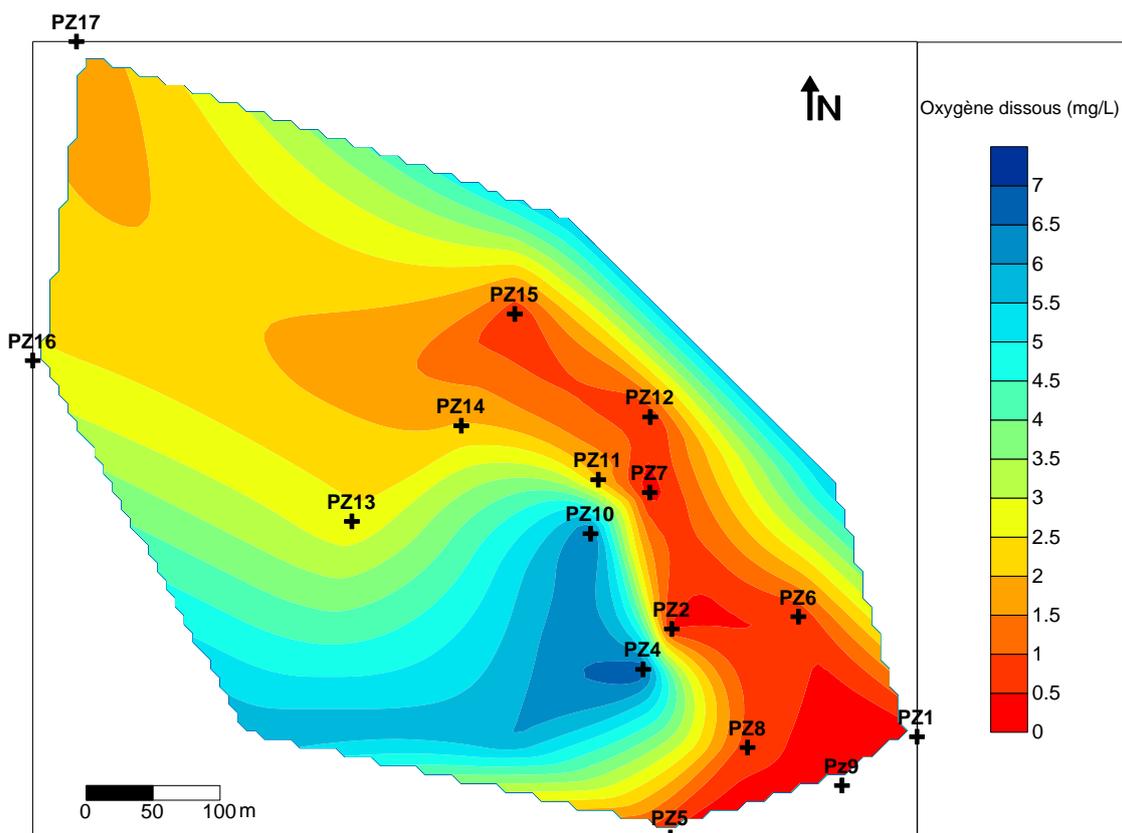


Figure 32 : Isoconcentration en oxygène dissous (mg/L) en mars 2012 à 3 m de profondeur sous le niveau statique

La consommation de l'oxygène sous les postes de distribution peut être attribuée à une activité bactérienne aérobie consécutive à une pollution vraisemblablement issue de la pollution des sols constatée en C10-C40 et en benzène (cf. 4.1.1).

Les faibles teneurs en oxygènes constatée entre les piézomètres Pz2 et ceux situés à l'aval hydraulique peut être due à :

- Aux eaux anoxiques situé à l'amont, indiquant ainsi le sens d'écoulement vers le nord-ouest ;
- A une consommation de l'oxygène par respiration consécutive à l'oxydation des BTEX présent dans cette zone.

Il est important de noter que la nappe redevient partiellement oxygénée au-delà de la ligne formée par les piézomètres Pz13, Pz14, Pz15

4.2.4.2 Les polluants organiques

Les concentrations en hydrocarbures dans les eaux sont fortement dépendantes de la variation du niveau piézométrique de la nappe (cf. 2.1.2.3). Par conséquent les baisses ou augmentations des concentrations, observées sur les piézomètres de surveillances, explicitées dans les paragraphes suivant seront indépendantes des variations de concentrations liés aux variations du niveau de la nappe.

- Benzène

Les données collectées pour le benzène de 2008 à 2012 sont synthétisées en Annexe 3. Le benzène a été analysé par espace de tête statique et dosage par GC/MS selon la norme NF ISO 11423-1(A).

Au niveau des postes de distribution les concentrations en benzène sont inférieures à 10 µg/L excepté pour Pz9 et Pz20 où les concentrations relevées en benzène sont respectivement de l'ordre de 50 et 200 µg/L. Les concentrations en Pz9 sont en augmentations depuis 2010.

Au niveau de l'ancien parc à cuves, les plus fortes concentrations en benzène sont situées en P4 à hauteur de 11 mg/L. En aval direct de P4, le panache de benzène se dirige vers P3 (avec des concentrations en benzène de l'ordre de 4 mg/L) puis vers Pz11 (avec des concentrations en benzène de l'ordre de 3 mg/L). En aval direct de Pz11, se trouve les piézomètres Pz21 et Pz22 qui ne présentent pas de pollution notable en benzène (concentrations inférieures à 1 µg/L). L'abattement des concentrations entre P4 et Pz11 (0,19 mg/L/m) est plus important que l'abattement constaté entre Pz11 et Pz22 (0,12 mg/L/m). On peut donc en conclure que l'absence de benzène en Pz22 est consécutive à l'ensemble des phénomènes d'atténuation naturelle et que vraisemblablement l'extension du panache prend fin entre Pz11 et Pz22. Le panache de benzène réalisé à partir de la campagne de juin 2012 est présenté Figure 33.

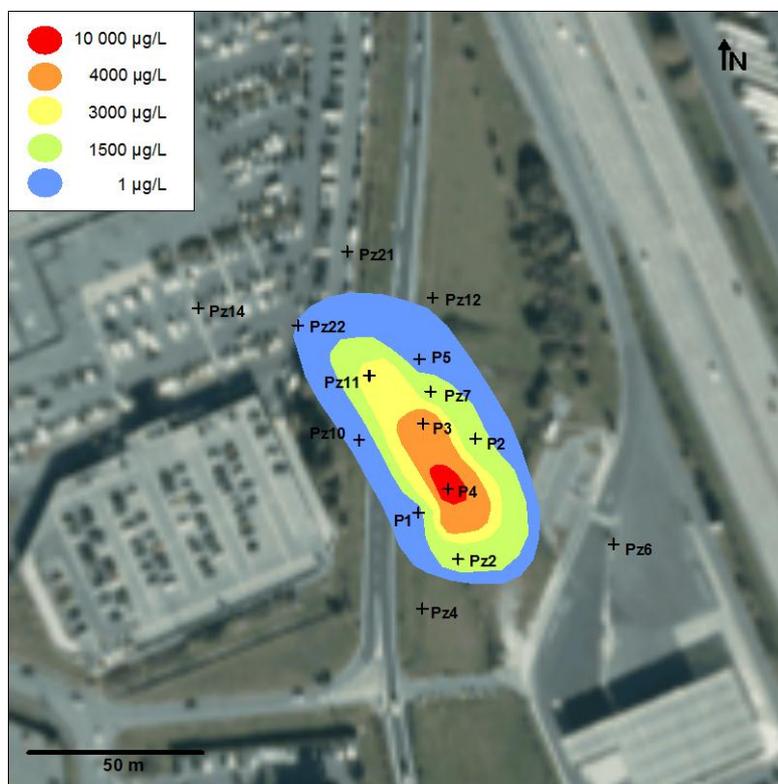


Figure 33 : Isoconcentrations en benzène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

Lors de l'étude historique, le piézomètre Pz2 était le plus impacté en benzène. Depuis octobre 2008, les concentrations en benzène observées en Pz2 diminuent. Le piézomètre Pz10 situé à l'aval hydraulique direct de Pz2 présente également une baisse des concentrations en benzène depuis sa mise en place en novembre 2010.

- Toluène

Les données collectées pour le toluène de 2008 à 2012 sont synthétisées en Annexe 3. Le toluène a été analysé par espace de tête statique et dosage par GC/MS selon la norme NF ISO 11423-1(A).

Au niveau des postes de distribution les concentrations en toluène sont inférieures à 10 µg/L excepté pour Pz9 en mars 2012 qui enregistre des concentrations de l'ordre de 60 µg/L. Cependant aucune baisse ou augmentation des concentrations en toluène ne se dégagent pour l'ensemble des piézomètres de la zone des postes de distribution.

Au niveau de l'ancien parc à cuves, les plus fortes concentrations en toluène sont situées en Pz2 à hauteur de 3 mg/L. En aval direct de Pz2, le panache de toluène semble suivre deux directions préférentielles vers P1 et P2 (avec des concentrations en toluène de l'ordre de 900 µg/L) puis vers P5 (avec des concentrations en toluène de l'ordre de 50 µg/L). En aval direct de P5, se trouve les piézomètres Pz12 et Pz21 qui ne présentent pas de pollution notable en toluène (concentrations inférieures à la limite de quantification de 1 µg/L). L'abattement des concentrations entre Pz2 et Pz11 (situé à l'extérieur du site) est de 99,7 %. Le panache de toluène réalisé à partir de la campagne de juin 2012 est présenté Figure 34.

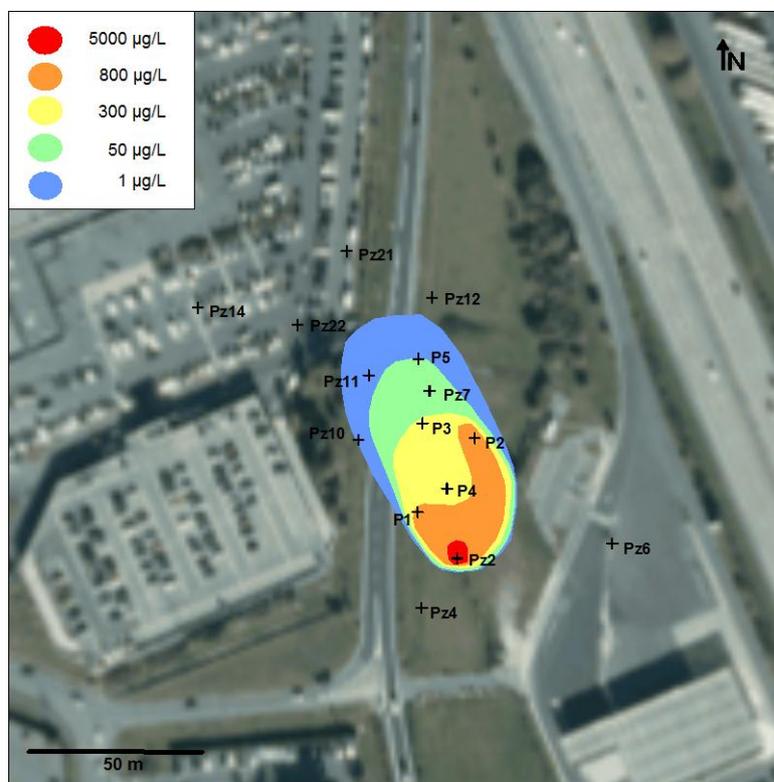


Figure 34 : Isoconcentrations en toluène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

Les concentrations en toluène entre novembre 2010 et juin 2012 semblent diminuer au niveau des piézomètres Pz11 et Pz10. Le niveau de la nappe en juin 2012 était plus haut qu'en mars 2011, pourtant les concentrations en toluènes observées en Pz10 et Pz11 sont plus faibles en juin 2012.

- Ethylbenzène

Les données collectées pour l'éthylbenzène de 2008 à 2012 sont synthétisées en Annexe 3. L'éthylbenzène a été analysé par espace de tête statique et dosage par GC/MS selon la norme NF ISO 11423-1(A).

Au niveau des postes de distribution les concentrations en éthylbenzène sont inférieures à 10 µg/L excepté pour Pz9 en mars 2012 qui enregistre des concentrations de l'ordre de 25 µg/L. Cependant aucune baisse ou augmentation des concentrations en éthylbenzène ne se dégagent pour l'ensemble des piézomètres de la zone des postes de distribution.

Au niveau de l'ancien parc à cuves, les plus fortes concentrations en éthylbenzène sont situées en P4 et en Pz2 à hauteur de 900 µg/L. En aval de P4, le panache d'éthylbenzène semble diriger vers P5 (avec des concentrations en toluène de l'ordre de 10 µg/L). En aval de P5, se trouve les piézomètres Pz12 et Pz21 qui ne présentent pas de pollution notable en éthylbenzène (concentrations inférieures à la limite de quantification de 1 µg/L). L'abattement des concentrations entre Pz2 et Pz11 (situé à l'extérieur du site) est de 99,5 %. Le panache d'éthylbenzène réalisé à partir de la campagne de juin 2012 est présenté Figure 35.

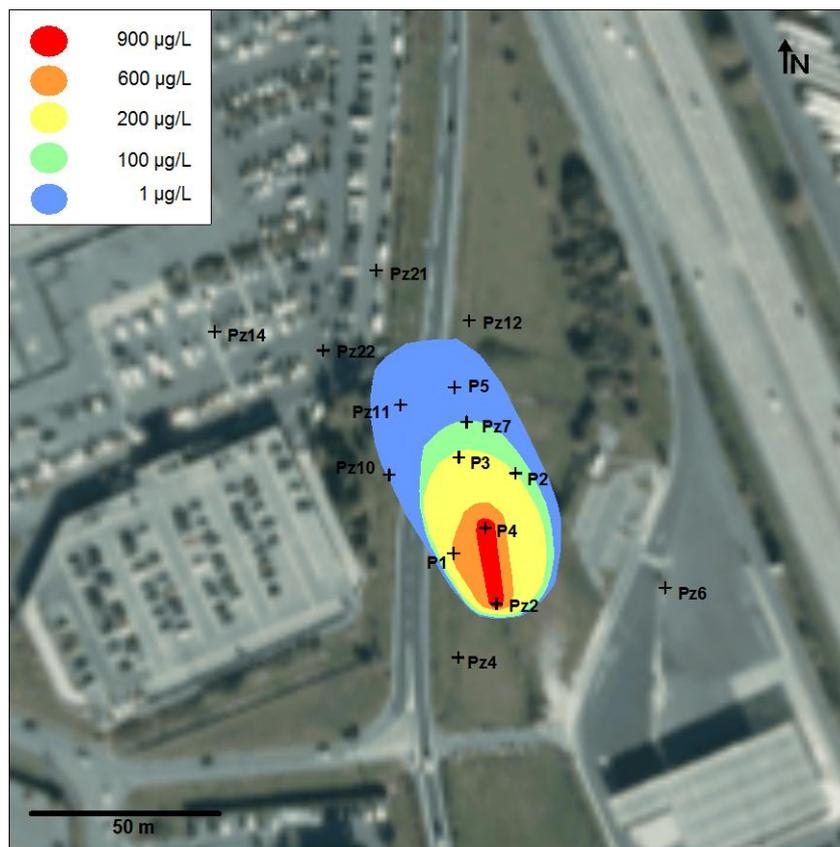


Figure 35 : Isoconcentrations en éthylbenzène réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

Les concentrations en éthylbenzène entre novembre 2010 et juin 2012 semblent diminuer au niveau des piézomètres Pz11 et Pz10. Le niveau de la nappe en juin 2012 était plus haut qu'en mars 2011, pourtant les concentrations en éthylbenzène observées en Pz10 et Pz11 sont plus faibles en juin 2012.

- Xylènes

Les données collectées pour les xylènes de 2008 à 2012 sont synthétisées en Annexe 3. Les xylènes ont été analysés par espace de tête statique et dosage par GC/MS selon la norme NF ISO 11423-1(A).

Au niveau des postes de distribution les concentrations en xylènes sont inférieures à 10 µg/L excepté pour Pz9 et Pz1 en mars 2012 qui enregistre des concentrations respectives de l'ordre de 60 et 15 µg/L. Cependant aucune baisse ou augmentation des concentrations en xylènes ne se dégagent pour l'ensemble des piézomètres de la zone des postes de distribution.

Au niveau de l'ancien parc à cuves, les plus fortes concentrations en xylènes sont situées en Pz2 à hauteur de 3 mg/L. En aval direct de Pz2, le panache de xylènes se dirige vers P5 (avec des concentrations en xylènes de l'ordre de 35 µg/L). En aval direct de P5, se trouvent les piézomètres Pz12 et Pz21 qui ne présentent pas de pollution notable en xylènes (concentrations inférieures à la limite de quantification de 1 µg/L). L'abattement des concentrations entre Pz2 et Pz11 (situé à l'extérieur du site) est de 99,8 %. Le panache de xylènes réalisé à partir de la campagne de juin 2012 est présenté Figure 36.

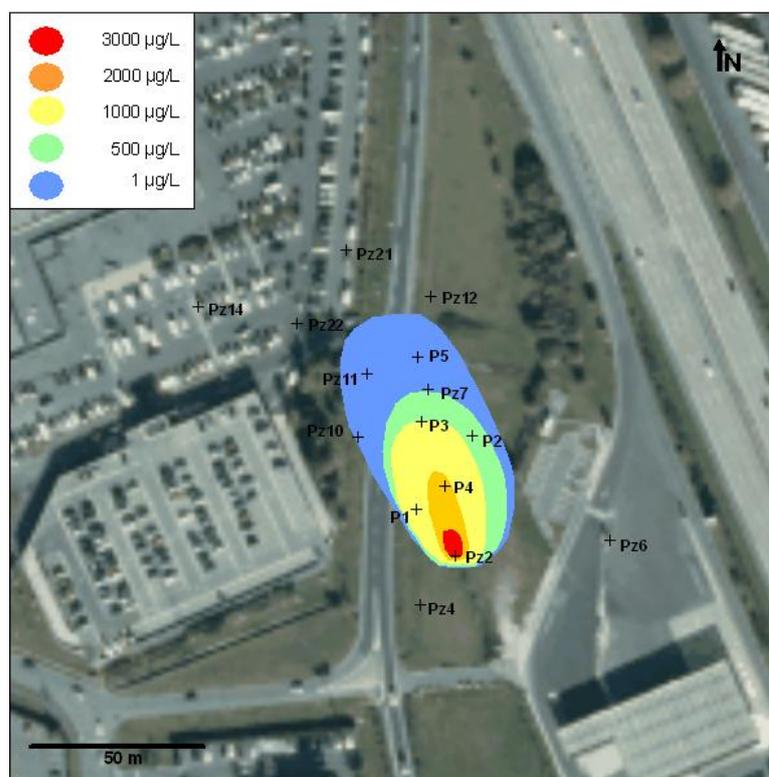


Figure 36 : Isoconcentrations en xylènes réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

Les concentrations en xylènes entre novembre 2010 et juin 2012 semblent diminuer au niveau des piézomètres Pz11 et Pz10. Le niveau de la nappe en juin 2012 était plus haut qu'en mars 2011, pourtant les concentrations en xylènes observées en Pz10 et Pz11 sont plus faibles en juin 2012.

De manière globale, il apparaît que seul le panache de benzène sort du site. Cependant, les concentrations en benzène diminuent ensuite rapidement lorsque les eaux redeviennent oxygènes, ce qui est conforme aux données de la littérature indiquant une relative récalcitrance à la dégradation du benzène en conditions anoxiques.

Il semble également possible que le panache de BTEX soit en phase de régression entre novembre 2010 et juin 2012. En effet, les concentrations en TEX au niveau de Pz10 et de Pz11 semblent diminuer. Cependant les concentrations en benzène diminuent au droit de Pz2 et de Pz10 mais ne montrent pas de diminution au niveau du piézomètre Pz11. De plus l'observation d'une tendance de régression est difficile compte tenu des fortes variations des concentrations en fonction du niveau de la nappe.

Le ratio en BTEX au niveau des piézomètres Pz13, Pz14 et Pz15 (aval lointain) est différent de celui observé au niveau du panache de BTEX issue du site 3. Il est plus vraisemblable que les traces de BTEX relevé sur ces piézomètres proviennent d'une pollution diffuse consécutive à leur positionnement au droit d'un parking automobile.

- Localisation des zones sources en BTEX

En conclusion, au niveau de l'ancien parc à cuve, la source principale alimentant le panache de benzène dissous est située au niveau du piézomètre P4 alors que la source principale alimentant le panache de toluène dissous est située au niveau du piézomètre Pz2.

La source située en Pz2 a vu ses concentrations en benzène diminuer. Le benzène est plus soluble que les TEX (cf. annexe 5). Le benzène présent dans la source va être plus rapidement consommé lors de la dissolution et sa proportion dans le mélange va donc diminuer, ce qui va entraîner une baisse de la concentration dans l'eau. La source située en Pz2 est en phase d'épuisement.

La source située en P4 présente des concentrations en benzène supérieures à celle observée en TEX. Cela met en évidence que la source située en P4 est plus récente que celle située en Pz2.

Des analyses isotopiques réalisées dans le cadre de la quantification des mécanismes d'atténuation naturelle vont permettre de discriminer ces deux sources (cf. 4.3.2.4).

- HCT C10-C40

Les données collectées pour les HCT C10-C40 de 2008 à 2012 sont synthétisées en Annexe 3. Les HCT C10-C40 ont été analysés par un laboratoire extérieur selon une méthode interne.

Les concentrations en HCT C10-C40 sont de manière générale inférieures à 100 µg/L au niveau des postes de distribution, excepté en Pz9 et en Pz20 en juin 2012. Ces fortes concentrations peuvent être corrélées à une hausse du niveau de la nappe couplée à de fortes concentrations résiduelles dans les sols en HCT, au droit de ces piézomètres, au niveau de la zone de battement de la nappe (cf. Figure 25, sondage S8).

Au niveau de l'ancien parc à cuves, les concentrations en HCT C10-C40 sont inférieures à 1000 µg/L. En juin 2012, la concentration en HCT C10-C40 dépasse 1000 µg/L au niveau du piézomètre Pz2. Le niveau de nappe en juin 2012 est particulièrement haut (cf. Figure 30) et peut être la conséquence d'une dissolution dans l'eau de grande quantité de HCT C10-C40 présent en ZNS.

4.2.4.3 Les accepteurs et donneurs d'électrons

- Nitrates

Les données collectées pour les nitrates sont synthétisées en Annexe 4. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304. Les nitrates proviennent essentiellement de l'extérieur du site (usages agricoles). Les teneurs en nitrates sont de l'ordre de 90 mg/L à l'amont du site. A l'aval du site, au niveau de Pz14, les teneurs en nitrates sont d'environ 3 mg/L.

Sur le site, les concentrations en nitrates sont très faibles voir nulles. Au niveau des postes de distribution on constate de faibles concentrations en nitrate en Pz1, Pz4, Pz6 et Pz9. En amont de l'ancien parc à cuves se trouvent les piézomètres Pz8 et Pz3 dont les concentrations en nitrates sont en moyenne de 52.5 mg/L. Au niveau du parc à cuves on constate une absence des nitrates. La Figure 37, met en évidence la consommation des nitrates en tant qu'accepteurs d'électrons au cours du processus de biodégradation des hydrocarbures de type BTEX présents sur le site au niveau de l'ancien parc à cuves.

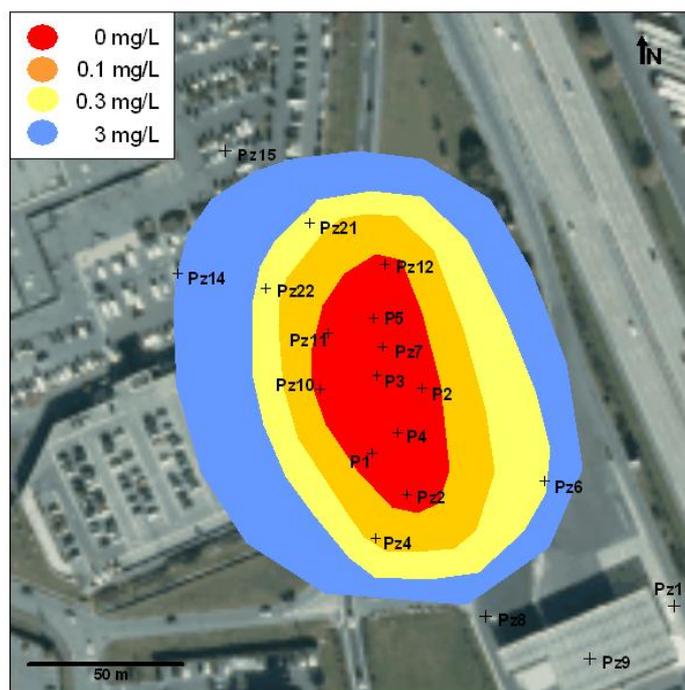


Figure 37 : Isoconcentrations en nitrates réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

- Nitrite et ammonium

Les données collectées pour les nitrites et l'ammonium sont synthétisées en Annexe 4. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304 pour les nitrites et selon la norme EN ISO 11732(A) pour l'ammonium.

La présence de nitrites dans les eaux souterraines résulte de la réduction des nitrates lors de la dégradation des hydrocarbures via le processus de dénitrification. Cependant, les nitrites sont instables dans les eaux souterraines et se transforment rapidement en N₂ ou en ammonium. Dans la zone de l'ancien parc à cuves les nitrites ont été retrouvés une fois en mars 2011 au niveau du piézomètre Pz7 à hauteur de 0.02 mg/L.

L'ammonium dans les eaux souterraines résulte également de la réduction des nitrates lors de la dégradation des hydrocarbures. La présence d'ammonium dans les eaux souterraines au niveau du parc à cuves est enregistrée principalement sur les piézomètres Pz2, P4 et P2.

- Mn II

Les données collectées pour le manganèse II sont synthétisées en Annexe 4. Les analyses ont été réalisées selon la norme EN ISO 11885.

La présence de manganèse sous forme dissoute dans les eaux souterraines provient de la réduction du manganèse IV lors de l'oxydation des hydrocarbures. Les piézomètres P5, Pz11 et P3 enregistrent des concentrations en manganèse comprises entre 4,6 et 6,8 mg/L.

La Figure 38 met en évidence les zones de dégradation des hydrocarbures par réduction du manganèse IV.

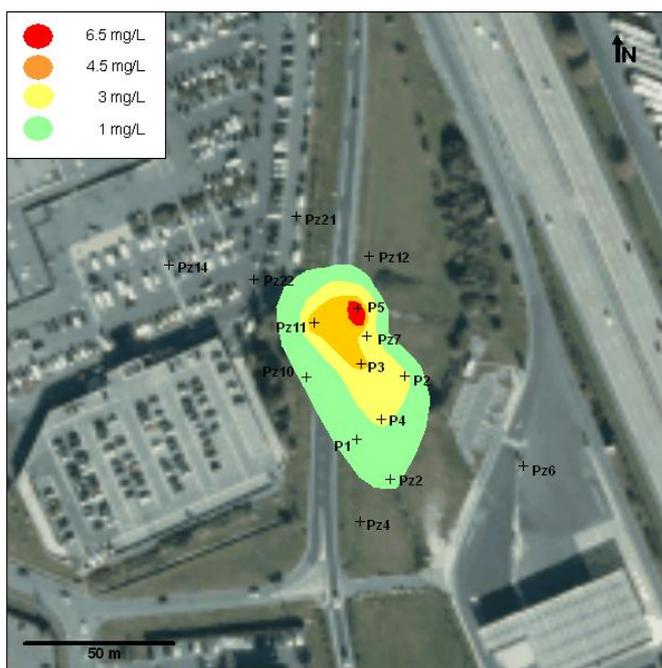


Figure 38 : Isoconcentrations en manganèse réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

- Fer II

Les données collectées pour le fer II sont synthétisées en Annexe 4. Le fer II est analysé sur site par photométrie.

Le fer II est produit par réduction du fer III. Ce dernier est un accepteur d'électron présent sous forme solide dans les sols. Une production de fer II à partir de la réduction du fer III est enregistrée majoritairement au niveau de l'ancien parc à cuves en Pz2, P4 et Pz11 à en moyenne 30 mg/L.

La Figure 39 met en évidence les zones de dégradation des hydrocarbures par réduction du fer III.

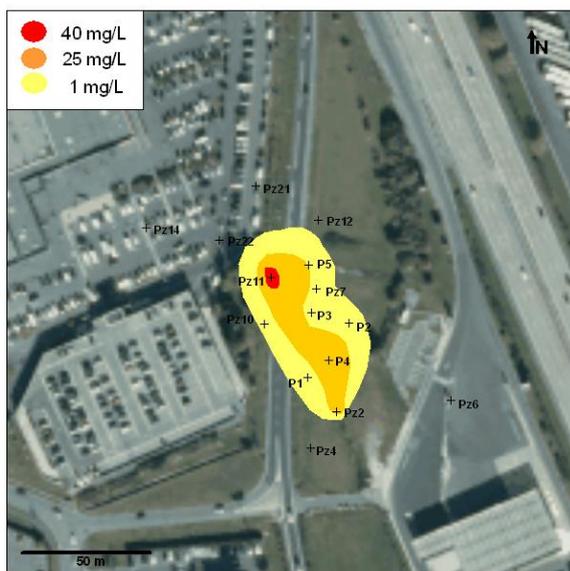


Figure 39 : Isoconcentrations en fer II réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

- Sulfates

L'ensemble des données collectées sur les sulfates sont présentées en annexe 3. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304.

Les teneurs en sulfates sont de l'ordre de 100 mg/L à l'amont du site. A l'aval du site, au niveau de Pz14, les teneurs en sulfates sont d'environ 50 mg/L.

Sur le site, les concentrations en sulfates sont faibles voir nulles. Au niveau des postes de distribution on constate une diminution des concentrations en sulfates en Pz1, Pz4, Pz6 et Pz9. En amont de l'ancien parc à cuves se trouvent les piézomètres Pz8 et Pz3 dont les concentrations en sulfates sont en moyenne de 100 mg/L. Au niveau du parc à cuves on constate des concentrations en sulfates inférieures à 3 mg/L ou nulles sur les piézomètres P3, P4 et Pz11.

La Figure 40, met en évidence la consommation des sulfates en tant qu'accepteurs d'électrons au cours du processus de biodégradation des hydrocarbures de type BTEX présents sur le site au niveau de l'ancien parc à cuves.

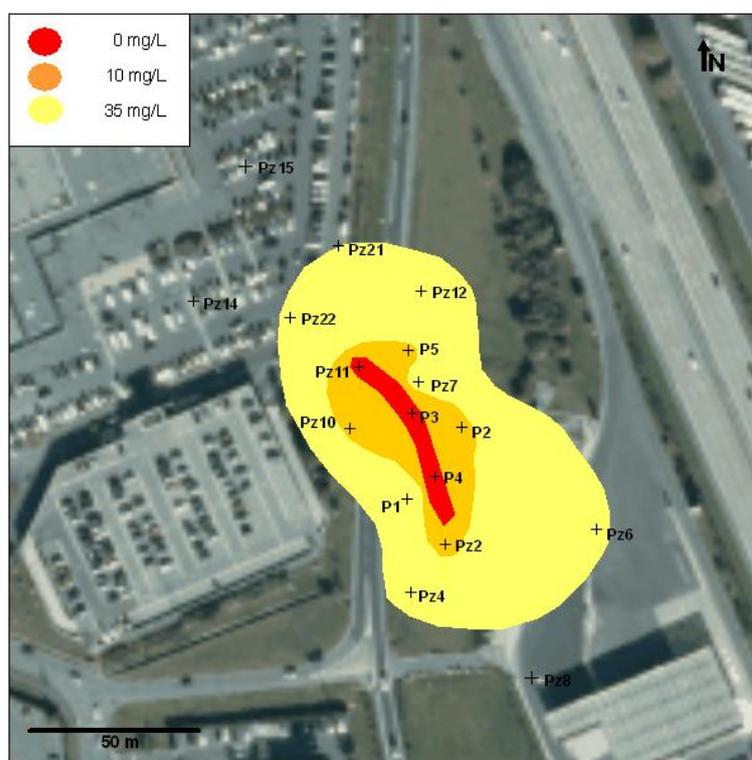


Figure 40 : Isoconcentrations en sulfates réalisées à partir des résultats d'analyses de juin 2012

- Sulfures

Les données disponibles pour les sulfures sont présentées en annexe 4. Les analyses ont été réalisées par méthode colorimétriques avec du sel ferrique et de la N,N-Diméthyl-phénylènediamine entraînant la formation d'un complexe coloré, le bleu de méthylène. Sur site, après le prélèvement, les échantillons sont conditionnés par précipitation à l'acétate de zinc à pH>9 (NaOH). Cette méthode d'analyse est quantitative cependant le sulfure est très instable, ce qui rend le dosage difficile aux laboratoires sans conditionnement préalable. En effet, les analyses réalisées en mars 2011 selon la norme EN 6608 ne permettent pas de mettre en évidence la présence de sulfures dans les eaux souterraines. Les données collectées par la

méthode colorimétrique seront tout de même considérées comme des données qualitatives permettant de comparer la quantité de sulfures d'un piézomètre à un autre.

En juin 2012, les analyses sont à considérer avec prudence à cause de fortes teneurs en matière en suspension dans les eaux pouvant interférer dans les résultats d'analyse par colorimétrie. En se basant sur les analyses de novembre 2010, une zone sulfato-réductrice peut être mise en évidence au niveau du piézomètre Pz2.

- Identification des zones de dégradation

A partir des panaches de nitrates, de manganèse II, de fer II et de sulfates, il a été possible d'identifier des zones de dégradation dans les panaches d'hydrocarbures (BTEX). Au plus près de la source, les conditions sont fortement réductrices, permettant ainsi la mise en place d'une zone sulfato-réductrice.

En s'éloignant de la source les conditions sont de moins en moins réductrices. Les conditions du milieu permettent aux bactéries de dégrader les hydrocarbures, tout d'abord par réduction du manganèse IV, du fer III puis par dénitrification.

Les différentes zones de dégradation sont présentées sur la Figure 41.

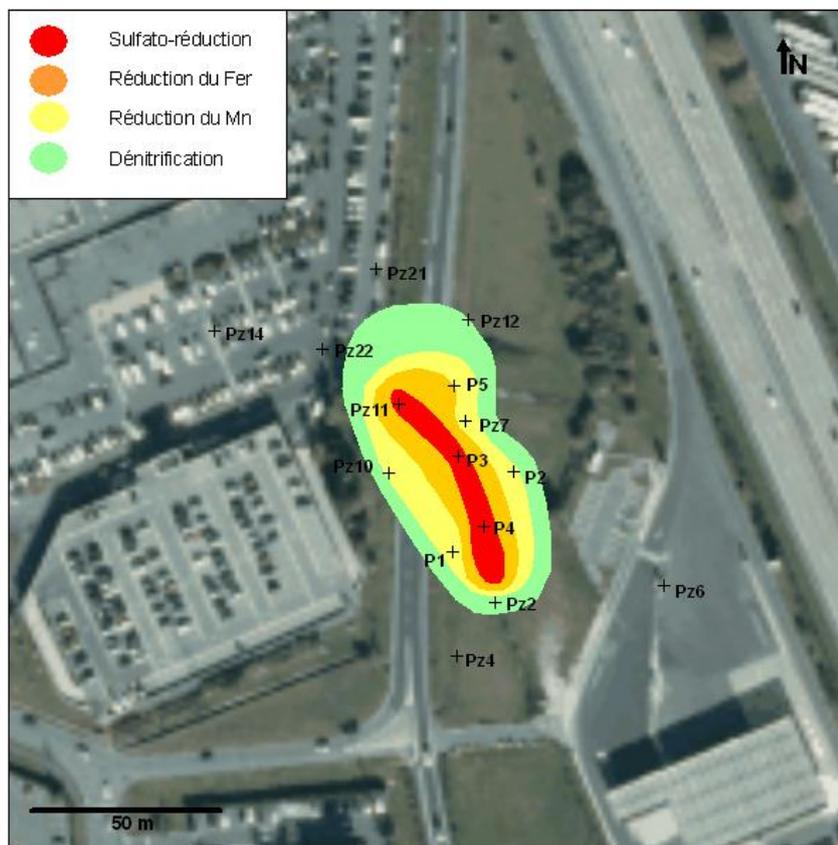


Figure 41 : Principaux mécanismes de biodégradation des panaches d'hydrocarbures étudiés

4.2.4.4 Conclusion

En conclusion, les panaches de benzène, toluène, éthylbenzène et xylène constaté dans les eaux souterraines au droit de l'ancien parc à cuves du site 3 semblent être en régression. En effet, les concentrations en TEX diminuent sur les piézomètres Pz10 et Pz11 et les concentrations en benzène

diminuent sur les piézomètres Pz2 et Pz11. La pollution est majoritairement conscrîte au site sauf en ce qui concerne le panache de benzène.

Les panaches en accepteurs et donneurs d'électrons permettent de mettre en évidence des zones de dégradation au niveau des panaches de BTEX.

4.3 Quantification des mécanismes d'AN

4.3.1 Mécanismes abiotiques

Les méthodes de quantification des mécanismes abiotiques sont décrites en Annexe 6.

4.3.1.1 Convection

Les données historiques (cf. 4.2.1) indiquent une porosité cinématique de 0,04 et une conductivité moyenne sur site de $3,4 \cdot 10^{-6}$ m/s. Le gradient hydraulique sur site en aval de la zone source (Pz2 – Pz11) est d'environ $1 \pm 0,2$ %. On obtient donc une vitesse de l'eau au niveau du site de $20,6 \pm 4,2$ m/an.

4.3.1.2 Dispersion

D'après la relation de Xu et Eckstein (1995) (cf. Annexe 6), la dispersivité longitudinale dans le panache de composés dissous étudié est estimé à 3,4 m, pour une longueur de panache de 62 m (longueur moyenne du panache de BTEX).

A l'aide des relations empiriques permettant d'estimer la dispersivité transversale à partir de la dispersivité longitudinale (cf. Annexe 6), nous pouvons considérer que la dispersivité transversale dans le panache étudié au niveau du site 2 est compris entre 0,3 et 1,1 m.

Dans les deux cas, la valeur de dispersivité obtenue n'est qu'une estimation, qui pourra donner, au mieux, un ordre de grandeur de dispersivité pour une longueur de panache donnée.

Cependant, ces relations représentent un bon point de départ pour un travail de modélisation.

4.3.1.3 Diffusion

Les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau sont issus de bases de données bibliographiques. Les fiches toxicologiques de l'INERIS pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes donnent respectivement les valeurs de coefficients suivantes : $9,8 \cdot 10^{-6}$; $8,6 \cdot 10^{-6}$; $7,8 \cdot 10^{-6}$ et $8,7 \cdot 10^{-6}$ cm²/s.

Dans cette étude, la diffusion moléculaire dont la valeur est très faible sera négligée par rapport aux autres phénomènes tels que la dispersion.

4.3.1.4 Dissolution

Afin de déterminer le potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe, des lixiviations et des percolations ont été réalisées sur les échantillons de sols prélevés sur les sondages de mai 2012. Les résultats n'indiquent ni lixiviation, ni percolation des éléments de type BTEX des sols. Les échantillons de sols ayant subi une lixiviation contenait peu de phases organiques adsorbées. Aussi, il est possible que les composés organiques volatils de type BTEX contenus dans les sols se soient volatilisés avant ou pendant la réalisation des analyses.

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 en BTEX de l'essence selon les données bibliographiques (cf. 4.1.2), des solubilités et de la loi de Raoult. Les résultats sont présentés Tableau 17.

	Essences Xi (%)	Csource (mg/L)
Benzène	2.6	45.5
Toluène	5.9	30.4
Ethylbenzène	1.6	2.9
Xylènes	7.4	12.7

Tableau 17 : Potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe (Csource) en µg/L

Les concentrations à l'équilibre sont de 17 à 33 % supérieures aux concentrations en BTEX rencontrées sur le site.

La phase organique étudiée sur le site 3, présente un fort pouvoir de transfert vers la nappe pour le benzène et le toluène.

4.3.1.5 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.

- Dans la zone source

Les concentrations massiques de vapeur à l'équilibre, des composés les plus volatils, calculée à partir de la loi de Raoult et des gaz parfait sont présentées dans le Tableau 18. Les fractions massiques en BTEX utilisées sont celle calculées à partir de la concentration en eaux au niveau de la zone source.

	Pression de vapeur (Pa) à 12°C	Pression partielle (Pa)	Cvap-eq (mg/m3)
Benzène	6890	179.1	5905.3
Toluène	1930	113.9	4427.9
Ethylbenzène	686	11.0	491.8
Xylènes	509.5	37.7	1689.2

Tableau 18 : Concentrations de vapeur à l'équilibre des BTEX volatilisés depuis la phase organique

Le benzène et le toluène sont les composés présentant le plus fort pouvoir de transfert de la phase organique vers la phase gazeuse.

- Depuis le panache

Les concentrations massiques de vapeur calculées à partir de la constante de Henry de chacun des composés sont présentées dans le Tableau 19.

	Constante de Henry 12°C [-]	Ceau (mesurée) (µg/L)	Cvap (calculée) (mg/m ³)
Benzène	0.126	11100	1398.6
Toluène	0.139	5030	699.2
Ethylbenzène	0.152	963	146.4
Xylènes	0.141	3483	491.1

Tableau 19 : Concentrations en BTEX dans la phase gazeuse, volatilisée depuis la nappe

L'ensemble des BTEX présentent des forts taux de transfert de la phase aqueuse vers la phase gazeuse. Les phénomènes de volatilisation sont environ cinq fois moins importants depuis la phase aqueuse que depuis la phase organique.

Afin d'évaluer les transferts gazeux au temps t, des analyses de gaz ont été réalisées en mai 2011 sur le site 3 (cf. 4.2.3). Les résultats observés sur un piézair situé à proximité de l'ancien parc à cuves sont présentés Tableau 20.

	C(PzA2) mg/m3
Benzène	2.25
Toluène	2.60
Ethylbenzène	0.27
Xylènes	0.25

Tableau 20 : Concentrations en BTEX au temps t dans la phase gazeuse située au niveau de PzA2

En conclusion, le potentiel maximal de transfert de volatilisation se situe entre la phase pure et la ZNS. Les transferts gazeux mesurés au temps t, dans le piézair PzA2, montrent une faible volatilisation des BTEX au droit du panache.

4.3.1.6 Adsorption

La relation linéaire d'énergie libre pour les HAP et les BTEX de Karickhoff (1981) (cf. Annexe 6) est 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 (cf. Annexe 5).

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}). Le contenu en carbone organique de la matrice aquifère (analysé selon la norme ISO 10694) est d'environ 1400 mg/kg.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

	log Kow [-]	log Koc (L/Kg)	Kd (L/Kg)
Benzène	2.13	1.76	0.08
Toluène	2.75	2.37	0.33
Ethylbenzène	3.14	2.76	0.80
m-, p-Xylène	3.19	2.81	0.90
o-Xylène	3.13	2.75	0.79

Tableau 21 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique et coefficient de partage entre les phases solides et liquides des BTEX sur la matrice aquifère

Les BTEX ont un pouvoir d'adsorption sur la matière organique très faible.

Le facteur de retard a pu être déterminé à partir de la porosité totale du sol (40 %), de la masse volumique apparente du sol (1590 kg/m³) et du coefficient de partage entre les phases solides et liquides (cf. annexe 6). Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

	R [-]
Benzène	1.32
Toluène	2.32
Ethylbenzène	4.20
m-, p-Xylène	4.58
o-Xylène	4.13

Tableau 22 : Facteur de retard des BTEX dans le panache de composés dissous étudié

4.3.1.7 Dilution

Aucun phénomène de dilution d'origine anthropique n'a été détecté au niveau du panache de pollution du site 3.

Les données climatologiques considérées comme représentatives de la zone d'étude, afin de déterminer la pluie utile (la recharge), sont celles de la station Météo-France située sur une commune située à près de 15 km au sud-ouest du site.

. Ces données donnent une recharge moyenne de 251 mm/an, moyenne sur 27 ans (période 1979-2006).

Cependant, les limons des plateaux situés au droit du site peuvent en période hydrologique de hautes eaux se comporter comme des surfaces imperméables. Il est possible qu'une recharge de 251 mm/an soit surestimée.

4.3.2 Mécanismes biotiques

Les voies métaboliques de biodégradation sont estimées à l'aide d'essais au laboratoire ou de l'interprétation de données du site (paramètres biogéochimiques, distribution polluants/métabolites). Quatre méthodes de quantification des mécanismes biotiques responsables de l'Atténuation Naturelle des polluants organiques sont présentées ci-après.

L'ensemble de ces mécanismes vont être étudié à partir des résultats d'analyses réalisées en juin 2012. Les deux zones source alimentant le panache de composés dissous (cf. 4.2.4.2) sont considérées pour l'ensemble des calculs comme ne faisant qu'une. Par conséquent les concentrations en BTEX considérées au droit de la zone source sont celles relevées en P4 pour le benzène et l'éthylbenzène et celles relevées en P22 pour le toluène et les xylènes.

4.3.2.1 Bilan électronique

Le bilan électronique peut être employé pour donner une indication de la capacité de dégradation des polluants dans l'aquifère (Saada, 2012). Cette approche consiste à quantifier la quantité d'accepteur d'électron et à déterminer la quantité de composée organique qu'ils sont susceptible d'oxyder. Il est possible d'estimer la quantité de matière organique consommée en fonction des accepteurs d'électrons présents en se basant sur la stœchiométrie des réactions (cf.3.2).

La quantité de BTEX, potentiellement consommée, par les différents accepteurs d'électrons présent dans le panache de composé dissous du site 3 est présentée Tableau 23. La quantité de chaque accepteur d'électrons nécessaire pour consommer 1 mg de l'ensemble des BTEX a été déterminée en fonction de la quantité nécessaire pour consommer 1 mg de chacun des composés pondéré par la fraction massique du composé dans la nappe.

Les concentrations en sulfates et en nitrates considérées sont celle relevées en Pz8 car il est situé en amont direct du parc à cuve et n'est pas impacté par le flux du panache de composés dissous provenant du poste de distribution. Ce piézomètre n'ayant pas été suivi régulièrement, la moyenne des concentrations relevées en sulfates et nitrates a été considérée.

Les concentrations en MnO₂ et FeIII disponibles ont été calculé à partir des concentrations les plus fortes en MnII et FeII relevées dans le panache de composés dissous au niveau du parc à cuve.

Accepteurs d'électrons	Sulfates	Nitrates	MnO ₂	FeIII
Concentration dans l'eau en accepteurs d'électrons disponibles (mg/L)	98	11	10.8	80.6
Masse nécessaire à la dégradation de 1 mg de BTEX (mg)	3.8	4.7	16.7	40.3
Masse de BTEX qui peut être dégradée (mg)	25.6	2.4	0.6	2.0

Tableau 23 : Quantité de BTEX susceptible d'être consommé en fonction de la quantité d'accepteur d'électrons présent dans le panache de composé dissous

Les quantités de BTEX dissous dans la nappe au niveau de la zone source lors de la campagne de juin 2012 sont présentés Tableau 24.

	Benzène	Toluène	Ethybenzène	Xylène	Somme
Zone source (mg/L)	11.1	5.0	0.96	3.5	20.6

Tableau 24 : Concentration en BTEX à proximité de la zone source (campagne de juin 2012)

Les quantités de nitrate de manganèse IV et de fer III dans l'aquifère sont limitant pour la dégradation des BTEX. Environ 25 % des BTEX peuvent être dégradé par les phénomènes de dénitrification et de réduction du manganèse IV et du fer III. Des conditions plus réductrices sont nécessaires pour dégrader le reste des BTEX par sulfato-réduction.

4.3.2.2 Techniques de régression

La diminution des concentrations en fonction de la distance à la source est fonction de cinq mécanismes principaux :

- La dispersion hydrodynamique
- La volatilisation
- La variation saisonnière du sens d'écoulement
- Le lessivage de la ZNS par la pluie
- La biodégradation

Afin d'évaluer la part de biodégradation dans les mécanismes d'atténuation naturelle, la comparaison le long du panache, des rapports C/C0 de différents polluants peut être envisagée. Cependant le polluant de référence doit être un composé récalcitrant à la biodégradation, présent dans la source de pollution et avoir des coefficients de sorption et de constante de Henry semblable à celle du polluant visé.

Le taux de biodégradation des BTEX peut être approché en comparant l'évolution des concentrations dans le panache en BTEX et en triméthylbenzènes (TMB). Les TMB sont peu biodégradable en condition anaérobie. De plus, le coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et la constante de Henry (H) du naphthalène et de l'acénaphène, présentés Tableau 24, sont du même ordre de grandeur.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes	TMB
Log Koc (L/Kg)	1.76	2.37	2.76	2.81	2.7
H (Pa.m³/mol)	558	673	820	680	518

Tableau 25 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et constante de Henry (H) des BTEX et 1,2,4-TMB

Les trois isomères du TMB (1,2,3-TMB, 1,2,4-TMB et 1,3,5-TMB) ne sont pas dégradés sous des conditions nitrato et sulfato-réductrice mais peuvent être dégradé par réduction du fer III (Chen, 2009). Par conséquent nous utiliserons le TMB comme traceur conservatif dans la zone du panache de composés organiques identifiée comme sulfato-réductrice à savoir entre les piézomètres Pz2 et Pz11.

En considérant que le long du panache entre la zone source et Pz11, les TMB ne sont pas biodégradés et que la diminution des concentrations est la cause des autres phénomènes impliqués dans l'atténuation naturelle alors le taux de biodégradation des BTEX entre Pz2 et Pz11 peut être approché. Les résultats sont présentés sur la Figure 42.

Les concentrations en BTEX considérées au niveau de la zone source et du piézomètre Pz11 sont celles enregistrée en juin 2012. Les concentrations en TMB n'ayant pas été suivies régulièrement, nous avons considérés les moyennes des résultats d'analyses sur les piézomètres Pz2 (pour la zone source) et Pz11 (cf. Annexe 3).

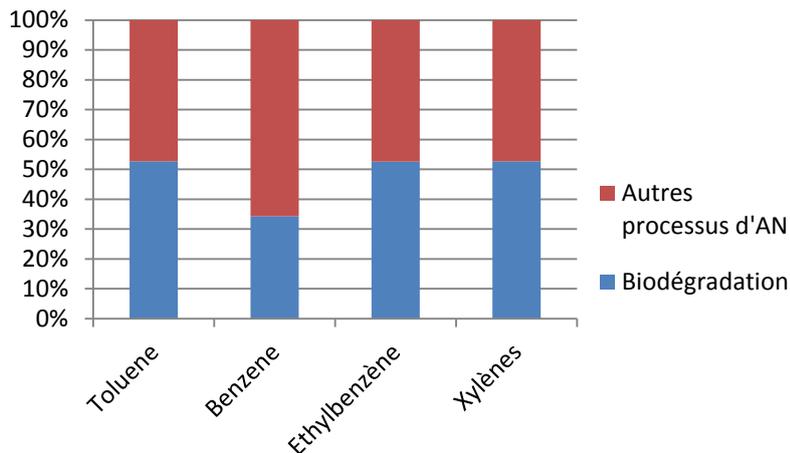


Figure 42 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle pour les BTEX dans le panache entre la zone source et le piézomètre Pz11

En conclusion, les taux de biodégradation entre la zone source et le piézomètre Pz11 sont d'environ 35 % pour le benzène et de 50 % pour les TEX.

4.3.2.3 Bilan de masse

L'estimation quantitative de l'ensemble des mécanismes d'atténuation naturelle des BTEX et des HAP dans le panache de composés dissous est réalisée à partir d'un bilan de masse effectué sur la totalité du panache en composés organique caractérisé en 2D homogène. Les grandeurs sont considérées comme uniformes sur les sections et les volumes considérés. La démarche complète est présentée sur le guide d'atténuation naturelle dans les aquifères du programme MACAOH (MACAOH, 2007).

Le panache est divisé en trois volumes cibles dans lesquels les bilans de masse sont réalisés afin de déduire par différences les mécanismes de dispersion, de dilution et de biodégradation. Le lessivage et la volatilisation sont estimés à l'aide de grandeurs acquises sur le site. Le bilan de masse a été mis en œuvre entre les sections 1 et 2, en conditions anaérobies en concordance avec les données terrains (cf. 4.2.4.4).

Au vue de la localisation des panaches de composés organiques (BTEX), 2 sections perpendiculaires à l'écoulement ont été retenues pour les bilans de masse. Elles sont illustrées Figure 43. La section 1 est située au niveau de la zone source, la largeur de la section est de 16,2 m et l'épaisseur moyenne de la nappe est de 7 m. La section 2 est située à 62,3 m de la source, la largeur de la section est de 49,7 m et l'épaisseur moyenne de la nappe est de 7 m.

Une vitesse moyenne de Darcy est retenue pour chaque section, soit 0,003 m/jr pour les deux sections. La porosité cinématique retenue pour le modèle est de 4 % et la dispersivité transversale est fixée à 1,1 m.



Figure 43 : Section retenue pour le bilan de masse

La formulation du bilan de masse dans chacun des trois volumes de contrôle vient de l'application de l'équation de conservation de la masse en système multiphasique à un composé dissous dans la nappe (hors zone source) (Abriola, 1985). Le bilan de masse est appliqué sur chacun des volumes cibles entre les sections amont et aval en faisant les hypothèses suivantes : absences de terme puits/source au niveau de la zone étudiée, panache stationnaire sur la durée nécessaire à l'eau pour parcourir la distance amont-aval, les phénomènes d'adsorption négligeables en supposant l'équilibre local, concentrations et vitesses d'écoulement de l'eau uniformes sur les sections amont, aval et à l'interface ZS/ZNS.

L'estimation du flux massique associé à chaque mécanisme dans le panache 2D-homogène est présenté ci-dessous.

- Flux convectif de composés dissous

Le flux massique convectif de BTEX et HAP dissous transporté à travers une section de nappe perpendiculaire à l'écoulement s'exprime par l'équation suivante :

$$J_o^{dissous} = C_o \cdot U \cdot S$$

$J_o^{dissous}$: Flux massique de polluant organique dissous dans la direction d'écoulement [MT^{-1}]

C_o : Concentration moyenne en polluant organique [$M.L^{-3}$]

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

S : Superficie de la section de nappe [L^2]

Pour chacune des sections considérées, les flux massiques convectif sont présentés sur les Tableau 26 et Tableau 27.

Section 1		Benzène ($\mu g/L$)	Toluène ($\mu g/L$)	Ethybenzène ($\mu g/L$)	Xylènes ($\mu g/L$)
sous-section					
S1 est	Pz2	1920	5030	849	3483
S1 ouest	P4	11100	397	963	2236
Cmoy(Section 1) ($\mu g/L$)		8833	3886	906	2860
Flux (Section 1) (mg/j)		3005	1322	308	973

Tableau 26 : Caractéristiques retenues pour la section 1 dans la nappe

Section 2		Largeur (m)	Benzène (µg/L)	Toluène (µg/L)	Ethybenzène (µg/L)	Xylènes (µg/L)
sous-section						
S2 est dil-disp	P5-Pz7-P2-Pz12	25.6	1768	285	114	350
S2 est disp	P3	0.6	4440	355	246	1044
S2	Pz11	16.2	3050	13	5	8
S2 ouest disp	P1	0.6	1140	863	614	1653
S2 ouest dil-disp	Pz10	6.7	496	5	2	3
Cmoy (centre) (µg/L)			3050	13	5	8
Cmoy (interm) (µg/L)			3033	52	33	95
Cmoy (total) (µg/L)			2036	166	70	214
Flux (centre) (mg/j)			1038	4	2	3
Flux (interm) (mg/j)			1104	19	12	35
Flux (total) (mg/j)			2125	173	73	223

Tableau 27 : Caractéristiques retenues pour la section 2 dans la nappe

- Calcul des pertes de masse par volatilisation

Des mesures de concentrations gazeuses dans la ZNS, ont permis de calculer le flux diffusif unitaire à partir de la loi de Fick (Kuo, 1999). Des mesures de concentrations gazeuses ont été réalisées lors de la campagne de mai 2011 (cf.4.2.3).

Le flux massique de polluant organique volatilisé depuis la nappe à travers une section au sol comprise entre les 2 sections de nappe amont/aval est exprimé à partir de la relation suivante :

$$J_{sol}^{volatilisé} = dJ_x^{diffusif} \times S_{sol}$$

$J_{sol}^{volatilisé}$: Flux massique de polluant organique volatilisé depuis la nappe [MT^{-1}]

$dJ_x^{diffusion}$: Flux diffusif unitaire calculé [$ML^{-2}T^{-1}$]

S_{sol} : Superficie de la section à travers laquelle transite le flux [L^2]

Le bilan de masse du flux de polluant organique volatilisé depuis la nappe pour chaque volume cible est présenté Tableau 28.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
flux de volatilisation volume central (mg/j)	110.75	85.29	5.97	5.40
flux de volatilisation volume inter (mg/j)	110.75	85.29	5.97	5.40
flux de volatilisation volume total (mg/j)	74.32	63.22	3.58	4.80

Tableau 28 : Flux diffusifs en polluants organiques volatilisés depuis la nappe pour chacun des volumes cibles

- Estimation du flux apporté par lessivage

L'estimation des concentrations en composé dissous de l'eau de pluie arrivant à la nappe peut être estimée à partir :

- D'essais de lixiviation en laboratoire (statique ou dynamique). Ces essais posent des problèmes de représentativité spatiale et temporelle du flux de composé atteignant la nappe. De plus dans le cadre de composés organiques volatils ils sont peu adaptés à cause des phénomènes de volatilisation des composés lors de la manipulation des échantillons sur le terrain ou en laboratoire (filtration, purification des lixiviats...) (cf. 4.3.1.5).
- Des mesures sur le terrain à l'aide de lysimètre terrain (bougie poreuse...). Cependant de tel dispositif sont rarement utilisés sur site et peuvent être difficiles à mettre en place (forte épaisseur de ZNS, importante variation saisonnière du niveau statique...).

L'estimation en composés dissous dans l'eau de lessivage peut être approchée à partir de la concentration en gaz du sol et de la constante de Henry.

Le flux massique de polluant organique apporté par lessivage des vapeurs par les pluies dans le volume entre les deux sections de nappe amont/aval peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$J_{sol}^{lessivé} = I_{pluie-utile}^{moyen} \times S_{sol} \times C_x^{lessivage}$$

$J_{sol}^{lessivé}$: Flux massique de polluant organique lessivé par infiltration de la pluie via la ZNS [MT⁻¹]

$I_{pluie-utile}^{moyen}$: Intensité de la pluie utile [LT⁻¹]

S_{sol} : Superficie de la section à travers laquelle transite le flux [L²]

$C_x^{lessivage}$: Concentration en polluant organique dans l'eau de lessivage s'infiltrant dans la ZNS [ML⁻³]

Le bilan de masse du flux de polluant organique lessivé par la pluie par solubilisation des vapeurs pour chaque volume cible est présenté Tableau 29.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
flux lessivage centre (mg/j)	7.7	5.4	0.4	0.5
flux lessivage inter (mg/j)	7.7	5.4	0.4	0.5
flux lessivage total (mg/j)	5.2	4.0	0.2	0.4

Tableau 29 : Flux de polluant lessivé par les pluies dans la ZNS depuis le panache gazeux

- **Estimation des taux de biodégradation, des flux de dispersion et de dilution**

A partir de l'évaluation des flux de polluants organiques dissous, volatilisés et lessivés pour chaque volume cible, les taux de biodégradation, les flux de dispersion et de dilution peuvent être estimés par différence selon les relations suivantes :

$$R_{biodégradation}^{apparent} = (J_{amont}^{dissous} - J_{aval-total}^{dissous} - J_{sol-total}^{volatilisé} + J_{sol-total}^{lessivé}) \div (\omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent})$$

$$J_{cent-total}^{dilution} = (J_{amont}^{dissous} - J_{aval-int}^{dissous} - J_{sol-int}^{volatilisé} + J_{sol-int}^{lessivé}) - R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent}$$

$$J_{cent-int}^{dispersion} = (J_{amont}^{dissous} - J_{aval-cent}^{dissous} - J_{sol-cent}^{volatilisé} + J_{sol-cent}^{lessivé}) - J_{cent-total}^{dilution} - R_{biodég}^{apparent} \cdot \omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent}$$

$R_{biodégradation}^{apparent}$: Taux moyen apparent de biodégradation entre les sections de nappe amont et aval du polluant organique considéré dissous dans l'eau de nappe [$ML^{-3}T^{-1}$]

$J_{cent-total}^{dilution}$: Flux massique de polluant organique dissous sous l'action de la dilution entre les volumes cible central et intermédiaire [MT^{-1}]

$J_{cent-int}^{dispersion}$: Flux massique de polluant organique dissous sous l'action de la dispersion entre les volumes cible central et total [MT^{-1}]

ω_{cent} : Porosité cinématique moyenne entre les 2 sections de nappe [-]

$V_{ZS-cent}$: Volume cible central [L^3]

En fonction des panaches en accepteurs et donneurs d'électrons, nous avons fait l'hypothèse que le taux de biodégradation dans le volume central est nettement supérieur à ceux dans les volumes extérieurs.

Le bilan de masse entre les sections amont et aval est présenté Tableau 30 pour le volume cible central (le seul dans lequel tous les phénomènes d'atténuation naturelle peuvent être pris en compte).

Bilan centre (mg/j)	Benzène ($\mu g/L$)	Toluène ($\mu g/L$)	Ethybenzène ($\mu g/L$)	Xylènes ($\mu g/L$)
Flux dilution (mg/j)	987.8	133.2	59.2	188.4
Flux dispersion (mg/j)	66.1	14.4	10.2	31.9
R bio (mg/m3/j) hyp 1	2.87	3.86	0.82	2.64
Flux volatilisé centre (mg/j)	110.8	85.3	6.0	5.4
Flux lessivé centre (mg/j)	7.7	5.4	0.4	0.5
Différence amont-aval (mg/j)	1967.5	1317.6	306.5	970.2
% Volatilisation (perte) cent	5.6290	6.4732	1.9478	0.5570
% lessivage (apport) cent	-0.39	-0.41	-0.13	-0.05
% dilution (perte) cent	50.21	10.11	19.33	19.42
% dispersion (perte) cent	3.36	1.09	3.32	3.29
% biodégradation cent	41.20	82.73	75.54	76.78

Tableau 30 : Bilan de masse dans les 3 volumes cibles

La contribution de chaque mécanisme peut être calculée uniquement dans le volume central. La dilution et la dispersion ne sont pas considérées dans le bilan de masse réalisé sur le volume total.

Les Figure 44 et Figure 45 présente la contribution de chaque mécanisme responsable de l'atténuation naturelle dans le panache de composé dissous au niveau du volume central.

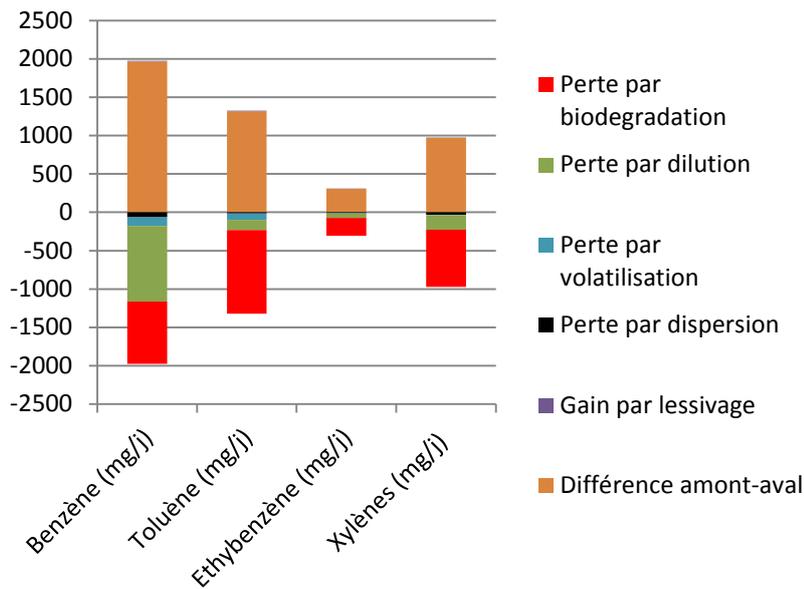


Figure 44 : Flux des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central

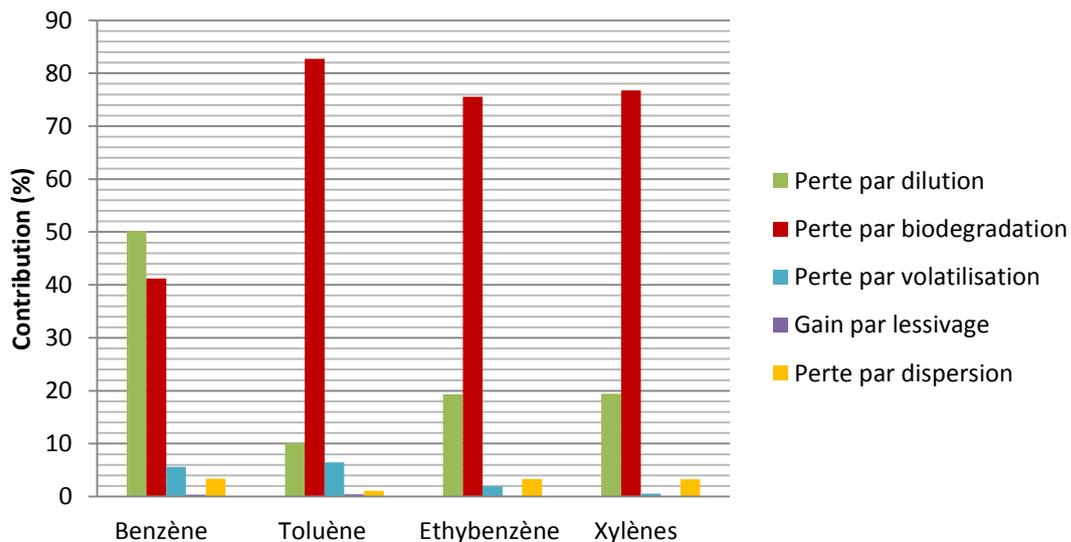


Figure 45 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central

En conclusion, les résultats du bilan de masse réalisée sur le panache de composés organiques présent sur le site 3 mettent en évidence les points suivants :

- Sur l'ensemble des volumes cibles, l'ensemble des composés étudiés montrent une diminution du flux de composés dissous transporté par la nappe entre la section amont et la section aval.
- La dispersion, malgré l'hypothèse haute retenue, apporte une contribution faible à la diminution du flux (de 1,1 à 3,4 % selon les composés).
- Pour l'ensemble des composés, la biodegradation (sauf pour le benzène) est le mécanisme prépondérant dans le volume central. Ce mécanisme est responsable à hauteur de 41 à 83 % de la différence de flux observée entre la section 1 et la section 2.
- Le deuxième mécanisme prépondérant dans la diminution du flux de composés est la dilution.

- Sensibilité des mécanismes d'atténuation naturelle aux paramètres du modèle

Dispersion : En retenant l'hypothèse basse ($\alpha_T = 0,3$), le flux de dispersion est divisé par 3. La diminution des phénomènes de dispersion a peu d'influence sur le taux de biodégradation (augmentation moyenne de 0,5%).

Lessivage des vapeurs de la ZNS par la pluie : En retenant les concentrations gazeuses potentiellement transférables depuis le panache de composés dissous, les concentrations en vapeurs sont de 250 à 2000 fois supérieures à celles retenues dans le scénario de référence (concentrations en vapeurs mesurés). Le flux de lessivage dans ces conditions est surestimé et entraîne un bilan non cohérent de l'ensemble des mécanismes d'atténuation naturelle.

Volatilisation : Les mesures de gaz réalisées sur le terrain sont soumises à de grande variation dépendante des conditions atmosphériques, de la technique de prélèvement et d'analyse. Par conséquent, la sensibilité du modèle a été testée pour des flux de volatilisation divisé ou multiplié par 10. L'augmentation ou la diminution du flux de volatilisation n'entraînent pas de changement notable sur le taux de biodégradation (influence moyenne respective de moins 0,5 % et de plus 0,05 %).

Dilution : La largeur de la section aval joue une influence sur la dilution. Dans le cas d'une diminution de 50 % de la largeur de la section aval, alors le flux de dilution est diminué par 2. Le taux de biodégradation est en moyenne 2 fois supérieur. L'augmentation la plus importante du taux de biodégradation est enregistrée sur le benzène. L'augmentation de 50% de la largeur de la section aval a pour conséquence l'augmentation du flux de dilution de 16 % et la diminution du taux de biodégradation de 48 à 85 %.

Concentration dans le panache de composé dissous : Dans le cas d'une diminution par 2 des concentrations dans l'eau de la nappe, alors les flux de dilution et de dispersion diminue d'un facteur 2, le taux de biodégradation augmente de 7 % pour le benzène, de 4 % pour le toluène et de 2 % pour l'éthylbenzène et les xylènes. Une augmentation par 2 des concentrations a pour conséquence l'augmentation du taux de biodégradation de 6 % pour le benzène, de 3 % pour le toluène et de 2% pour l'éthylbenzène et les xylènes.

Paramètres hydrodynamiques moyen (vitesse de Darcy et porosité cinématique) : Une diminution ou une augmentation de 20% de la vitesse de darcy entraînent respectivement :

- une augmentation du taux de biodégradation prépondérante pour le toluène (+ 0,3 %) et le benzène (+ 0,1 %) ;
- une diminution du taux de biodégradation prépondérante pour le toluène (- 0,2%) et pour le benzène (- 0,1 %).

Des valeurs de porosité cinématique de 1 % et de 10 % ne modifient pas le bilan de masse en termes de prépondérance des mécanismes.

En conclusion, la variation des paramètres du modèle entraîne des variations du taux de biodégradation proportionnelle pour chacun des BTEX étudiés. Le modèle est particulièrement sensible à la largeur de section section aval considérée. En prenant en compte les différents paramètres testés, les variations du taux de

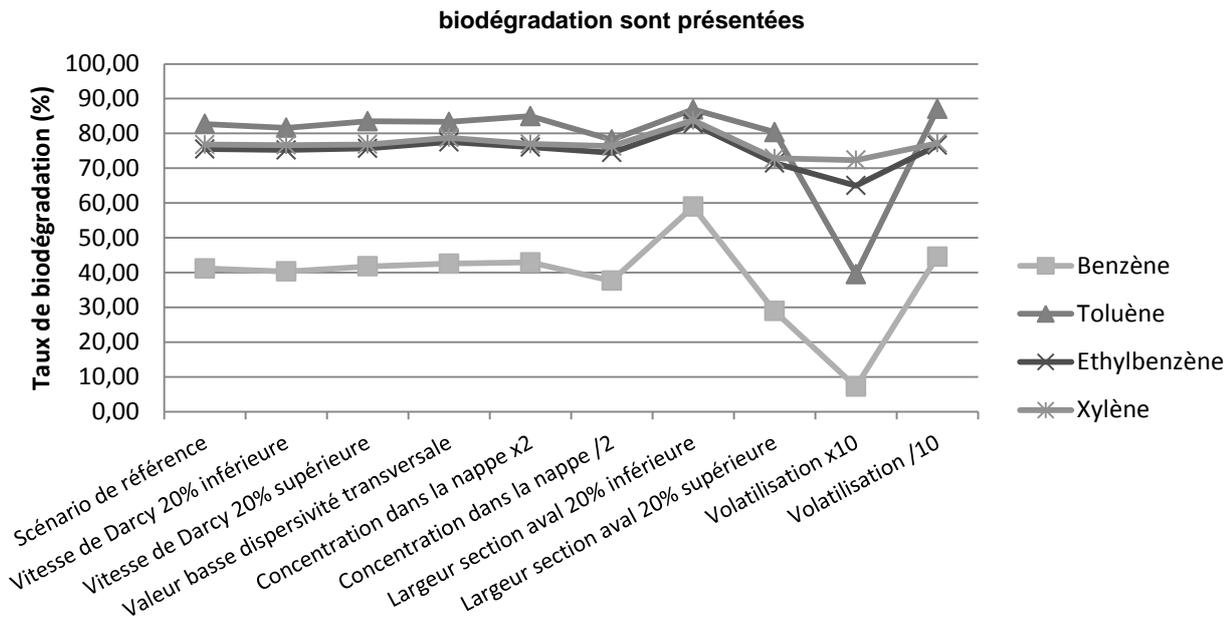


Figure 46.

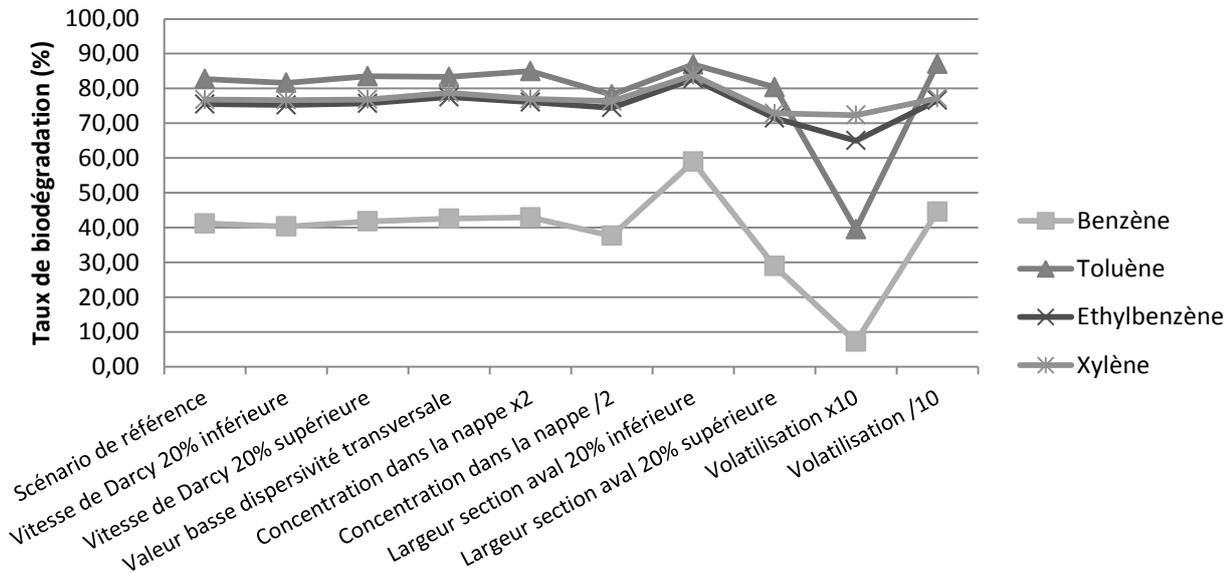


Figure 46 : Synthèse des taux de biodégradation obtenus par différents scénarii

4.3.2.4 Les mesures isotopiques

Des analyses isotopiques des polluants organiques ont été réalisées sur le site 3, afin d'obtenir des informations nécessaires pour la mise en évidence et la quantification des processus de biodégradation. La mise en œuvre des analyses isotopiques et l'interprétation des résultats permettant de quantifier la biodégradation des polluants organiques sont explicités sur le guide méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle (Blessing et al., 2012).

Les processus de biodégradation des polluants organiques peuvent être mis en évidence par les phénomènes de fractionnement isotopique. En effet la biodégradation des composés organiques entraîne un enrichissement en carbone 13 et en deutérium des composés.

Des analyses isotopiques en carbone et en hydrogène ($\delta^{13}\text{C}$ et δD), pour le benzène et le toluène ont pu être réalisées en différents points de l'aquifère en fonction des nouveaux piézomètres installés au cours de l'étude à savoir :

- campagne octobre 2008 – un piézomètre (Pz 2) ;
- campagne novembre 2009 – 8 piézomètres ;
- campagne mars 2011 – 7 piézomètres ;
- campagne janvier 2012 – 11 piézomètres ;
- campagne juin 2012 – 17 piézomètres.

- Caractérisation isotopiques du benzène issue de l'essence

Les analyses isotopiques réalisées sur les eaux prélevées dans les piézomètres Pz2 et P4, présentant respectivement les concentrations en toluène et en benzène les plus élevées (concentration d'environ 11 mg/L de benzène et d'environ 5 mg/L de toluène), donne des valeurs de fractionnement isotopiques en carbone 13 et en deutérium typiques des sources de pollution provenant d'essence. Les signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) en benzène de plusieurs essences sont présentés Figure 47.

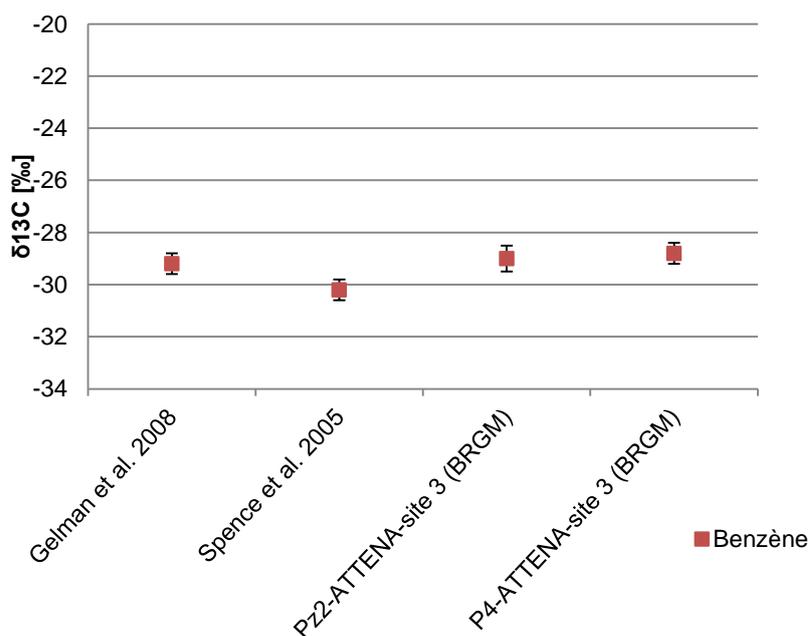


Figure 47 : Signatures isotopiques en ^{13}C du benzène issue de différentes contaminations à partir du pétrole (Blessing et al., 2012)

L'enrichissement isotopique en carbone 13 et en deutérium du fractionnement isotopique des composés organiques présent dans le piézomètre Pz2 (pour le toluène) et P4 (pour le benzène) pourra permettre de mettre en évidence la dégradation des composés.

- Discrimination des sources de pollution

En novembre 2009, une campagne d'analyse isotopique a permis de mettre en évidence l'absence de lien entre les pollutions constatées au niveau des postes de distribution et de l'ancien parc à cuves. En effet les

signatures isotopiques des TEX situé en amont de Pz2 sont très différentes des signatures isotopiques des TEX situé en Pz2 et Pz7, pour une même concentration. Les résultats de cette campagne sont présentés Figure 48.

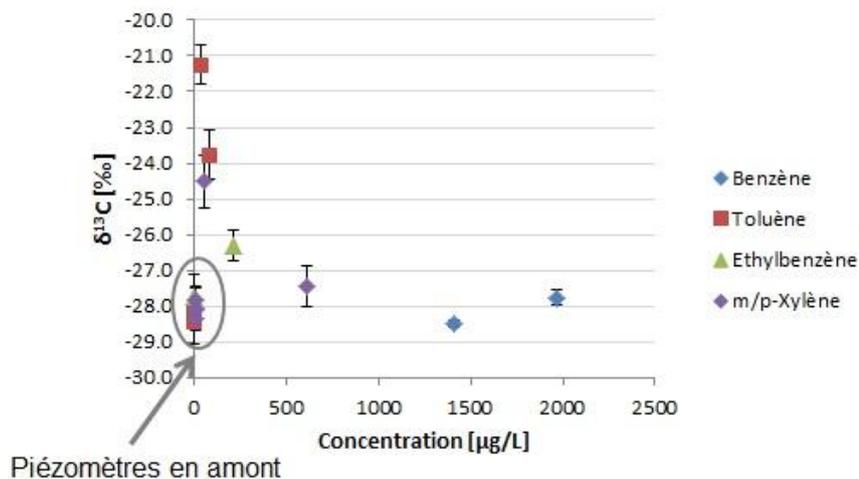


Figure 48 : Ratios isotopiques des piézomètres situés au niveau des postes de distribution et au niveau de l'ancien parc à cuves

- Biodégradation et localisation de la zone source

La campagne isotopie de mars 2011, présentée Figure 49, met en évidence les observations suivantes :

- La diminution des concentrations en toluène à l'aval de la zone source (Pz2) est accompagnée d'un enrichissement isotopique en carbone 13. Cela permet de prouver d'une façon indépendante (en absence de métabolite) la dégradation microbologique du toluène dans les eaux souterraines du site 3.
- Les ratios isotopiques du benzène à l'aval de Pz2 restent stables et mettent en évidence le comportement récalcitrant à la biodégradation du benzène en conditions anaérobies. De plus, le piézomètre Pz2 montre une signature isotopique en benzène typique de celle retrouvé au niveau des zones source pour l'essence (cf. Figure 47) mais des concentrations inférieures aux concentrations en benzène retrouvées le long du panache (Pz7, Pz10 et Pz11). Cela montre que la source principale de benzène n'est pas située en Pz2.

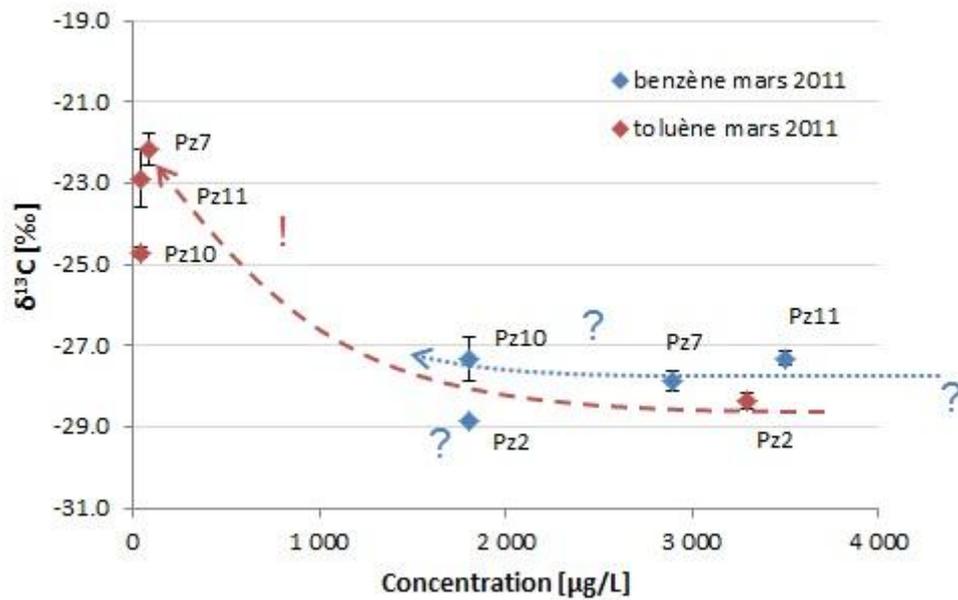


Figure 49 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du benzène et du toluène le long du panache de pollution en mars 2011 (Blessing et al., 2012)

Les campagnes isotopiques de janvier et juin 2012, présentées Figure 50 et Figure 51, ont permis de préciser la zone source en benzène et les phénomènes de biodégradation du benzène et du toluène.

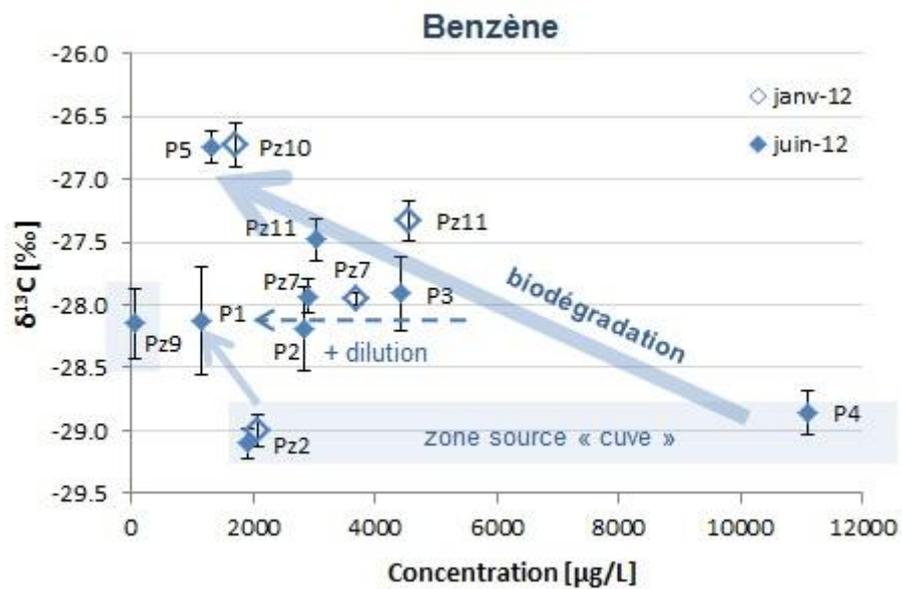


Figure 50 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du benzène le long du panache de pollution en janvier et juin 2012 (Blessing et al., 2012)

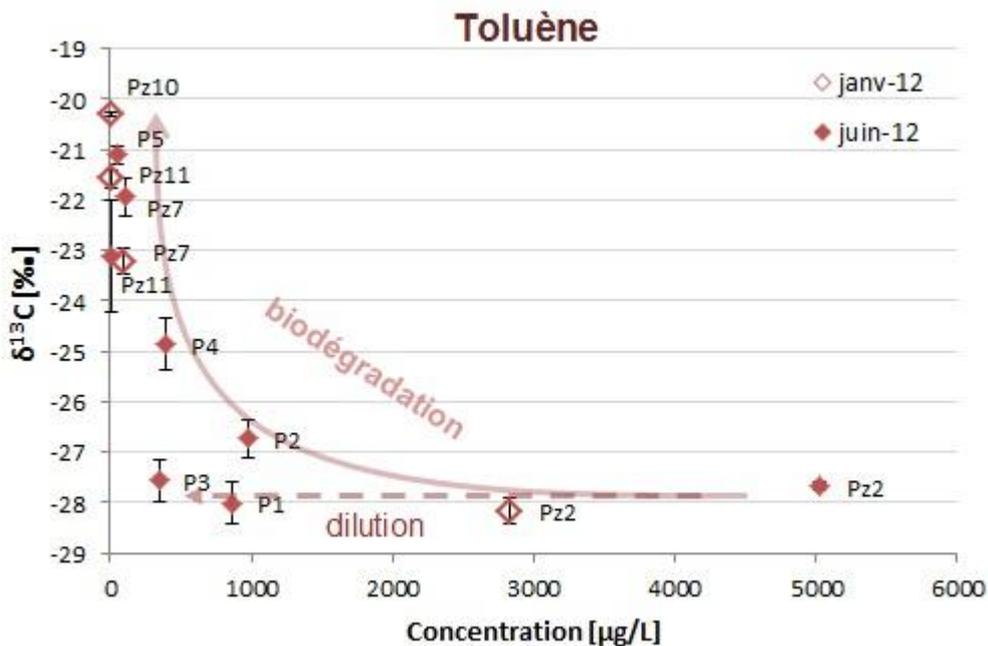


Figure 51 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du toluène le long du panache de pollution en janvier et juin 2012 (Blessing et al., 2012)

Il apparaît que la source alimentant le panache de benzène est située au niveau du piézomètre P4, alors que la source alimentant le panache de toluène est située au niveau du piézomètre Pz2. Cependant le benzène retrouvé en Pz2 et en P4 proviennent de la même essence (même signature isotopique). La source étudiée sur le site 3 au niveau du parc à cuve (provenant de fuites chroniques) ne s'est vraisemblablement pas écoulee dans la ZNS de façon homogène.

Cela peut être dû à la création de zone de perméabilité différente provoqué par les remblais rajouté sur les limons lors de l'excavation des anciennes cuves (réalisée au cours des travaux de novembre 1997).

Le benzène présent en Pz2 alimente le panache de composé dissous principalement en direction de P1. Une biodégradation est mise en évidence entre Pz2 et P1. Le benzène présent en P4 alimente le panache en direction des autres piézomètres présent en aval hydraulique. Des phénomènes de biodégradation du benzène sont mis en évidence entre le piézomètre P4 et les piézomètres P3, Pz11, P5, Pz10. D'autres mécanismes d'atténuation naturelle (dilution, volatilisation, adsorption) semblent être responsables de l'atténuation des concentrations observés dans les piézomètres P2 et dans une moindre mesure au niveau du piézomètre Pz7.

Des phénomènes de biodégradation du toluène sont mis en évidence entre le piézomètre Pz2 et les piézomètres P2, P4, Pz11, Pz7, P5 et Pz10. D'autres mécanismes d'atténuation naturelle (dilution, volatilisation, adsorption) semblent être responsables de l'atténuation des concentrations observés dans les piézomètres P1 et P3.

- Quantification de la biodégradation du benzène et du toluène

Il est possible de déterminer le facteur d'enrichissement $\epsilon_{\text{terrain}}$, qui met en relation la variation des teneurs avec les changements isotopiques observés. Ce facteur permet de mettre en évidence la corrélation entre la concentration et la composition isotopique. La droite de corrélation permet de juger si les processus de dégradation suivent une cinétique de premier ordre (modèle de Rayleigh).

Une quantification précise de la biodégradation d'un composé sur le site étudié implique de connaître les facteurs d'enrichissement spécifique pour les conditions présentes sur ce site. En l'absence des facteurs

appropriés, il est possible d'appliquer des valeurs issues de la littérature pour une première estimation du degré de biodégradation.

Conformément aux observations réalisées sur le terrain pour la zone étudiée, les conditions de biodégradation sont sulfato-réductrice.

Le taux de biodégradation du benzène et du toluène peut être calculé à partir de ces facteurs d'enrichissement (pour les détails du calcul se référer au guide méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle (Blessing et al., 2012)).

Les taux de biodégradation du benzène et du toluène sont calculés avec les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et δD) du benzène et du toluène observées respectivement au niveau des piézomètres P4 et Pz2 et aux piézomètres situés en aval hydraulique; les résultats sont présentés Tableau 31 pour le benzène et Tableau 32 pour le toluène.

	B [%] carbone	±	B [%] hydrogène	±
P4-P2	23.5	6.5	8.5	1.5
P4-P1	27	7	15.5	2.5
P4-Pz7	32.5	8.5	10.5	1.5
P4-P3	32.5	8.5	21	3
P4-Pz11	42	10	23	4
P4-P5	56.5	11.5	33	5
P4-Pz10	57	11	36	5
Moyenne de biodégradation sur le volume central	32.3	9.2	22	3.5

Tableau 31 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de P4 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (Blessing et al., 2012)

	B [%] carbone	±	B [%] hydrogène	±
Pz2-P1	12	0	-	6
Pz2-P3	37	17	22.5	2.5
Pz2-P2	61.5	21.5	23.5	2.5
Pz2-P4	83.5	14.5	72	5
Pz2-Pz11	92	8	89.5	3.5
Pz2-Pz7	95	5	87.5	3.5
Pz2-P5	96	4	87.5	3.5
Pz2-Pz10	97	3	89	3
Moyenne de biodégradation sur le volume central	70.8	13.2	61.3	3.7

Tableau 32 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz2 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (Blessing et al., 2012)

Il convient de noter que les taux de dégradation, calculés sur deux bases autonomes, montrent des résultats plus faibles pour les calculs effectués avec des analyses isotopiques réalisées sur le deutérium.

La moyenne de biodégradation calculée sur les piézomètres du volume central (cf. Figure 46) montre des taux de biodégradation du benzène et du toluène (sur la base des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et δD) sont concordants avec ceux calculés par la méthode du bilan de masse.

Dans ce cas, les approches isotopiques ont permis d'identifier les mécanismes de dégradation dans l'aquifère et de mieux cibler les facteurs ϵ en adéquation avec les conditions sur site afin de calculer les taux de biodégradation.

4.3.2.5 Modélisations numériques

La modélisation numérique peut être utilisée pour quantifier la biodégradation et pour évaluer le temps de disparition de la pollution (modélisation prédictive).

Le logiciel de modélisation utilisé est Rflow 2D (Atteia, 2011). Le module d'écoulement utilise le code Modflow 2000. Il résout les équations différentielles associées à l'hydrodynamique des nappes à l'aide de la méthode des différences finies. Il permet de simuler en deux-dimensions les écoulements de nappes libres ou captives, en milieux poreux. Rflow 2D permet, aussi, de modéliser le transport des traceurs et des substances organiques, la dissolution des phases pures et les réactions de biodégradation de nombreux produits organiques.

Ce logiciel, permettant la modélisation des composés organiques en tenant compte des phénomènes de dissolution et de biodégradation, est accessible aux acteurs des sites et sols pollués grâce à une interface simplifiée.

a) Description du modèle hydrodynamique

- Conceptualisation du modèle

a) Domaine d'étude

La zone modélisée est délimitée en fonction des données piézométriques disponibles. La zone modélisée, présentée Figure 52, s'étend à environ 400 mètres au nord, au sud, à l'est et à l'ouest du site.



Figure 52 : Délimitation du domaine d'étude**b) Discrétisation spatiale**

Le domaine d'étude est discrétisé en éléments rectangulaires de 5 m de large et de 5 m de hauteur. Le maillage utilisé est présenté sur la Figure 53.

**Figure 53 : Maillage du domaine d'étude****c) Modèle monocouche**

Le modèle est réalisé en 2D. L'aquifère du calcaire de brie, d'environ 10 m de profondeur, présente deux faciès différents, les limons des plateaux et les calcaires et argiles à meulière de Brie. Il aurait pu être intéressant de pouvoir modéliser les écoulements en 3D. Seulement, les essais de perméabilité réalisés sur le site 3 n'ont pas permis de mettre en évidence des différences de perméabilité entre les différents faciès. Aussi, les ouvrages n'étaient pas équipés pour la réalisation de prélèvements multi-niveaux.

L'aquifère étudié présente une nappe libre d'une puissance moyenne de 10 m. La géométrie du modèle a été simulée en utilisant les coupes géologiques des piézomètres de la zone d'étude. L'interpolation des altitudes du mur et du toit de l'aquifère est présentée Figure 54 et Figure 55.

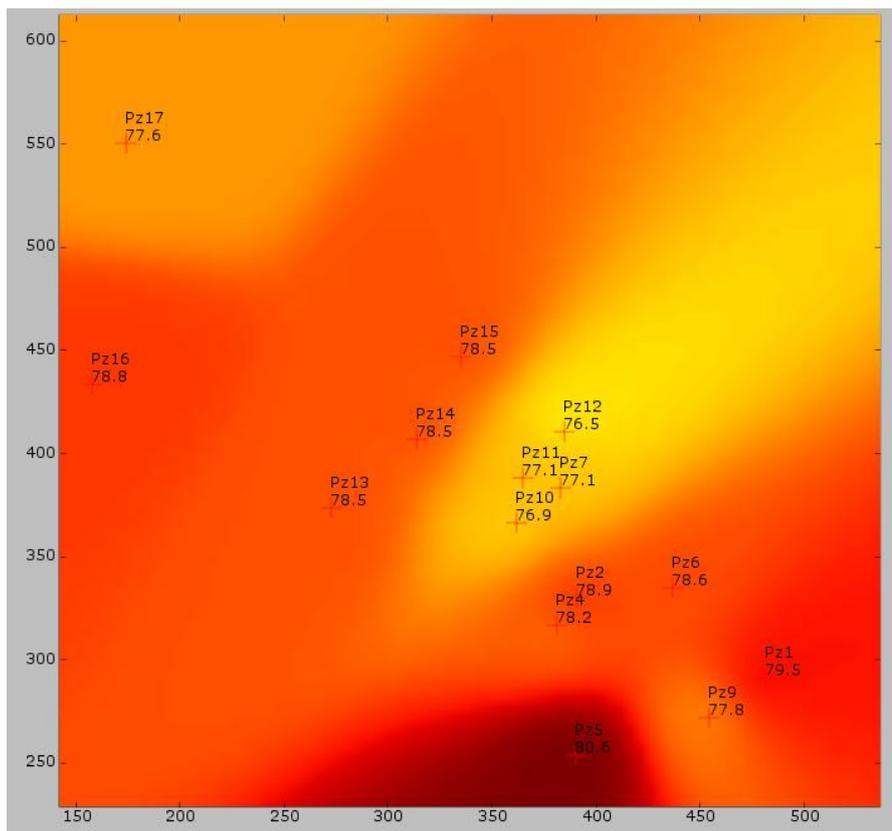


Figure 54 : Altitude du mur de l'aquifère (m NGF)

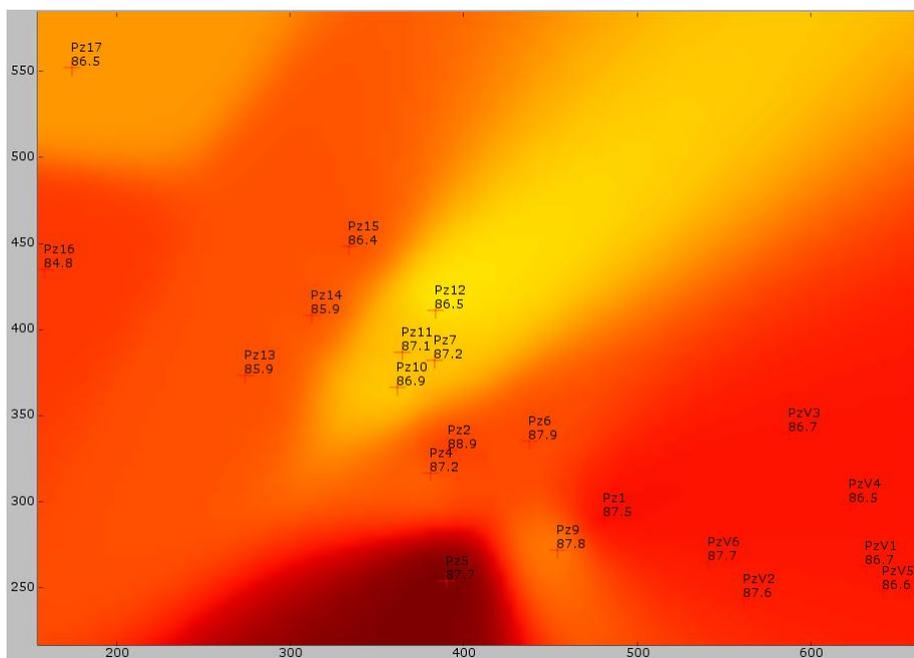


Figure 55 : Altitude du toit de l'aquifère (m NGF)

d) Discrétisation temporelle

La partie écoulement du modèle est calibrée en régime permanent. La simulation de la piézométrie sera réalisée sur la base des hauteurs d'eau enregistrées sur une campagne piézométrique réalisée en période de basses eaux. Dans le cadre où l'étude géochimique du panache de composés dissous a été réalisée en période de hautes eaux (juin 2012) il aurait été intéressant de pouvoir calibrer la piézométrie sur une campagne réalisée en hautes eaux. Cependant, le choix s'est porté sur la chronique piézométrique la plus complète et la plus représentative de la zone d'étude pour la calibration du modèle hydrodynamique. La carte piézométrique simulée, à partir du logiciel Surfer (version 8), pour cette campagne est présentée Figure 28.

- Données d'entrée

a) Conditions aux limites adoptées

Les conditions aux limites adoptées aux extrémités du domaine sont issues de la piézométrie interpolée et sont présentées Figure 56. Elles sont de type potentiel imposé sur les limites nord-ouest et sud-est du domaine et considérées comme des flux nuls sur les deux limites perpendiculaire aux isopièzes.

Au nord du domaine, le potentiel imposé est de 82,8 m NGF et de 85,2 m NGF au sud.



Figure 56 : Conditions aux limites imposées dans le modèle

b) Prélèvements d'eau

Le domaine modélisé ne comporte pas de captage d'eau pouvant être à l'origine d'une modification des écoulements.

c) Recharge

La recharge a été calculée à partir de la pluviométrie et de l'évapotranspiration relevée sur la station de Melun. La recharge est estimée à 251 mm/an. Cependant, d'après Mégnien (1979), les limons des plateaux situés au droit du site peuvent se comporter comme des surfaces imperméables et réduire ainsi de manière importante la recharge. Les écoulements moyens représentent 29 % de la pluviométrie moyenne (Mégnien, 1979). Dans ce cas la pluie efficace, responsable de la recharge, n'est plus que de 46 mm/an.

Il est important de noter que les variations d'infiltration et d'évapotranspiration liée aux différences topographiques, anthropiques, géologiques ou de végétation ont été négligées dans ce calcul.

d) Conductivité hydraulique

Dans le secteur étudié, la conductivité hydraulique est reportée entre 10^{-4} m/s et 10^{-6} m/s (Mégnien, 1979). Une conductivité hydraulique uniforme a été imposée à l'ensemble du domaine d'étude (1.10^{-5} m/s). Ce paramètre pourra être modifié dans la phase de calage du modèle, notamment au niveau du site où les conductivités hydrauliques rencontrées sont faibles (entre 9.10^{-6} et 2.10^{-7} m/s).

e) Points de calage

Les niveaux d'eau des piézomètres relevés sur la zone d'étude sont utilisés pour le calage du modèle. Comme le modèle est calibré en régime permanent, le calage a été effectué sur une chronique piézométrique la plus exhaustive possible et en période de basses eaux (Figure 28).

- **Calibration du modèle**

a) Méthode

Les conditions aux limites, la recharge, les conductivités hydrauliques issues de la littérature sont entrées dans le modèle, puis un calage manuel, par essai-erreurs, est effectué afin de minimiser les écarts entre la piézométrie mesurée et la piézométrie calculée par le modèle.

Le calage est effectué en ajustant :

- Les valeurs de conductivité hydraulique, tout en respectant la fourchette de valeurs reportées pour la couche géologique étudiée,
- La recharge, pour prendre en compte les zones où la recharge est susceptible d'être modifiée en lien avec les différences topographiques, végétatives, anthropiques ou géologiques.

b) Distribution de la conductivité hydraulique

Les valeurs de conductivités hydrauliques insérées dans le modèle, après calage, sont présentées sur la Figure 57.



Figure 57 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude

Au sud du site les conductivités hydrauliques du modèle ont été diminuées afin de reproduire le dôme piézométrique observé ($3,2 \cdot 10^{-6}$ m/s). Au niveau du site les conductivités hydrauliques sont comprises entre $6,3 \cdot 10^{-6}$ et $1,6 \cdot 10^{-6}$ m/s afin d'ajuster les valeurs des charges calculées aux charges observées. Au nord, au nord-ouest et à l'ouest de la zone d'étude la conductivité hydraulique a été augmentée en accord avec la bibliographie (entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $9,5 \cdot 10^{-5}$ m/s).

c) Ajustement de la recharge

Compte tenu de la forte anthropisation du domaine d'étude la recharge pluviométrique a été diminuée à 0.04 m/an.

d) Résultats de simulation

La piézométrie résultant de la procédure de calage est présentée Figure 58. Les lignes de noires sont le résultat de la simulation, les lignes rouges sont les isopièzes de la carte piézométrique établie à partir des relevés du niveau d'eau.

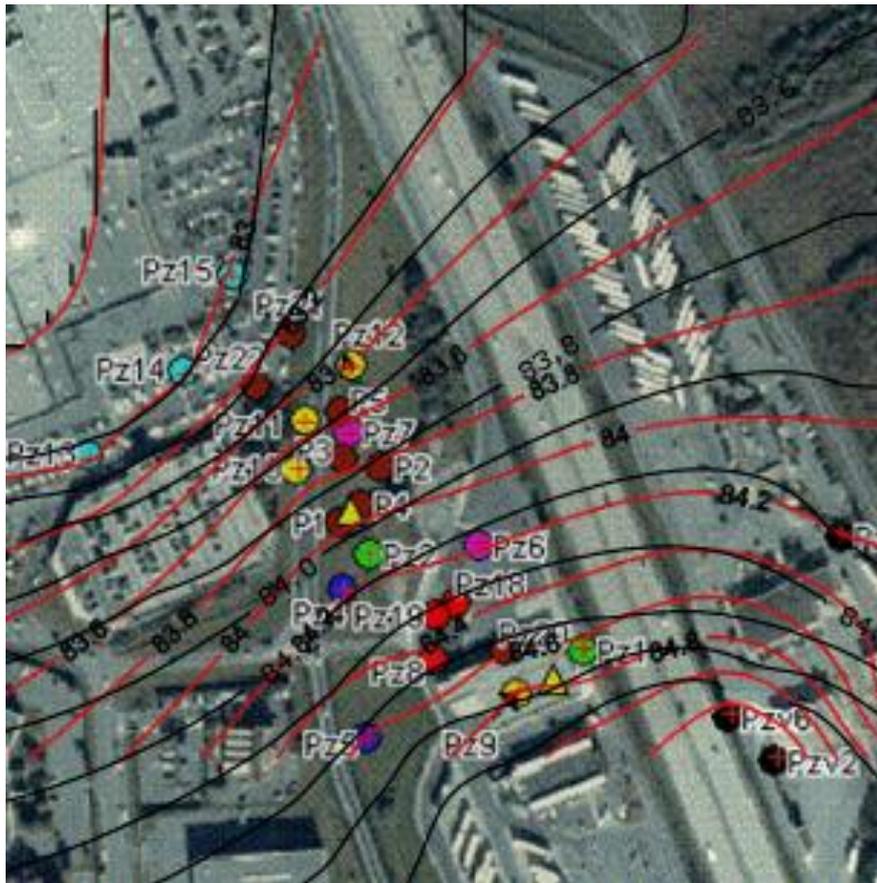


Figure 58 : Carte piézométrique calculée

Après procédure de calage, la différence entre niveau d'eau observé et niveau d'eau calculé est illustrée sur la Figure 59, pour l'ensemble des piézomètres du domaine d'étude. Le Tableau 33 présente le détail des différences de charges pour chacun des piézomètres.

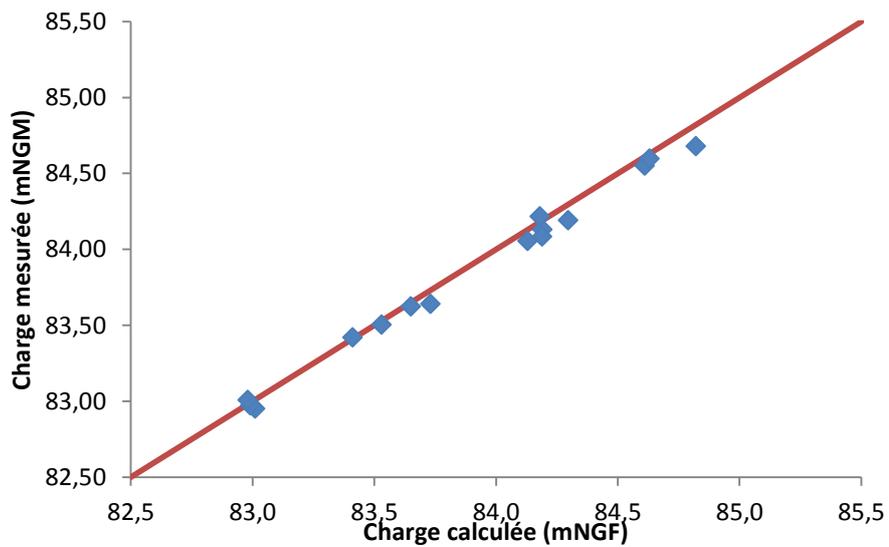


Figure 59 : Niveaux d'eau calculés en fonction des niveaux d'eau observés à l'échelle du site

Piézomètres	Charge mesurée (m NGF)	Charge calculée (m NGF)	Différence Obs-Calc (m)
Pz15	83.01	82.95	-0.06
Pz14	82.99	82.97	-0.02
Pz13	82.98	83.01	0.03
Pz12	83.41	83.42	0.01
Pz11	83.53	83.50	-0.03
Pz10	83.73	83.64	-0.09
Pz7	83.65	83.62	-0.03
Pz2	84.13	84.05	-0.08
Pz4	84.19	84.13	-0.06
Pz5	84.61	84.55	-0.06
Pz9	84.82	84.68	-0.14
Pz1	84.63	84.60	-0.03
Pz6	84.18	84.22	0.04
PzV3	84.19	84.08	-0.11
PzV4	84.30	84.19	-0.10

Tableau 33 : Ecarts entre les niveaux d'eau calculés et les niveaux d'eau observés sur site

A l'échelle du domaine d'étude, la valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0,06 m. Le coefficient de variation s'élève à 3,8 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

b) Modèle réactif

A partir des hypothèses définies dans le chapitre précédent, une simulation du transport des BTEX a été réalisé.

- Conceptualisation du modèle et données d'entrées

a) Discrétisation temporelle

Nous considérons la source de pollution en BTEX présente sur le site comme une source infinie. Le transport sera modélisé en régime permanent.

b) Conditions initiales

Choix des espèces :

Le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène et les benzènes ont été considérés séparément et ont été renseignés dans le modèle dans l'ordre cité ci-dessus. Ainsi, le modèle traitera ces espèces dans l'ordre spécifié. Cet ordre a été établie en fonction des taux d'abattement de chaque composés entre la zone source et la limite aval du panache (le toluène présentant le taux d'abattement le plus fort et le benzène, le taux d'abattement le plus faible).

Concentrations en BTEX :

Les concentrations en BTEX renseignées dans le modèle sont celles enregistrées au niveau de la zone source pour le benzène, l'éthylbenzène et les xylènes. La concentration initiale en toluène a été augmentée afin d'améliorer la calibration des concentrations mesurées dans le panache de composées dissous. Le

toluène est le composé le plus facilement dégradé et il est le premier à être oxydé par les accepteurs d'électrons dans le cadre d'une catalyse microbienne. Dans les prélèvements effectués au niveau de la zone source les concentrations en toluène sont donc sous-estimées. Les concentrations initiales en BTEX renseignée dans le modèle sont présentées Tableau 34.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Zone source (mg/L)	11	7.5	0.96	3.5

Tableau 34 : Concentration en BTEX à proximité de la zone source (campagne de juin 2012) considérées dans le modèle numérique

Facteur de retard :

Les facteurs de retard renseignés dans le modèle sont ceux calculées au 4.3.1.6 pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes. Pour améliorer la calibration du panache de benzène, le facteur de retard de ce composé a été augmenté à 2,07. Les facteurs de retard renseignés dans le modèle sont présentés Tableau 35.

	R [-]
Benzène	2.07
Toluène	2.32
Ethylbenzène	4.20
m-, p-Xylène	4.58
o-Xylène	4.13

Tableau 35 : Facteurs de retard des BTEX considérés dans le modèle numérique

Concentrations en accepteurs d'électrons :

Le logiciel utilisé pour la réalisation du modèle numérique ne permet pas de prendre en compte le manganèse et le fer comme accepteur d'électron. Compte tenu de la faible implication du MnIV et du FeIII dans la dégradation des BTEX (cf. 4.3.2.1), nous pouvons faire l'hypothèse que seul les nitrates et les sulfates sont mis en jeu dans les mécanismes de biodégradations.

Les concentrations en accepteurs d'électrons renseignés dans le modèle sont celles présentées au 4.3.2.1 et présentés Tableau 36.

Accepteurs d'électrons	Sulfates	Nitrates
Concentration dans l'eau en accepteurs d'électrons disponibles (mg/L)	98	11

Tableau 36 : Concentrations en accepteurs d'électrons considérées dans le modèle numérique

Conditions aux limites :

La zone source a été introduite à proximité des deux zones sources identifiées soit entre les piézomètres Pz2 et P4.

Points de calage :

Les points de calage sont les concentrations en BTEX observées en juin 2012 (cf. Annexe 5).

- **Calibration du modèle**

Un calage manuel par essais-erreurs est effectué afin de minimiser les écarts entre les concentrations en BTEX observée et les concentrations calculées par le modèle, en ajustant :

- Les valeurs de dispersivité longitudinale et latérale,
- Les cinétiques de biodégradation.

a) Dispersivité longitudinale et latérale

La dispersivité longitudinale et transversale respectivement estimées à 3,4 m et entre 0,3 et 1,1 m ont été fixées dans le modèle à 6 m et 0,6 m afin d'optimiser la calibration des concentrations en BTEX.

b) Cinétiques de dégradation

Les cinétiques de dégradation ayant permis de calibrer les concentrations numériques sont les suivantes :

- Réactions instantanées entre les BTEX et les nitrates. L'ensemble des nitrates est consommé en accord avec les observations réalisées sur le terrain (cf. Annexe 4).
- Réactions cinétiques entre les BTEX et les sulfates. Dans le modèle, les sulfates ne sont pas entièrement consommés par la dégradation des BTEX. Cependant, les observations terrains montrent une consommation de l'ensemble des sulfates sur les piézomètres P4, P3 et Pz11. Il est possible que la consommation de l'ensemble des sulfates présent dans le panache de composés dissous soit consécutive à la dégradation des autres hydrocarbures (HCT C10-C40) présent dans le panache de pollution (cf. Annexe 3) et non pris en compte dans le modèle. Néanmoins, le modèle représente bien la zone la plus pauvre en sulfates au niveau des piézomètres P4, P3 et Pz11. Les cinétiques de dégradations des BTEX en conditions sulfato-réductrice

- **Résultats de simulation**

Après la procédure de calibration, la différence entre les concentrations observées et concentrations calculées en BTEX est illustrée sur les Figure 60, Figure 61, Figure 62, Figure 63.

a) Benzène

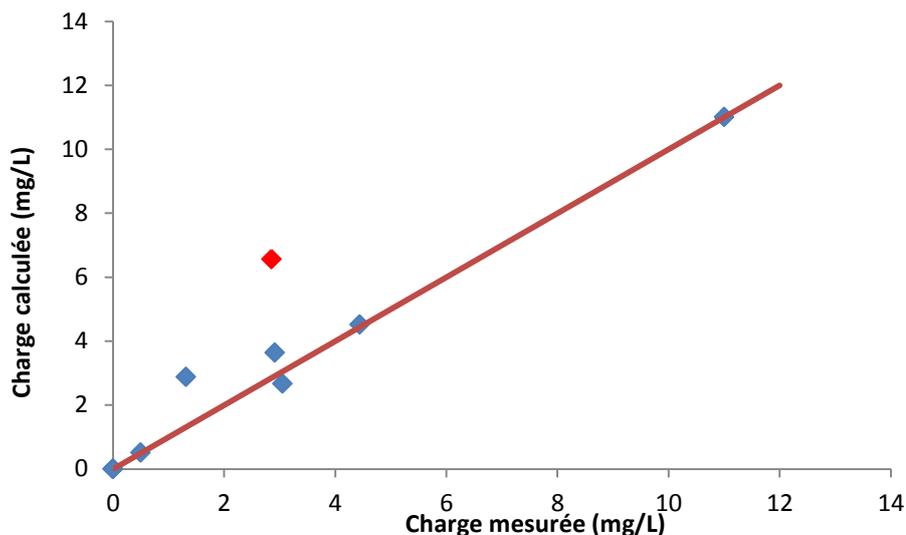


Figure 60 : Concentration en benzène calculés en fonction des concentrations en benzène observée au niveau du site

La valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0.65 mg/L. Le coefficient de variation est de 11,8 %. Ces valeurs sont considérées comme non acceptables par les normes ASTM. Cependant, il n'est pas possible de calibrer le modèle pour les panaches de toluène et de benzène de manière acceptable au niveau du piézomètre P2. Dans le cas présenté ci-dessus, les concentrations en P2 sont simulées de manière acceptable pour le toluène (cf. Figure 61) et sont surestimées pour le benzène (point en rouge).

Dans le cas où le panache de benzène est calibré sans prendre en compte le piézomètre P2, alors la valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0.31 mg/L et le coefficient de variation est de 5,4 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

b) Toluène

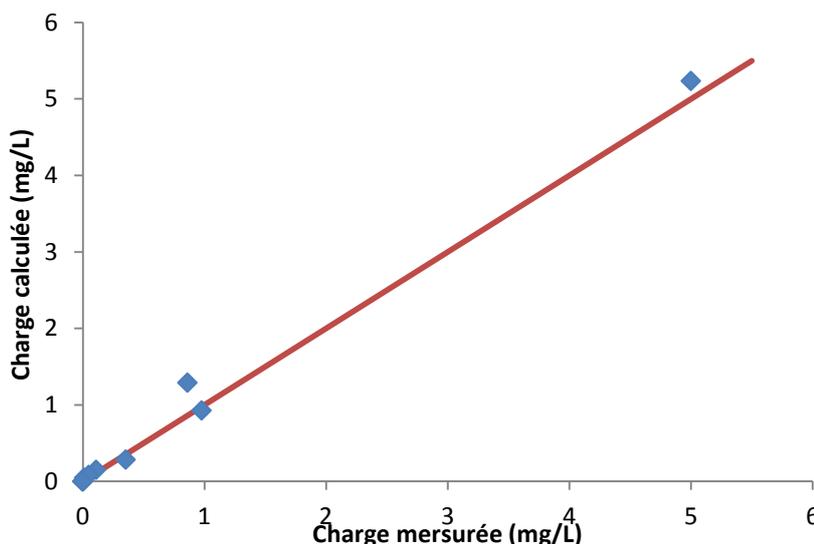


Figure 61 : Concentration en toluène calculés en fonction des concentrations en toluène observée au niveau du site

La valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0.08 mg/L. Le coefficient de variation est de 3 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

c) Xylènes

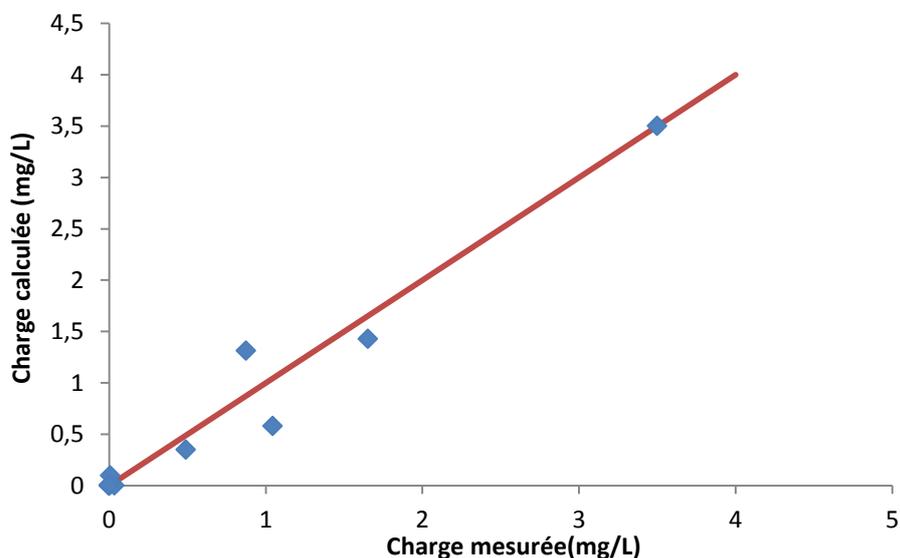


Figure 62 : Concentration en xylènes calculés en fonction des concentrations en xylènes observée au niveau du site

La valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0.13 mg/L. Le coefficient de variation est de 6 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

d) Ethylbenzène

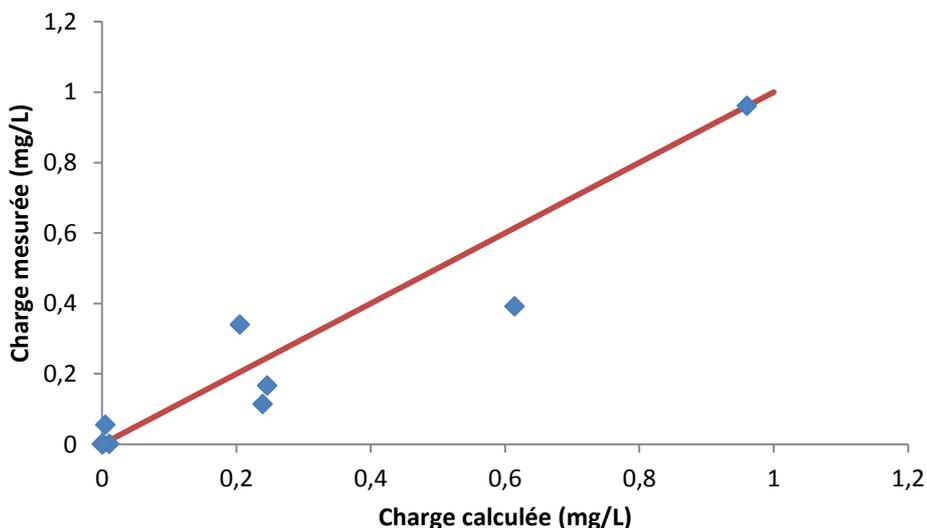


Figure 63 : Concentration en éthylbenzène calculés en fonction des concentrations en éthylbenzène observée au niveau du site

La valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0.06 mg/L. Le coefficient de variation est de 9,5 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

En conclusion, la calibration du modèle est plus aboutit pour le toluène et les xylènes que pour l'éthylbenzène et le benzène. Compte tenu d'une différence de la zone source responsable de l'émission du toluène et du benzène dans le panache de composés dissous, il est difficile de mettre en œuvre une calibration homogène pour l'ensemble des paramètres.

Pour améliorer les résultats, il serait intéressant d'utiliser un logiciel permettant de modéliser deux sources de pollution.

- Quantification de la biodégradation

En comparant les concentrations calculées par le modèle calé à partir des phénomènes de biodégradation et les concentrations calculées sans phénomène de biodégradation, il est possible de quantifier le taux de biodégradation responsable de l'abattement des concentrations en BTEX.

Les concentrations en benzène et en toluène observées sur le site en juin 2012, simulées par le modèle calibré à partir de cinétique de dégradation et celles simulées par le modèle sans aucun phénomène de biodégradation sont présentés Figure 64 et Figure 65.

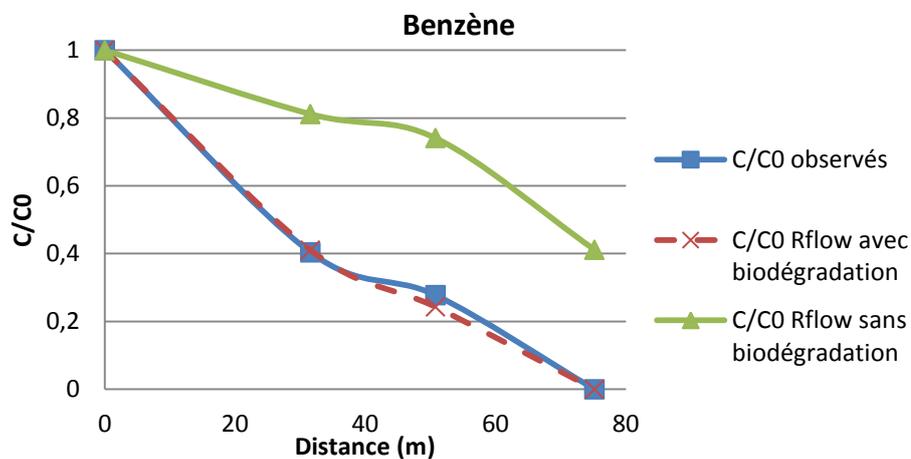


Figure 64 : Concentrations en benzène observés en juin 2012, simulées à l'aide du logiciel Rflow avec et sans la prise en compte des phénomènes de biodégradations

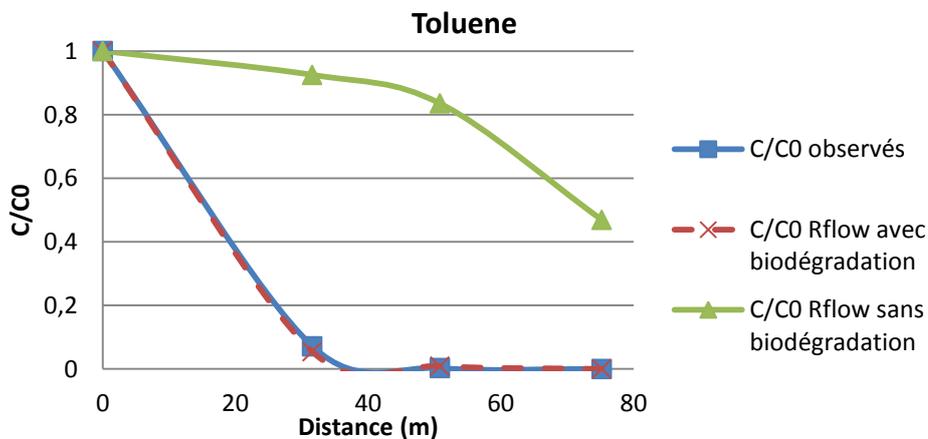


Figure 65 : Concentrations en toluène observés en juin 2012, simulées à l'aide du logiciel Rflow avec et sans la prise en compte des phénomènes de biodégradations

A partir de la technique de régression présentée au 4.3.2.2, les taux de biodégradation en toluène et en benzène ont pu être calculés. Les résultats sont présentés Tableau 37.

Ouvrages	Taux de biodégradation (%)	
	Benzène	Toluène
P3	68.0	92.1
Pz11	65.7	83.4
Pz22	41.1	46.9

Tableau 37 : Taux de biodégradation du benzène et du toluène calculées à partir du modèle numérique entre la zone source et les piézomètres situés à l'aval (P3, Pz11 et Pz22)

En l'absence des phénomènes de biodégradation, le panache de benzène et de toluène s'étendrait jusqu'aux premiers bâtiments de la zone commerciale située à environ 130 m au nord-ouest du site alors que dans la réalité le panache de benzène s'étend à environ 80 m à l'aval de la zone source.

L'extension du panache de benzène modélisé sans les phénomènes de biodégradation (jusqu'à l'isoconcentration 1 mg/L) et le panache de benzène modélisé en accord avec les données observées (jusqu'à l'isoconcentration 0 mg/L) sont présentés Figure 66.

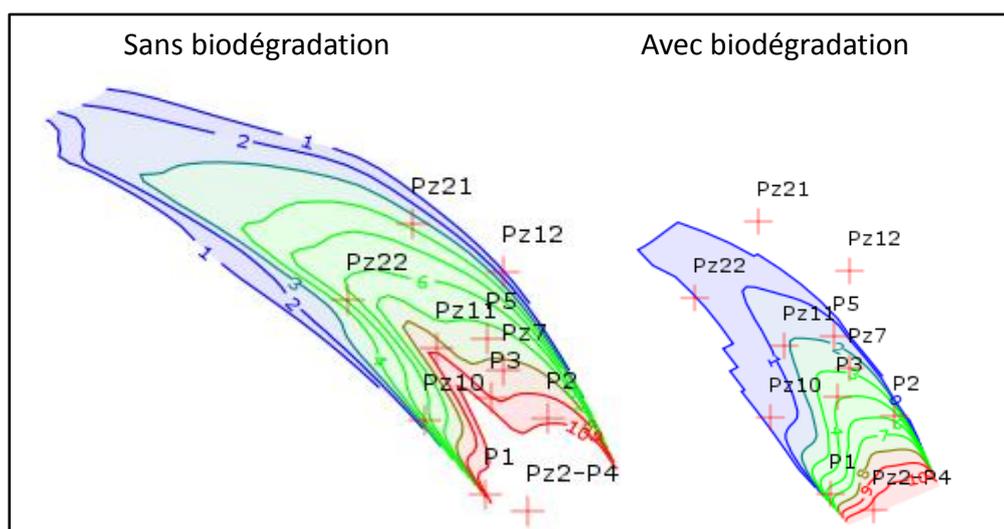


Figure 66 : Extension du panache de benzène sans les phénomènes de biodégradation

- Sensibilité du modèle

a) Conductivité hydraulique

L'augmentation de 20 % des conductivités hydrauliques n'entraîne pas une modification importante de la piézométrie mais modifie la calibration des concentrations en benzène. La diminution de 20 % des conductivités hydraulique n'a pas d'effet notable sur la calibration de la concentration en benzène et en toluène mais dégrade la calibration des hauteurs d'eau enregistrées sur le site.

b) Dispersivité longitudinale et transversale

L'augmentation et la diminution de la dispersivité longitudinale de 20 % n'entraîne aucune modification notable à la calibration du modèle. La prise en compte de la valeur basse ou haute de la dispersivité transversale (cf. 4.3.1.2) n'améliore pas la calibration du modèle.

La valeur absolue de la moyenne des résidus, qui donne des informations sur l'amplitude moyenne des différences entre les concentrations en benzène et en toluène et entre les hauteurs d'eau simulées et mesurées est présentée pour chacun des paramètres testés sur la Figure 67.

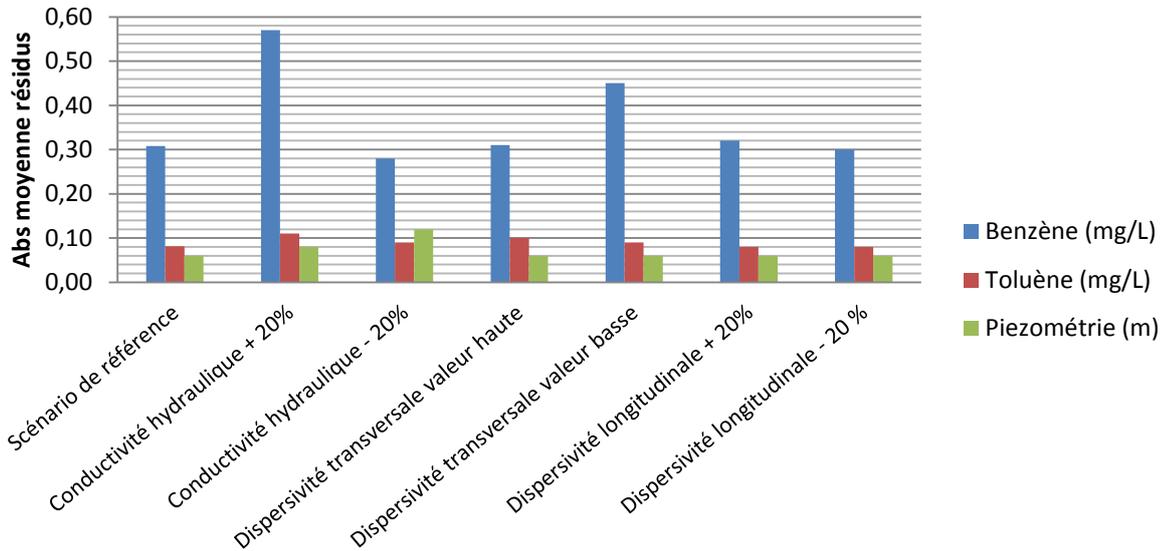


Figure 67 : Synthèse des valeurs absolues de la moyenne des résidus obtenus pour différent scénarii

En conclusion les paramètres les plus sensibles pour le modèle sont l'augmentation de la conductivité hydraulique et la diminution de la dispersivité transversale.

4.3.2.6 Synthèse des résultats

Le Tableau 38 présente la synthèse des résultats de quantification de la biodégradation entre la zone source et le piézomètre Pz11, par les différentes techniques proposées ci-dessus.

Méthode	Benzène	Toluène
Régression linéaire	34	53
Modèle analytique	42 ± 9 %	83 ± 8 %
Analyses isotopique	32 ± 9 %	71 ± 13 %
Modèle numérique	66	83

Tableau 38 : Quantification de la biodégradation selon quatre méthodes : régression linéaire, modèle analytique, analyses isotopiques et modèle numérique

En conclusion, la quantification du taux de biodégradation a pu être mise en œuvre à partir de quatre méthodes différentes. L'ensemble de ces méthodes met en évidence des phénomènes de biodégradation des BTEX.

En ce qui concerne le site 3, la méthode de régression linéaire par comparaison des concentrations entre un polluant et un traceur conservatif est adaptée dans le cas du benzène et apparaît peu adaptée pour le

toluène, compte tenu de la différence de comportement entre le traceur (TMB) et le polluant (toluène). En effet les TMB sont plus volatiles et s'adsorbent d'avantage que le toluène. Pour obtenir de bon résultat avec cette méthode, il est nécessaire de pouvoir mettre en évidence un traceur conservatif parfait autant que faire se peut du polluant étudié.

Le modèle analytique réalisé à partir d'un bilan de masse entre deux sections perpendiculaire au panache a l'avantage de permettre la quantification de l'ensemble des mécanismes d'atténuation naturelle. Sa mise en œuvre repose sur une acquisition et une interprétation minutieuse des paramètres hydrogéochimiques du panache de composés dissous étudié.

Les analyses isotopiques permettent de quantifier les phénomènes de biodégradation des autres phénomènes impliqués dans l'abatement des concentrations en polluant le long du panache. Les résultats sont dépendants du bon positionnement des points de surveillance. En effet il est nécessaire de disposer d'un transept de points de prélèvement longitudinal au panache pour pouvoir mettre en évidence la biodégradation et d'un transept transversal au panache pour mettre en évidence la dilution.

Les taux de biodégradation du benzène et du toluène calculés à partir du modèle analytique et des analyses isotopiques donnent des résultats équivalents.

La modélisation réactive permet de mettre en évidence et de quantifier les mécanismes de biodégradation. A ce jour, cette méthode est la plus complète et la plus précise mais repose sur une représentation solide de l'ensemble des phénomènes hydrodynamique, de transport non réactif, de dissolution et de transport réactif en zone saturée. Dans cette étude, le taux de biodégradation du benzène est sous-estimé parce que les phénomènes de volatilisation n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Il apparait donc que la modélisation par le biais du logiciel Rflow 2D n'est pas adaptée pour quantifier la biodégradation du benzène.

La réalisation de ces méthodes peut être itérative en fonction des résultats et des enjeux. Les moyens à mettre en œuvre pour la réalisation des différentes méthodes doivent être réfléchis, proportionnés et progressifs selon l'ordre réalisé ci-dessus.

5) Modèle prédictif

L'évaluation du temps de disparition de la pollution est envisageable à partir du moment où la caractérisation de la zone source résiduelle a pu être réalisée. En effet il est nécessaire de connaître les masses de polluants en jeu pour pouvoir déterminer la durée de libération des contaminants dans la nappe.

Dans le cas du site 3, les données historiques n'ont pas permis de réaliser un bilan de masse précis de la pollution présente sur site, puisque la quantité exacte d'essence déversée n'est pas précisément quantifiée et qu'aucune phase organique libre n'a été observée sur le site.

Lors du battement du niveau de la nappe, le panache est alimenté en benzène au niveau de la zone source soit par des phénomènes de dissolution de phases pure piégées dans la matrice poreuse de la ZNS, soit par des phénomènes de désorption du benzène adsorbé sur la matrice poreuse de la ZNS. Les transferts de masse entre la phase eau et la phase solide ou entre la phase eau et la phase organique ne sont pas régis par des conditions d'équilibre local et la proportion de chacun des phénomènes responsables du transfert est difficilement quantifiable. De plus ce transfert est dépendant des niveaux de nappe qui sont très variables au niveau du site.

Par conséquent, en première approche, la modélisation prédictive a pu être construite à partir d'une diminution des flux de benzène basée sur la diminution des concentrations en benzène observée sur le piézomètre Pz2.

5.1 Diminution des flux observés en Pz2

Les concentrations en benzène au niveau du piézomètre Pz2 diminuent. En effet, dans les mêmes conditions hydrogéologiques en mars 2007 et en juin 2012, les concentrations en benzène en Pz2 sont passées de 5,8 à 1,9 mg/L. La diminution des concentrations est la conséquence d'une diminution des flux de benzène émis depuis la zone source.

A partir de cette observation, il a été possible de déterminer une cinétique de diminution des concentrations en benzène dans les conditions hydrogéochimiques du site à 0,74 mg/L/an. Les observations ayant permis la réalisation de cette estimation sont présentées Tableau 39.

	Temps	C Benzène	Cinétique de diminution des concentrations
Date	(an)	(mg/L)	(mg/L/an)
mars-07	0	5.8	0.74
juin-12	5.3	1.9	
oct-08	0	3.8	0.74
mars-12	3.5	1.2	

Tableau 39 : Concentration en benzène au piézomètre Pz2 en mars 2007 et juin 2012 et cinétique de diminution des concentrations associées

En première approche, la diminution des concentrations en benzène observées au piézomètre Pz2 a été utilisée pour simuler la diminution des concentrations en benzène émise au niveau de la zone source au cours du temps. Le t0 correspond à la concentration en benzène au niveau de la zone source en juin 2012. Le panache de benzène ne sera plus alimenté au niveau de la zone source à t = 14,9 ans. Les concentrations renseignées dans le modèle au cours du temps sont présentées Tableau 40.

t (ans)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16
C zone source (mg/L)	11.0	9.5	8.0	6.5	5.1	3.6	2.1	0.6	0.0

Tableau 40 : Concentrations en benzène, renseignées dans le modèle, au cours du temps au niveau de la zone source

5.2 Résultats de simulation

La masse de chaque constituant, considérée dans le modèle, dans la zone source en fonction du temps est présenté sur la Figure 68.

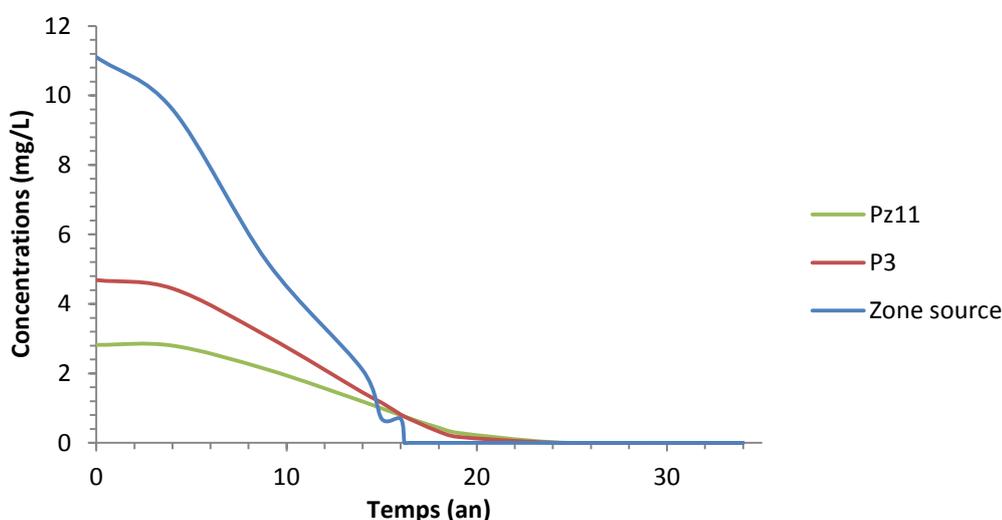


Figure 68 : Concentrations en benzène au niveau de la zone source, en P3 et Pz11 au cours du temps

En accord avec les hypothèses de départ, les concentrations en benzène au niveau de la zone source devrait être nulle dans 16 ans. Dans ces conditions, les prédictions du modèle permettent d'estimer des concentrations en benzène inférieure à 1 µg/L dans 24,5 ans au niveau du piézomètre P3 et dans 29 ans au niveau du piézomètre Pz11.

5.3 Sensibilité du modèle prédictif

Les résultats du modèle prédictif sont dépendant des concentrations à la source renseignées dans le modèle. Ces concentrations ont été calculées à partir de la cinétique de diminution des concentrations, déterminée à partir des observations terrain.

La cinétique de diminution des flux utilisée dans le modèle a été calculée à partir de concentration relevée en période de hautes eaux. En période de basse eaux en octobre 2008 et en mars 2012, la cinétique de diminution est la même comme on peut le constater sur le Tableau 41.

	Temps	Benzène	Cinétique de diminution des concentrations
Date	(an)	C (mg/L)	(mg/L/an)
oct.-08	0	3.79	0.74
mars-12	3.5	1.19	

Tableau 41 : Concentration en benzène au piézomètre Pz2 en octobre 2008 et en mars 2012 et cinétique de diminution des concentrations associée

La sensibilité du modèle est fonction de la cinétique de diminution des concentrations. Une augmentation ou une diminution de cette valeur de cinétique entrainera une diminution ou augmentation proportionnelle du temps de disparition du panache de benzène.

5.4 Synthèse

Les investigations complémentaires ainsi que les études de quantification de l'efficacité de l'atténuation naturelle ont permis de déterminer à l'aide d'une modélisation prédictive le temps nécessaire aux phénomènes d'atténuation naturelle pour éliminer la contamination en BTEX du site 3.

En accord avec les résultats de l'étude, la contamination en benzène aura disparu dans moins de trente ans. Compte tenu de ces résultats l'option de gestion par atténuation naturelle semble viable pour ce site.

6. Synthèse et définition du plan de surveillance

6.1 Synthèse des données relatives à la source et au panache de pollution

6.1.1 La zone source

L'ensemble des travaux de caractérisation de la zone source ont permis d'identifier des sols imprégnés en BTEX soit en phase organique soit en phase adsorbée au niveau de la zone de battement saisonnier de la nappe. Le volume de sol impacté est d'environ 525 m³ pour des saturations en BTEX supérieures à 0,6 %. D'après le modèle prédictif, la zone source en benzène dans les sols ne devrait plus alimenter le panache de composé dissous dans environ 15 ans. Cette hypothèse doit être vérifiée par un suivi dans le temps des concentrations en zone source. De plus les concentrations en benzène seront inférieures à 1 µg/L dans moins de 30 ans.

6.1.2 Le panache de composés gazeux

La réalisation de piézomètres situés aux abords extérieurs du site (Pz11 et Pz10) ont permis de mettre en évidence la présence de benzène et de toluène en phase gazeuse dans la zone non saturée de l'aquifère au nord-ouest du site. Au droit du panache gazeux mis en évidence (cf. Figure 31) l'occupation du sol est composée de parcelles enherbées, d'une route, et d'un parking. Les composés volatils subissent une forte dilution en air extérieur compte tenu de la vitesse du vent. Par conséquent la voie d'exposition par inhalation de l'air extérieur n'est pas une voie d'exposition pertinente.

6.1.3 Le panache de composés dissous

Le panache de composés organiques dissous se dirige vers le nord / nord-ouest. Le panache est vraisemblablement alimenté par deux sources d'essence, consécutives à des fuites chroniques des cuves situées au niveau de l'ancien parc à cuves. La première est située à proximité du piézomètre Pz2. Les concentrations en benzène en Pz2 diminuent depuis octobre 2008. Cela met en évidence une diminution de la quantité de BTEX dans les sols dans cette zone. La deuxième source en BTEX alimentant le panache est située au niveau du piézomètre P4 et ne présente pas de diminution des concentrations.

Seul le panache de benzène sort du site avec des concentrations de l'ordre de 3 mg/L au niveau du piézomètre Pz11. La fin du panache se situe au niveau des piézomètres Pz21 et Pz22. Aucun usage des eaux n'est enregistré à proximité du panache de composé dissous. Par conséquent l'usage des eaux souterraines et superficielles dans le secteur d'étude n'est pas vulnérable compte tenu de l'extension du panache de BTEX issue du site 3.

6.2 Schéma conceptuel

A partir des nouvelles données concernant la source de pollution et les panaches de composés dissous et gazeux, un nouveau schéma conceptuel peut être établi.

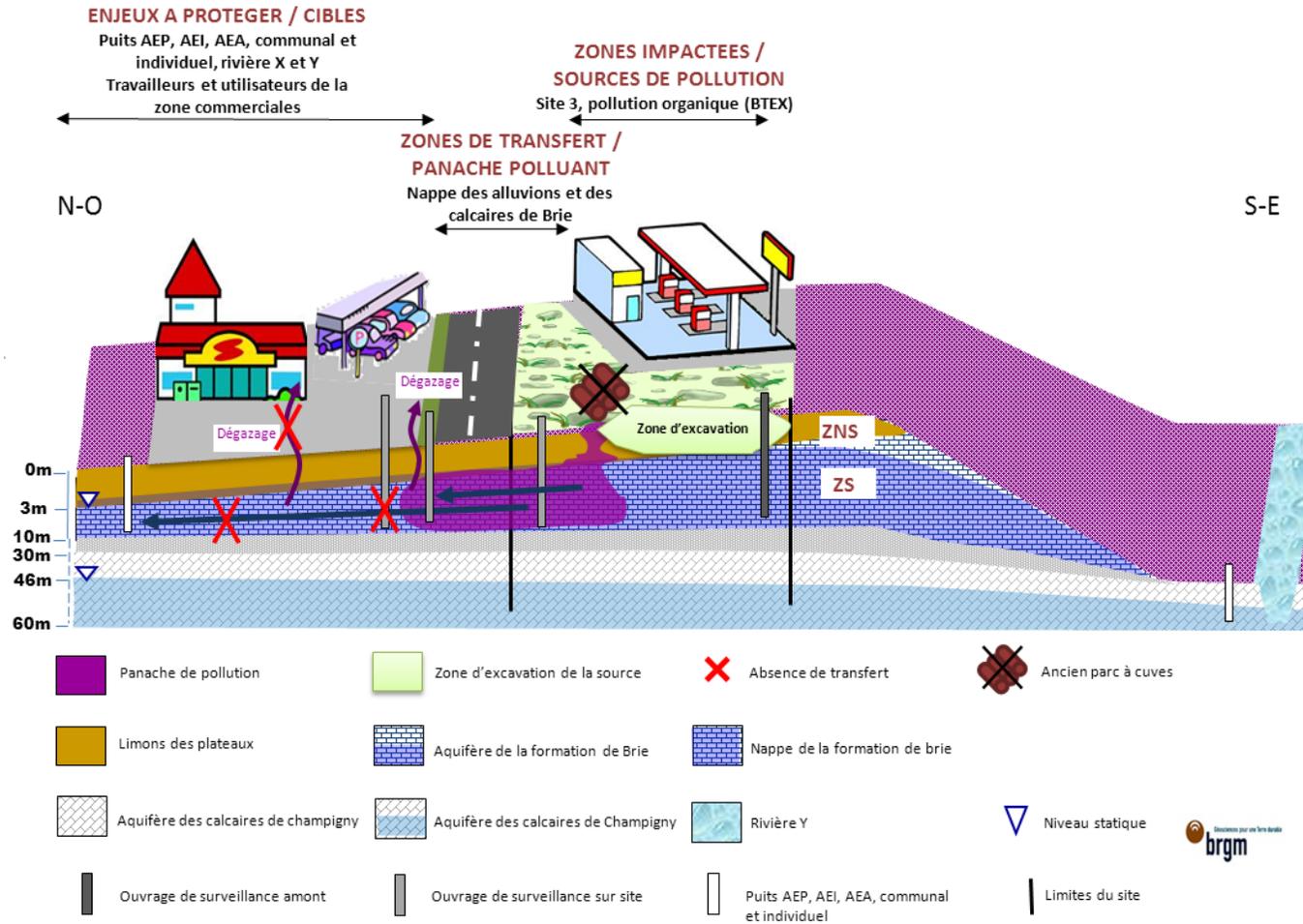


Figure 69 : Schéma conceptuel

6.3 Proposition d'un plan de surveillance

6.3.1 Bilan de la faisabilité de gestion du site 3 par atténuation naturelle

Le diagnostic réalisé sur le site 3 mené en parallèle de l'étude de quantification des mécanismes d'atténuation naturelle et notamment des mécanismes permettant une diminution des masses de polluant mis en jeu tel que la biodégradation ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- L'étude de la source de pollution a permis de mettre en évidence l'absence de phase pure de type LNAPL à la surface de la nappe d'eau. En 1997, Les anciennes cuves fuyardes ont été démantelées, les terres ont été excavées et traitées en biotierre. Les fosses ont été remblayées avec des matériaux de composition inconnue.
Une série de sondages de sols réalisés au niveau du parc à cuves et à l'aval de celui-ci en 2006, 2010 et 2012 ont permis de mettre en évidence la présence d'une zone source résiduelle étendue (environ 525 m³) avec des sols présentant de faibles saturations en hydrocarbures (de 0,6 à 2,4 %).
- La mise en place de piézomètres en aval de Pz2 a permis de délimiter l'extension des panaches en BTEX. Les panaches de toluène, éthylbenzène et xylènes s'étendent jusqu'au piézomètre Pz11 (longueur d'environ 50 m). Le panache de benzène s'étend jusqu'au piézomètre Pz22 (longueur d'environ 75 m).
- L'étude de vulnérabilité met en évidence les voies de transfert de la pollution par volatilisation (panache de composés gazeux) et par les eaux souterraines (panaches de composés dissous) et l'absence de cibles potentielles. Par conséquent, la caractéristique des panaches gazeux et dissous en BTEX sont compatibles avec les usages constatés à proximité du site 3.
- Les études hydrodynamiques de l'aquifère étudié montrent que la matrice poreuse est hétérogène. En effet, elle est composée en feuillet de propriétés différentes (limons argileux, limons sableux, argiles marneuses...). L'écoulement des eaux est relativement isotrope avec des conductivités horizontales et verticales variant d'un facteur plus ou moins égal à 10. Aucun chenal préférentiel des eaux n'a été mis en évidence.
- Dans les conditions hydrogéochimiques du site 3, la biodégradation est le mécanisme responsable de l'abattement des concentrations en BTEX, à hauteur de 44 ± 11 % pour le benzène et de 78 ± 12 % pour le toluène. La biodégradation des BTEX permet une diminution de l'extension du panache de benzène et de toluène de respectivement 110 et 135 m.
- La dégradation des BTEX conduit à la formation de CO₂. A partir d'une certaine concentration dans l'air, le CO₂ peut être dangereux voire mortel à cause du risque d'asphyxie par privation d'oxygène. La valeur moyenne d'exposition est de 5000 ppm sur une durée de 8 heures. Des mesures de CO₂ dans l'air ambiant au niveau de la zone de l'ancien parc à cuves ont été effectuées en octobre 2008 avec un analyseur de gaz portable (Ecoprobe 5 version # 990112). La concentration en CO₂ mesurée dans l'air ambiant est de 663 ± 27 ppm (contre une moyenne de 330 à 350 ppm dans l'atmosphère). Par conséquent la biodégradation des BTEX n'entraîne pas la production de produit toxique.
- Les données de surveillance du site sont conséquentes. En effet le site 3 fait l'objet d'un suivi semestriel depuis 2003. Aussi dans le cadre du projet de recherche ATTENA, le site 3 a fait l'objet d'un suivi environnemental pendant 4 ans.
- Actuellement les conditions bio-géochimiques du site 3 sont favorables à la biodégradation des polluants organiques et notamment des BTEX présent sous forme de composés dissous dans la nappe d'eau souterraine.

- Le site 3 est une station-service en activité, cependant les conditions d'accès au site sont favorables et permettent le recueil des données nécessaires au diagnostic et à la surveillance du site.
- Au droit du panache de polluant identifié sur le site 3, aucune modification de l'usage des terrains n'est envisagée par le propriétaire à court et moyen terme.

Critères	Facteurs techniques / Praticabilité et contraintes économiques	Faisabilité Elevée	Faisabilité Intermédiaire	Faisabilité Faible
Source de pollution des eaux souterraines	Source maîtrisée - source résiduelle encore active		X	
Définition du panache	Bien défini	X		
Etat du panache	Rétrécissement / Stable		X	
Compatibilité du panache avec les usages	Compatible (usages compatibles avec caractéristiques du panache)	X		
Hétérogénéité et isotropie de l'aquifère	Hétérogène et isotrope		X	
Persistance du polluant dans l'environnement	Aisément atténué (dégradé) dans des conditions présentes sur le site	X		
Potentiel de pollution des produits dérivés	Pas toxique ou moins toxique que le parent	X		
Données de surveillance	Haut (Données de surveillance cohérentes et acquisition sur une durée de plus de 2 ans à une fréquence semestrielle)	X		
Conditions bio- géochimiques (sur la base du bilan des AE/DE)	Favorable pour les polluants considérés	X		
Surveillance dans la zone d'impact	Accès disponible	X		
Objectifs du propriétaire foncier	Intérêt à long terme	X		

Tableau 42 : Etude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 3

Par conséquent l'ensemble des observations présentées ci-dessus permettent de valider la faisabilité de gestion du site 3 par atténuation naturelle. Il est à présent possible de proposer un plan de surveillance à mettre en œuvre dans le cadre d'une gestion du site par atténuation naturelle. Par la suite, cette mesure de gestion pourra être confrontée à d'autres mesures de gestion dans le cadre de réhabilitation de la zone de l'ancien parc à cuve par le biais d'un bilan coûts/avantages.

6.4 Proposition d'un plan de surveillance

La mesure de gestion par atténuation naturelle doit être accompagnée d'une surveillance appropriée des milieux. Dans un premier temps un suivi à court terme sera mis en place dans le but de rendre compte de l'évolution de l'extension du panache de polluant. S'il s'avère que le panache de pollution est en phase de régression alors un suivi à long terme pourra être mis en place pour vérifier qu'il n'existe aucune altération à l'efficacité de l'atténuation naturelle sur site.

Les modalités du plan de surveillance à court terme sont présentées dans le Tableau 43. Sur la base des résultats du modèle prédictif (cf. 5.2), un suivi semestriel est préconisé dans un premier temps afin de mettre en évidence la régression du panache de pollution.

Paramètres	Recommandations	Fréquence
Piézométrie	Suivi de la piézométrie sur les ouvrages suivants : Pz2, P4, P1, P2, P3, Pz7, P5, PZ10, Pz11 et Pz12	Tous les 6 mois
Débits de pompage, débits d'injection et d'infiltration	Mesures ou collecte auprès des exploitants ou des services de gestion des eaux	Tous les 6 mois
Conditions météorologiques	Estimation de la pluie utile à partir des chroniques de pluie brute et d'évapotranspiration potentielle (ETP) fournies par Météo France	Tous les 6 mois
Concentrations dans la nappe en polluant et indicateurs de la biodégradation	Caractérisation des polluants (BTEX, HCT C10-C40 et MTBE) et caractérisation des conditions redox dominantes de la nappe, des accepteurs et donateurs d'électrons (oxygène dissous, sulfates, nitrates, nitrites, ammonium, manganèse) et des paramètres généraux de l'aquifère (pH, T°C, conductivité) sur les ouvrages suivants : Pz20, Pz2, P4, P3, Pz11, Pz21	Tous les 6 mois

Tableau 43 : Modalité de surveillance à mettre en œuvre dans le cadre du suivi à court terme

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.

En cas de dérive, il reste possible d'intégrer de nouvelles données dans l'étude de quantification de la source, du panache et des mécanismes d'atténuation naturelle afin d'affiner le modèle de fonctionnement et le modèle hydrodispersif. On pourra ainsi actualiser le plan de surveillance, en accord avec les différentes parties, ou envisager une autre méthode de traitement/gestion.

Dans le cas où le suivi semestriel met en évidence la concordance entre les prédictions et l'évolution constatée des concentrations en polluant dans le panache alors le suivi à court terme peut être remplacé par un suivi à long terme. Ceci pourra être effectué, par exemple à l'occasion du bilan quadriennal du site. Au cours du suivi à long terme, la pérennité de l'efficacité de l'atténuation naturelle sur site sera vérifiée par une surveillance appropriée. 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.

Le suivi à long terme sera réalisé à une fréquence moins resserrée, sur les mêmes modalités que celles établies pour le suivi à court terme (cf. Tableau 43).

Après avoir validé, au cours de cette étude la faisabilité de gestion par atténuation naturelle du site 3, le choix final de la méthode de gestion à retenir pour le site 3 devra être conduite à travers un bilan coût avantage au cours duquel une comparaison des avantages et des inconvénients des différentes options de gestion envisageables sera réalisée.

7. Conclusion

La démonstration de l'efficacité de l'atténuation naturelle a été conduite sur le site 3 en se basant sur le protocole développé dans le cadre du projet ATTENA selon l'approche suivante :

- Evaluation des données historique permettant d'établir le schéma conceptuel du site,
- Etude de faisabilité de la gestion du site par atténuation naturelle,
- Etape de quantification menées en parallèle du diagnostic du site, comprenant la quantification de la source (masses mises en jeu), la quantification du panache (impacts), et la quantification des processus d'AN.
- Modélisation prédictive dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation,
- Mise en œuvre d'un plan de surveillance dans le cas où la gestion du site par atténuation naturelle est envisageable.

L'étude de vulnérabilité menée sur le site 3 a permis de mettre en évidence les voies de transfert de la pollution par volatilisation et par les eaux souterraines et l'absence de cibles potentielles. Les caractéristiques des panaches gazeux et dissous en BTEX sont compatibles avec les usages constatés à proximité du site 3.

La biodégradation est responsable de l'abattement des concentrations en BTEX, à hauteur de 44 ± 11 % pour le benzène et de 78 ± 12 % pour le toluène. Les conditions biogéochimiques actuelles présentes sur le site 3 sont favorables à la biodégradation des BTEX sous forme de composés dissous et permettent une diminution de l'extension du panache de benzène et de toluène de respectivement 110 et 135 m.

D'après le modèle prédictif, la zone source en benzène dans les sols ne devrait plus alimenter le panache de composés dissous dans environ 15 ans. De plus les concentrations en benzène seront inférieures à $1 \mu\text{g/L}$ dans moins de 30 ans au niveau du piézomètre Pz11.

Par conséquent l'ensemble des observations obtenues à travers cette étude permettent de valider la faisabilité de gestion du site 3 par atténuation naturelle. Il a été possible en fonction des caractéristiques acquises sur la source et le panache de pollution de proposer un plan de surveillance dans le but de rendre compte de l'évolution du panache de polluant à court terme et de vérifier qu'il n'existe aucune altération à l'efficacité de l'atténuation naturelle à long terme.

Par la suite, cette mesure de gestion pourra être confrontée à d'autres options de gestion dans le cadre de la réhabilitation de la zone de l'ancien parc à cuves par le biais d'un bilan coûts/avantages.

Bibliographie

- Abriola, L. M. and G. F. Pinder, 1985. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds: 1. Equation development, *Water Resour. Res.*, 21(1), 11–18.
- API, 2004. API Interactive LNAPL Guide, Environmental System & Technologies.
- ATE Geoclean, 2003. Etude hydrogéologique Rapport Dossier P2 03 004.1 – édition 1.
- Atteia O., 2011. Modélisation du devenir des composés organiques dans les aquifères, Lavoisier, 191 p.
- Bear J., 1972. *Bear Dynamics of Fluid in PorousMedia*, AmericanElsevier, NewYork, N.Y , p. 764.
- Blessing M. and Saada A., 2013. Projet ATTENA – Guide Méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle, BRGM, p.49.
- Ceca/ATO, 1997. Rapport de synthèse Etude diagnostic RC/GT/O2-97.
- Ceca/ATO, 1998. Rapport de synthèse, Intervention d'urgence, Etude diagnostic, Réhabilitation RG/GT/046-98.
- Côme J.M., M. Ropars, S. Kaskassian, M. Quintard, T. Vogel, O. Razakarisoa et al., 2006. Programme R&D MACAOH (2001–2006), Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères – guide méthodologique, ADEME, 214 p.
- Fetter, C. W. 2001. *Applied Hydrogeology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Gelhar L.W., Welty C., Rehfeldt K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, *water resources research*, vol. 28. NO. 7., 1955-1974.
- ISO NF EN 10304-1, 1992. Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées.
- ISO 10694, 1995. Qualité du sol -- Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire).
- ISO NF 11423-1, 1997. Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête.
- ISO NF EN 14039, 2005 Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40.
- ISO 11732:2005, 2005. Qualité de l'eau - Dosage de l'azote ammoniacal - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique.
- ISO NF EN 11885, 2009. - Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).
- ISO NF EN 10304-1, 2009. Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate.
- ISO 22155:2011, 2011. Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique.
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Chemosphere* 10, 833–846.

Kuo J., 1999. Practical design calculations for groundwater and soil remediation, Lewis publisher, 263 p.

Megnien C., 1979. Hydrogéologie du centre du bassin de Paris, Contribution à l'étude de quelques aquifères principaux. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI. Mémoire du BRGM n°98-1979.

Merlin F.X., 2008. Essence sans plomb, guide pratique. CEDRE. 51 p.

Odermatt J.R., 1993. Natural chromatographic separation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX compounds) in gasoline contaminated ground water aquifer.

Saada A., Blanc C., Colombano S., Zornig C., 2013. Projet ATTENA – Protocole opérationnel de gestion de l'atténuation naturelle dans le contexte réglementaire français, BRGM, X p.

Sita Remediation, 2003. Diagnostic des sols et pose de piézomètres. Rapport P2 03 068 0 – édition 2. 26 p.

Sita Remediation, 2007. Diagnostic des sols et pose de piézomètres. Rapport P2 06 125 0 – Version 1. 35 p.

URS, 2007. Suivi de la qualité des eaux souterraines – septembre 2007.

USEPA, 1986. Background document, Ground water screening procedure, USEPA, 256 p.

Wiedemeier T.H., Rifal H.S., Newell C.J. and Wilson J.W., 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents, John Wiley & Sons, New York.

Xu M., Eckstein Y., 1995. Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and scale. Ground Water, 33(6), p.905-908.

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 | 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