



Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures

Rapport intermédiaire
Résultat de la phase 1

BRGM/RP-53739-FR
avril 2005

Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures

Rapport intermédiaire
Résultat de la phase 1

BRGM/RP-53739-FR
avril 2005

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2004 POL A16

A. Saada, C. Nowak et N. Coquereau

Vérificateur :

Original signé par
Mossmann Jean-Rémi
En date du 22/02/2005

Approbateur :

Original signé par
Darmendrail Dominique
En date du 21/05/2005

Mots clés : Atténuation naturelle, Mécanismes, Hydrocarbures, Cas d'études, Protocoles, Position française, Position européenne

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

BRGM (2004) – A. Saada, C. Nowak et N. Coquereau. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – Rapport intermédiaire : résultat de la phase 1. Rapport BRGM/RP-53739-FR, 107 pages, 13 fig., 2 ann.

Synthèse

Le terme « atténuation naturelle » regroupe tous les processus faisant intervenir des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet de réduire la masse, le volume, la concentration, la disponibilité ou la toxicité d'une pollution. Cette atténuation naturelle, le plus souvent prise en considération dans les évaluations des risques (sous le terme comportement des polluants), peut être envisagée en tant que gestion des sites pollués, comme une alternative possible des traitements interventionnistes, à la condition que l'on soit capable d'en évaluer le rapport coût / efficacité au même titre que n'importe quelle technique de dépollution.

En France, à l'heure actuelle, l'atténuation naturelle n'est pas encore considérée comme une technique à part entière de gestion de pollutions. Cependant l'approche nationale de gestion des sites contaminés n'exclue pas la mise sous surveillance de sites pollués, une fois que les risques liés à la pollution sont maîtrisés. Pour être efficace, il faut que cette surveillance soit analogue à une approche prenant en compte les mécanismes d'atténuation naturelle. Il paraissait ainsi intéressant d'apporter une aide à l'élaboration de la position française en établissant un état des connaissances actuel concernant :

- 1) le comportement des hydrocarbures dans l'environnement et les mécanismes d'atténuation naturelle mis en jeu pour ces polluants ;
- 2) les solutions retenues concernant cette thématique dans cinq pays (Etats-Unis, Allemagne, Grande Bretagne, Pays-Bas et Danemark) dans le cadre de la mise en place de leur politique nationale ;
- 3) les cas concrets où l'atténuation naturelle a été utilisée comme technique de traitement des pollutions pétrolières

Les hydrocarbures présents dans l'environnement proviennent généralement d'une pollution pétrolière ou sont issus de la pétrochimie, d'usines à gaz, de certaines industries chimiques ou industries mécaniques. On distingue deux types de carburants, les carburants lourds et les carburants légers. Cette étude s'intéresse particulièrement à la deuxième catégorie d'hydrocarbures représentée par les essences et les gazoles. Les essences sont composées des n-alcanes, des isoalcanes, des cycloalcanes, des alcènes et des aromatiques (Benzène et composés, dont les BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes). Les gazoles, majoritairement constitués des n-alcanes et cycloalcanes, contiennent 2000 à 4000 hydrocarbures différents et ne contiennent pas d'alcènes.

Des additifs sont ajoutés aux carburants généralement pour faire remonter l'indice d'octane ou servir de composé oxygéné afin d'améliorer la combustion et donc limiter les émissions de CO et d'hydrocarbures imbrûlés. Paradoxalement les additifs peuvent entraîner des problèmes environnementaux compte tenu de leur persistance dans les sols et les eaux souterraines. Les additifs les plus courants sont le MéthylTertButylEther (MTBE), l'éthanol et l'EthylTertButylEther (ETBE). En France le premier n'est pas utilisé mais est remplacé par le ETBE qui se comporte dans l'environnement de la même façon que le MTBE. Ainsi, seuls les deux premiers additifs seront détaillés dans ce rapport.

Les hydrocarbures ont des comportements différents dans l'environnement. On peut néanmoins établir des tendances en fonction du nombre d'atomes de carbone et du nombre de cycles. De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule hydrocarbonée est important, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradabilité sont faibles ; au contraire, l'adsorption sera importante pour une molécule présentant un grand nombre d'atomes de carbone.

Divers facteurs influent sur les processus d'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers et de leurs additifs. Les principaux mécanismes abiotiques intervenant dans l'atténuation naturelle sont l'adsorption et la volatilisation pour la zone non saturée et la dissolution, la dispersion, la volatilisation et l'adsorption pour la zone saturée. La biodégradation est l'un des mécanismes majeurs d'atténuation naturelle puisqu'elle permet la perte en masse des contaminants de façon significative en conditions favorables. L'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers se traduit principalement par leur biodégradation dans les sols et eaux souterraines. Elle est initiée par des micro-organismes naturellement présents dans le milieu dès qu'une pollution par des hydrocarbures apparaît. Ainsi, la mise en évidence de l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers se fait par la démonstration de l'occurrence de la biodégradation. Ceci est réalisé par investigation des paramètres biogéochimiques (tels que les accepteurs d'électrons utilisés par les micro-organismes), identification de bactéries spécifiques à la dégradation des hydrocarbures à l'aide d'outils de biologie moléculaire ou encore par identification de la distribution des polluants et de leurs métabolites.

La démonstration de la faisabilité de l'atténuation naturelle repose donc sur un certain nombre de preuves, dont celles citées précédemment, permettant de mettre en évidence les mécanismes de l'atténuation et leur efficacité, et sur des modélisations permettant de prévoir l'évolution de la pollution au cours du temps, jusqu'à l'atteinte des objectifs de réhabilitation.

Il est toutefois difficile d'apprécier les durées et les espaces mis en jeu dans les processus d'atténuation naturelle : on sait que dans les cas les plus favorables, la durée de réhabilitation est de l'ordre de la décennie et que dans les cas les moins favorables, la durée peut atteindre le siècle. Ainsi, les pays qui ont adopté l'Atténuation Naturelle dans leur politique nationale de gestion des sites pollués via des protocoles (Etats-Unis et Grande Bretagne), estiment que la situation est gérable si cette durée

est de l'ordre de quelques décennies (en Grande Bretagne, la limite a été fixée à 30 ans). Au-delà, la gestion du problème devient plus aléatoire, à la fois pour des raisons techniques et administratives. De plus, ces pays ont estimé que le facteur prépondérant reste le stade d'évolution du panache de pollution : s'il peut être démontré que le panache est en phase de régression, l'effort doit être porté sur l'estimation du temps nécessaire à sa résorption, et être jugé par rapport à la possibilité de conserver des conditions favorables pendant cette durée. Dans ces situations, la gestion de l'espace dépend alors du contexte socio-politique : type de ressource et usage à préserver.

De façon générale, on constate que même s'il n'existe pas de protocoles officiels sur l'atténuation naturelle, la plupart des pays européens ont déjà émis des réflexions sur la prise en compte de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites contaminés (zone saturée).

Les cas concrets où l'atténuation naturelle a été utilisée comme technique de traitement des pollutions pétrolières ont été étudiés à travers trois études :

- L'étude de l'US AFCEE réalisée sur 42 sites avec la présentation d'un cas particulier, le site 870 de l'Hill Air Force Base pollué par des BTEX ;
- L'étude du site de la "Air Force Base" de Vandenberg en Californie pollué par des hydrocarbures pétroliers et du MTBE ;
- L'étude d'un site anglais anonyme pollué par du benzène présenté dans le guide de l'Environment Agency.

Dans la première étude, l'efficacité de l'atténuation naturelle a été estimée pour les 42 sites selon une procédure précise détaillée dans le « Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater » (ACFEE, 1995). Au moment de la parution du rapport en 1999, la technique de dépollution par atténuation naturelle seule, ou couplée avec d'autres méthodes de traitement primaires à faible coût, telles que la réduction de la source, a été retenue pour 17 sites.

Pour l'étude californienne, des mécanismes d'atténuation naturelle ont été mis en évidence au niveau du site contrôlant l'extension du panache de BTEX. Ce dernier a migré moins vite que le panache de MTBE qui s'étend bien plus loin en aval hydraulique du site.

L'atténuation naturelle contrôlée du benzène présent sur la cas d'étude anglais a été démontrée selon le protocole publié dans le guide (Carey M. A., et al, 2000) par l'*English and Welsh Environment Agency*, l'approche se basant sur des faisceaux de présomption. Des preuves statistiques probantes ont été démontrées entre l'épuisement des concentrations en sulfate dans les échantillons d'eau prélevée avec les concentrations élevées en benzène. Ceci est en relation avec l'utilisation du sulfate comme accepteur d'électron pour l'oxydation du benzène. La preuve de la participation

de la réduction du sulfate comme une voie de biodégradation des composés aromatiques dans l'aquifère a été fournie par la présence de bactéries sulfato-réductrices viables.

Sommaire

1. Contexte et objectifs de l'étude.....	13
1.1. CONTEXTE	13
1.2. OBJECTIFS	14
2. Rappel des mécanismes de l'atténuation naturelle.....	15
2.1. LES PROCESSUS INTERVENANTS DANS L'ATTENUATION NATURELLE .	15
2.2. LES PROPRIETES ET FACTEURS INFLUENÇANT L'ATTENUATION NATURELLE.....	17
2.2.1. Propriétés du contaminant	17
2.2.2. Propriétés du milieu.....	19
3. Propriétés et comportements dans l'environnement des hydrocarbures	21
3.1. GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES	21
3.1.1. Principales classes des hydrocarbures	21
3.1.2. Caractéristiques générales des principales classes d'hydrocarbures....	22
3.2. LES HYDROCARBURES CARBURANTS D'USAGE COURANT.....	22
3.2.1. Les essences	23
3.2.2. Les gazoles	23
3.3. LES ALCANES	24
3.4. LES COMPOSES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES NON CHLORES ET CHLORES : LES BTEX	25
3.4.1. Le Benzène	27
3.4.2. Le Toluène	27

3.4.3. L'Ethylbenzène	27
3.4.4. Les Xylènes	27
3.5. LES ADDITIFS DES CARBURANTS	28
3.5.1. Le MéthylTertButylEther (MTBE).....	28
3.5.2. L'éthanol	29
4. L'atténuation naturelle des hydrocarbures	31
4.1. LES MECANISMES ABIOTIQUES	31
4.1.1. Dans la zone non saturée.....	31
4.1.2. Dans la zone saturée.....	33
4.1.3. L'influence de la présence d'additifs au sein du milieu	36
4.2. LA DESTRUCTION BIOTIQUE OU BIODEGRADATION	38
4.2.1. Généralités	38
4.2.2. Les « Terminal Electron Accepting Processes » (TEAP).....	39
4.2.3. Les preuves de la biodégradation.....	43
4.2.4. Les mécanismes de biodégradation des principaux carburants	45
4.2.5. Les mécanismes de biodégradation des additifs	51
4.2.6. L'influence de la biodégradation des additifs sur celle des hydrocarbures pétroliers	55
5. Situation à l'étranger	57
5.1. LES ETATS-UNIS	57
5.1.1. La directive de l'EPA et le protocole de l'ASTM	57
5.1.2. Les protocoles de l'AFCEE (Air Force Center for Environmental Excellence)	63
5.2. LA GRANDE BRETAGNE	66

5.3. L'ALLEMAGNE	67
5.4. LES PAYS-BAS	68
5.5. LE DANEMARK	71
6. ETUDE DE CAS	73
6.1. ETUDE DE L'US AFCEE : EVALUATION DE L'UTILISATION DE L'ATTENUATION NATURELLE COMME TECHNIQUE DE TRAITEMENT DE 42 SITES	73
6.1.1. Contexte général	73
6.1.2. Présentation d'un cas particulier : Hill Air Force Base, Utah, UST SITE 870	78
6.2. ETUDE DU SITE DE LA "AIR FORCE BASE" DE VANDENBERG (CALIFORNIE)	79
6.3. CAS D'ETUDE ANGLAIS: ATTENUATION NATURELLE DU BENZENE SELON LE PROTOCOLE DE L'ENVIRONMENT AGENCY	81
7. Conclusions	91
8. Bibliographie.....	95

Liste des tableaux

Tableau 1 : Influence des propriétés physico-chimiques des polluants sur les processus d'atténuation naturelle	18
Tableau 2 : Influence des propriétés du milieu sur les processus d'atténuation naturelle.....	20
Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005)	25
Tableau 4 : Propriétés du MTBE, TBA et TBF (AFCEE, 1999).....	28
Tableau 5 : Propriétés de l'éthanol (Powers S.E. et al., 2003).....	29
Tableau 6 : Valeurs du coefficient de partition carbone organique / eau Koc des BTEX (Minnesota Pollution Control Agency, 2000)	36
Tableau 7 : Densité, porosité et foc suivant la texture du milieu (Minnesota Pollution Control Agency, 2000).....	36
Tableau 8 : Calcul du coefficient de retard du MTBE par rapport au toluène (AFCEE, 1999).....	37
Tableau 9 : Enthalpie libre des TEAP pour l'oxydation du benzène (Wiedemeier T.H., and al., 1999).....	40
Tableau 10 : Principaux isotopes de quelques éléments et leur pourcentage (Karg, 2004).....	44
Tableau 11 : Biodégradation des différentes classes d'hydrocarbures dans une essence (IFP, 2004)	46
Tableau 12 : Vitesses de dégradation des aromatiques (Suthersan, 1996)	47
Tableau 13 : Micro-organismes capables de dégrader les hydrocarbures pétroliers (Wiedemeier T.H., and al., 1999, et Stapleton et al., 1998)	51
Tableau 14 : Biodégradation du MTBE par des microcosmes en conditions aérobies (Stocking et al., 2000).....	53
Tableau 15 : Métabolites et produits de la biodégradation de l'éthanol (Powers S.E., et al., 2003).....	54
Tableau 16 : Coefficient du premier ordre (λ) de la dégradation aérobie et anaérobie de l'éthanol (Powers S.E., et al., 2003)	55
Tableau 17 : Les différentes étapes de la RNA selon le protocole ASTM	62
Tableau 18 : Les différentes étapes de la réhabilitation par AN selon le protocole AFCEE (1995)	63
Tableau 19: Paramètres d'entrée pour la modélisation selon le modèle hollandais "feux de croisement" (Cutter, T et al., 2001).....	70
Tableau 20: Cas d'étude anglais: accepteurs potentiels d'électrons – avant avril 1998 (Carey M. A., et al, 2000)	86
Tableau 21: Cas d'étude anglais: accepteurs potentiels d'électrons – après avril 1998 (Carey M. A., et al, 2000)	87

Liste des figures

Figure 1: Composition des essences (Marchal et al., 2003).....	23
Figure 2: Composition des essences (Marchal et al., 2003).....	24
Figure 3 : Longueur de panache pour différents contaminants- PAH : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; CHC : solvants organo chlorés (Rapport INCORE, 2003)	26
Figure 4 : Potentiel rédox spécifique aux différents TEAP (Wiedemeier T.H., and al., 1999)	42
Figure 5 : Intermédiaire de dégradation des BTX (Wiedemeier T.H., and al., 1999)	49
Figure 6 : Séquence de réactions de dégradation du MTBE (AFCEE, 1999)	52
Figure 7 : Système hollandais "feux de croisement" pour la prise en compte de l'AN dans la gestion des sites contaminés - Premier « feu de croisement » (Cutter, T et al., 2001)	69
Figure 8 : Coûts et durée des différents modes de gestion envisagés (AFCEE, EPA, 1999)	77
Figure 9: Estimation approximative du MTBE, des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) et du BTEX sur le site de la base aérienne de Vandenberg en Californie (Brown and Harvey, 1996).....	80
Figure 10: Coupe hydrogéologique du cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000).....	82
Figure 11: Localisation des puits sur le cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000).....	83
Figure 12: Evolution au cours du temps du panache de pollution sur le cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000).....	85
Figure 13: Cas d'étude anglais : corrélation entre les concentrations en benzène et en sulfate (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000).....	87

Liste des annexes

Annexe 1 Organigramme utilisé par l'ASTM.....	101
Annexe 2 Organigramme utilisé par l'AFCEE.....	105

1. Contexte et objectifs de l'étude

1.1. CONTEXTE

Le terme « Atténuation Naturelle » (AN) regroupe tous les processus faisant intervenir des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet de réduire la masse, le volume, la concentration, la disponibilité ou la toxicité d'une pollution. La définition de l'atténuation naturelle la plus utilisée est celle de l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) : « *Processus se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, visant à réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des contaminants dans ces milieux. Les processus pris en considération sont : la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants, qu'ils soient physiques ou biologiques.* ».

L'AN est utilisée comme technique de gestion des sites depuis plus de dix ans aux Etats-Unis et seulement depuis quelques années en Europe. Cette technique demande à être validée dans le contexte réglementaire européen.

En France, l'AN n'est pas encore considérée comme une technique de gestion de pollutions à part entière. Cependant, les processus d'atténuation naturelle sont pris en compte dans les diagnostics, notamment dans le diagnostic approfondi, pour apprécier les concentrations d'exposition et les éventuelles évolutions dans le temps et l'espace, étape essentielle dans l'évaluation des éventuels besoins de réhabilitation d'un site pollué.

A priori, l'approche française n'exclut pas l'atténuation naturelle, en remplacement ou en complément de traitements interventionnistes dans la gestion des sites contaminés. La France a privilégié une approche spécifique : chaque cas est un cas particulier, qui demande une solution particulière. Si l'atténuation naturelle s'avère être un moyen adapté pour remédier à un cas de pollution, il n'y a pas de raison objective pour la rejeter. Le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) a souhaité faire un bilan des connaissances sur le sujet de façon à préciser la position française. En 2003, à la demande du MEDD dans le cadre de la convention d'études « MATE 50/2001, étude 4 », un état des lieux sur les mécanismes mis en jeu lors de l'AN de trois familles de polluants a été dressé (cf. rapport *BRGM/RP-51960-FR - Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre*). Préalablement sélectionnées en accord avec le MEDD, les familles visées étaient les solvants chlorés, les métaux et métalloïdes et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Au cours des recherches bibliographiques entreprises pour répondre à la demande du MEDD sur les trois familles de polluants, il est apparu que de nombreuses références existent sur l'AN des autres hydrocarbures que les HAP et en particulier les BTEX. Afin

de couvrir la plupart des substances polluantes rencontrées sur le terrain (38% des sites inventoriés dans BASOL¹ signalent une pollution aux hydrocarbures), il semblait intéressant de compléter le rapport existant avec des données sur cette autre famille de polluants.

1.2. OBJECTIFS

L'objectif de ce rapport, réalisé pour le compte du MEDD sur la convention annuelle d'application n°04 000 115, est double :

1- Dresser l'état des connaissances concernant les mécanismes d'atténuation naturelle des hydrocarbures et des BTEX. De façon à se caler sur le premier document, les travaux présentés ci-après reprennent ceux qui avaient précédemment été proposés pour les solvants chlorés, les métaux et métalloïdes et les HAP :

- Recherche de documents scientifiques concernant les mécanismes d'AN des hydrocarbures et des BTEX, et point sur les travaux français en cours,
- Recherche de documents établis dans les différents pays ayant déjà adopté une position concernant l'AN des hydrocarbures : existence de protocoles, etc... (Etats-Unis, Grande Bretagne, Allemagne, Pays-Bas, Danemark) : recherche de protocoles sur les hydrocarbures
- Recherche de documents relatant des cas concrets étrangers où l'AN a été utilisée dans le cadre du traitement du site (cas d'une pollution par hydrocarbures),

2- Analyser des sites français ayant pris en compte les phénomènes d'AN. De façon à compléter la synthèse bibliographique, une analyse des raisons qui ont favorisé ou pénalisé l'AN de polluants organiques (solvants chlorés, hydrocarbures et BTEX) de quelques sites français vise à apporter de nouveaux indices dans la compréhension des phénomènes de l'AN. Les sites retenus ont été proposés par le MEDD, il s'agit de sites qui ont quantifié les processus physico-chimiques et microbiologiques naturels de la zone saturée dans la gestion de leur contamination. L'idée a été de retenir au moins un cas où l'AN s'est avérée efficace, et un autre où cela ne l'a pas été.

Ce rapport rend compte des travaux réalisés à mi-étude et ne traite que du premier point.

¹ Base de données des sites pollués, ou susceptibles de l'être, sur lesquels l'administration a engagé une action, version de janvier 2004 (<http://basol.environment.gouv.fr/politic/home.htm>)

2. Rappel des mécanismes de l'atténuation naturelle

2.1. LES PROCESSUS INTERVENANTS DANS L'ATTENUATION NATURELLE

Afin d'en maîtriser l'utilisation, il est indispensable de comprendre chaque processus de l'atténuation naturelle. Voici une explication sommaire de chacun d'entre eux :

La dispersion

La dispersion est le changement de direction et de vitesse d'une particule, changement souvent lié aux mouvements de la nappe et à l'hétérogénéité de l'aquifère. Quand un contaminant entre en contact avec les milieux sols ou eaux, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu :

La **dispersion convective** est le transport de solutés par le mouvement d'un fluide en déplacement, en l'occurrence l'écoulement de la nappe phréatique. La dispersion convective 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.

La **dispersion mécanique** dépend des caractéristiques du milieu : taille des pores, hétérogénéité, granulométrie, etc... La dispersion provoque un étalement du front de pollution et une dilution du panache avec des eaux non contaminées.

La **diffusion moléculaire** d'un soluté se produit sous l'effet de gradient de concentrations : la substance migre d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration. La diffusion moléculaire devient significative dans les milieux très peu perméables (10^{-8} - 10^{-9} m.s⁻¹) et concerne plus particulièrement la zone non saturée. Dans les nappes, c'est la dispersion / convection qui prédomine.

La dilution

La dilution, c'est le résultat du délayage d'une substance dans un liquide (eau).

La volatilisation

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux. La volatilisation permet de diminuer la concentration du contaminant dans le milieu, mais n'est jamais destructive (transformation mais non disparition).

L'adsorption

L'adsorption est la 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.

L'adsorption physique peut être réversible (phénomène de désorption) et présente le risque de libérer une partie des substances piégées. Il en résulte un retard de migration des polluants dissous dans l'eau de la nappe. L'adsorption chimique met en jeu des liaisons beaucoup plus énergétiques qui peuvent rendre le phénomène irréversible (résidus liés). Dans ce cas, il en résulte une baisse de la concentration de contaminant dissous dans l'eau de la nappe.

Dans le milieu naturel, les deux types d'adsorption coexistent en fonction de la composition du milieu. Les milieux riches en matière organique et/ou en minéraux fins (granulométrie < 2 µm) sont les plus favorables aux mécanismes de sorption.

Les autres destructions abiotiques

La photolyse, les réactions d'oxydo-réduction, et l'hydrolyse chimique sont les trois processus principaux à l'origine de la dégradation abiotique de contaminant.

La **photolyse** est la décomposition chimique (oxydation) de substances sous l'action de la lumière. Elle n'a évidemment lieu qu'en surface des milieux d'exposition (sols, eaux et végétaux) et provoque des hydroxylations ou des pertes de chaînes aliphatiques. Etant donné qu'il est difficile de l'isoler des autres paramètres, elle est prise en compte avec l'ensemble des phénomènes relevant de l'atténuation naturelle.

Les **réactions d'oxydo-réductions abiotiques** mettent en jeu des couples redox sans intervention biologique. Elles peuvent avoir lieu dans les sols et dans les eaux superficielles et souterraines. Selon la nature du polluant et les conditions rédox du milieu, il est possible de favoriser l'atténuation naturelle ou, au contraire, d'augmenter la mobilité ou la toxicité du polluant.

L'**hydrolyse** a lieu dans les phases aqueuses des milieux. Il s'agit de l'action de l'eau sur un polluant, consécutive à la dissociation ionique de l'eau.

La destruction biotique : la biodégradation

La biodégradation est l'ensemble des mécanismes de transformation d'un contaminant en différents sous-produits, par l'action des microorganismes (bactéries et microbes). Ce processus est destructif, ce qui est particulièrement intéressant pour l'atténuation naturelle à condition que les produits néoformés (métabolites) aient une toxicité moindre. 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.

2.2. LES PROPRIETES ET FACTEURS INFLUENÇANT L'ATTENUATION NATURELLE

Le devenir et le transport d'un contaminant est contrôlé par les propriétés physico-chimiques du composé lui-même (tableau 1), mais également par la nature et la composition du milieu dans lequel le composé est en migration.

2.2.1. Propriétés du contaminant

Propriétés caractéristiques du contaminant	Comportement du contaminant
Solubilité dans l'eau (mg/l), fonction de la température et de la pression. Il s'agit de la masse maximale de produit qui peut se solubiliser dans un litre d'eau.	Si le composé n'est pas soluble, ou présent dans le milieu dans des concentrations supérieures à la solubilité, il flottera à la surface de la nappe ou se déposera sur le fond, selon sa densité.
Densité du liquide par rapport à l'eau. La densité d'une substance définit l'écoulement vertical du fluide par gravité.	Pour un composé non soluble, sa position par rapport à l'eau dépendra de la densité relative du matériau. Les composés les plus légers que l'eau (densité < 1) flotteront et les composés plus lourds que l'eau (densité > 1) se concentreront dans la partie inférieure de la nappe.
Viscosité dynamique , notée μ et exprimée en P (Poise = kg.s/cm ²). Elle est due à la friction interne du fluide et	Le déplacement du fluide est d'autant plus lent que son coefficient de viscosité est élevé.

Propriétés caractéristiques du contaminant	Comportement du contaminant
indique la force exercée par le fluide en opposition à son déplacement.	
<p>Pression de vapeur, exprimée en Pa.</p> <p>La pression de vapeur du produit indique sa capacité à se volatiliser.</p>	<p>Pour une valeur supérieure à 133 Pa à 25 °C, le produit est relativement volatil (cas des solvants chlorés).</p>
<p>Température d'ébullition (°C).</p> <p>C'est la température à partir de laquelle, sous la pression atmosphérique, un liquide se vaporise dans sa masse.</p>	<p>Quand la température d'ébullition d'une substance est atteinte, celle-ci se volatilise.</p>
<p>Constante de Henry, notée Kh (Pa.m³/mol) correspond au ratio des concentrations dans la phase gazeuse et la phase liquide (pure ou dissoute).</p> <p>Elle influe à la fois sur la capacité d'un produit à se volatiliser et sur les phénomènes d'adsorption.</p>	<p>Les composés ayant une constante de Henry élevée passent facilement de la phase liquide à la phase vapeur. On considère que le produit est volatil pour des valeurs de Kh supérieures à 100 (soit 0,001 atm.m³/mol).</p> <p>Quand Kh est < à 100, plus les phénomènes d'adsorption jouent un rôle.</p>
<p>Densité des vapeurs (calculée par rapport à l'air).</p> <p>La Migration verticale des vapeurs est fonction de cette propriété.</p>	<p>Plus la densité des vapeurs du composé est élevée (d > à 1), plus l'air du sol chargé de la fraction volatile s'accumulera en surface de la nappe. Si d < à 1, alors la fraction volatile aura tendance à se disperser vers l'atmosphère.</p>
<p>Coefficient de partage eau/octanol (Kow).</p> <p>Il 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.</p>	<p>En fonction des propriétés du milieu (contenu en carbone et minéraux argileux), celui-ci peut piéger le produit dans les niveaux riches en matières organiques.</p>
<p>Coefficient de partage eau/solide (Kd).</p> <p>Il quantifie la répartition relative du composé entre une phase solide et l'eau.</p>	<p>Plus le coefficient Kd est élevé, plus le produit est adsorbé sur la phase solide.</p>
<p>Coefficient de partage eau/carbone organique (Koc).</p> <p>Il correspond au Kd rapporté à la teneur en carbone organique du sol. Il quantifie la répartition relative du composé entre la matière organique et l'eau.</p> <p>Le Koc est également relié au Kow.</p>	<p>Plus le coefficient Koc est élevé, plus le produit a une affinité pour la fraction organique du sol.</p>

Tableau 1 : Influence des propriétés physico-chimiques des polluants sur les processus d'atténuation naturelle

2.2.2. Propriétés du milieu

Les paramètres propres à chacun des milieux de transfert et d'exposition ont une influence majeure sur les processus de l'atténuation naturelle. Ils sont décrits dans le tableau 2 ci-dessous. Toutefois, un autre facteur important ne doit pas être négligé : il s'agit des conditions climatiques du site qui peuvent considérablement modifier les conditions des milieux concernés.

Propriétés du milieu	Influences sur les processus de l'atténuation naturelle
MILIEU EAU	
Nature des couches géologiques constituant l'aquifère	Influe sur les phénomènes de sorption du contaminant : fonction du contenu en carbone organique et en minéraux argileux. Influe sur la dilution du contaminant.
Conductivité hydraulique de la nappe	Influe sur le transfert du contaminant dans le milieu : la convection, la dispersion et la diffusion.
Porosité / Perméabilité	Influent sur le transfert du contaminant dans le milieu : la convection, la dispersion et la diffusion.
Géochimie des eaux	Influe sur la biodégradation du contaminant et sur les phénomènes de sorption et par conséquent sur le transfert du contaminant dans le milieu.
Conditions d'oxydo-réduction	Influent sur la dégradation réductive (abiotique).
pH	Influe sur la présence et le développement microbien, donc sur la biodégradation du contaminant. Influe sur l'hydrolyse (dégradation abiotique) et sur les phénomènes de sorption du contaminant.
Température	Influe sur les processus biologiques et sur la dissolution du contaminant.
Présence d'une population bactérienne	Influe sur la biodégradation du contaminant.
Disponibilité en éléments nutritifs	Influe sur le développement de la population microbienne présente dans le milieu, donc sur la biodégradation du contaminant.
MILIEU SOL	
Nature du sol (granulométrie, minéralogie, composition chimique globale)	Influe sur les phénomènes de sorption du contaminant : fonction du contenu en carbone

Propriétés du milieu	Influences sur les processus de l'atténuation naturelle
	organique, en minéraux argileux (fraction de taille inférieure à 2 µm), en oxydes et hydroxydes métalliques, en carbonates et en silicates. Influe sur le transfert du contaminant dans le milieu : la convection, la dispersion et la diffusion.
Porosité / Perméabilité	Influe sur le transfert du contaminant dans le milieu : la convection, la dispersion et la diffusion.
Teneur en eau	Influe sur le transfert du contaminant dans le milieu : la convection, la dispersion et la diffusion. Influe sur la dissolution et l'hydrolyse du contaminant. Influe sur l'activité microbienne et donc sur la biodégradation du contaminant.
Conditions d'oxydo-réductions	Influe sur la mobilité des métaux. Influe sur la dégradation abiotique de certains polluants organiques
pH	Influe sur la solubilité des métaux. Influe sur les phénomènes de sorption. Influe sur la présence et le développement microbien, donc sur la biodégradation du contaminant
Capacité d'échange cationique	Influe sur les phénomènes de sorption des contaminant cationiques (métaux lourds).
Présence d'une population microbienne	Influe sur la biodégradation du contaminant.
Disponibilité en éléments nutritifs	Influe sur le développement de la population microbienne présente dans le sol, donc sur la biodégradation du contaminant.

Tableau 2 : Influence des propriétés du milieu sur les processus d'atténuation naturelle

3. Propriétés et comportements dans l'environnement des hydrocarbures

Afin de comprendre les mécanismes de l'atténuation naturelle des hydrocarbures, il est nécessaire de connaître leurs propriétés et comportements dans l'environnement. En effet, comme décrit dans le paragraphe précédent, l'écoulement et le comportement de ces polluants varient notamment en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et des propriétés intrinsèques du milieu récepteur (nature, présence d'autres polluants, etc.).

3.1. GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES

3.1.1. Principales classes des hydrocarbures

La principale source d'hydrocarbures est le pétrole brut, mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs centaines de milliers de molécules différentes. Composé majoritairement par du carbone et de l'hydrogène, le pétrole brut renferme également de petites quantités de constituants organiques. Mis à part les acétyléniques, tous les types d'hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut. Plusieurs centaines d'hydrocarbures sont contenus, en différentes proportions, dans tout carburant dérivant du pétrole (Neff *et al*, 1994). La composition et la structure des classes d'hydrocarbures vont influencer les propriétés chimiques et donc la mobilité et le comportement dans l'environnement.

Les hydrocarbures les plus souvent rencontrés peuvent être regroupés selon les familles suivantes :

- Les hydrocarbures aliphatiques chlorés volatils (DNAPL) ;
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ;
- Les hydrocarbures carburants d'usage courant (hydrocarbures issus du raffinage du pétrole) qui comportent souvent des additifs ;
- Les composés aromatiques monocycliques non chlorés et chlorés (Benzène et composés, dont les BTEX) ;

Les deux premières familles ne seront pas considérées dans le cadre de ce rapport car elles ont déjà été traitées dans l'étude précédente (cf. rapport BRGM/RP-51741-FR).

3.1.2. Caractéristiques générales des principales classes d'hydrocarbures

Les hydrocarbures présents dans les sols proviennent généralement d'une pollution pétrolière (production, raffinage, transport et utilisation des hydrocarbures) ou issue de la pétrochimie, d'usines à gaz, de certaines industries chimiques ou industries mécaniques. Les hydrocarbures pétroliers (HCP) présentent un certain nombre de problèmes s'ils sont rejetés dans le sol sous forme de matières premières, de pétrole brut ou de lubrifiant. Parmi ces problèmes, mentionnons les dangers d'explosion et d'incendie; la toxicité pour les humains et l'environnement; la migration dans le sol, l'eau et l'air; les odeurs; et la perturbation des processus édaphiques comme la rétention d'eau et le cycle des éléments nutritifs.

Les différentes classes d'hydrocarbures se comportent différemment dans l'environnement. On peut néanmoins établir certaines tendances générales en fonction du nombre d'atomes de carbone, du nombre de cycles...

De façon générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule hydrocarbonée est important, plus la solubilité, la volatilité et la biodégradabilité sont faibles ; au contraire, l'adsorption sera importante pour une molécule présentant un grand nombre d'atomes de carbone.

A nombre d'atomes de carbone égal, un hydrocarbure présentant certaines ramifications ou cyclisations aura une biodégradabilité plus faible qu'un hydrocarbure linéaire.

A nombre d'atomes de carbone égal, un hydrocarbure aliphatique aura une solubilité plus faible qu'un hydrocarbure aromatique (sauf si le nombre de noyaux aromatiques devient trop élevé), et une biodégradabilité plus élevée. On pourra noter aussi une hydrophobicité légèrement plus élevée dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique.

Le nombre de cycles aromatiques aura une incidence sur la solubilité, l'hydrophobicité et la biodégradabilité. Pour un nombre de cycles supérieur à trois, le composé devient très hydrophobe et peu soluble. De plus, pour un nombre de cycles inférieur à deux, le phénomène de biodégradation sera significatif.

3.2. LES HYDROCARBURES CARBURANTS D'USAGE COURANT

On distingue deux types de carburants : les carburants lourds tels que le naphta et les fuels lourds, et les carburants légers tels que les essences et les gazoles. Les carburants lourds ont une densité supérieure à 1 et vont donc s'accumuler au niveau du plancher de la nappe. En quantité suffisante, ils vont constituer une phase non miscible appelée DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid). Au contraire, les carburants légers ont une densité inférieure à 1 et vont donc s'accumuler à la surface de la nappe. La phase non miscible sera appelée LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid). Dans cette étude, on se focalisera sur les carburants légers.

3.2.1. Les essences

Les essences contiennent généralement environ 230 hydrocarbures différents, dont le nombre d'atomes de carbone se situe entre 4 et 10. La distillation des essences est effectuée à une température comprise entre 30-35° et 180-200°C. Les essences ont une densité moyenne de 0,72-0,77 et un rapport H / C qui varie entre 1,7 et 1,9.

Les essences sont composées de 5 classes principales d'hydrocarbures : les n-alcanes, les isoalcanes, les cycloalcanes, les alcènes et les aromatiques. Les aromatiques sont majoritairement présents.

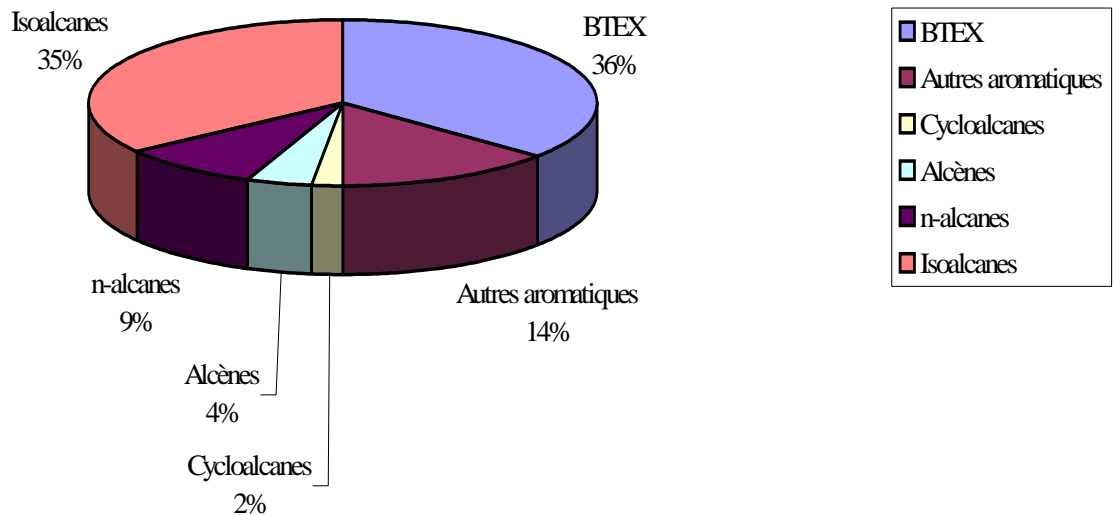


Figure 1: Composition des essences (Marchal et al., 2003)

3.2.2. Les gazoles

Les gazoles contiennent 2000 à 4000 hydrocarbures différents, dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 11 et 25. Les gazoles sont distillés à des températures entre 180 et 380°C et ont une densité de 0,82 à 0,86. Les gazoles sont donc plus lourds que les essences et sont composés de produits moins volatils. Ils ne contiennent pas d'alcènes et sont majoritairement constitués de n-alcanes et cycloalcanes.

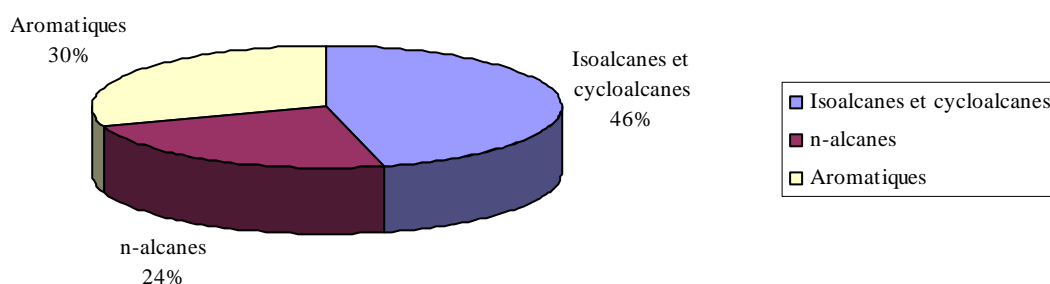


Figure 2: Composition des essences (Marchal et al., 2003)

Les propriétés et comportements dans l'environnement des différents hydrocarbures présents dans les essences et gazoles (BTEX et alcanes) sont détaillés ci-après.

3.3. LES ALCANES

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène. On distingue généralement les molécules linaires et ramifiées (alcanes) des molécules cycliques (cyclanes).

Les alcanes, ramifiés ou non, ont une solubilité faible dans l'eau : de 0,007 mg.L⁻¹ pour les alcanes en C12, à 3-30 mg.L⁻¹ pour les alcanes les plus solubles, présentant de 5 à 7 atomes de carbone.

Les alcanes sont caractérisés par une densité inférieure à 1, une faible polarité (log Kow = 3,5 - 5) donc une certaine hydrophobicité, une bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones (température d'ébullition comprise entre 40 et 200°C) et une volatilité un peu plus modérée pour les alcanes de 12 à 26 carbones (température d'ébullition comprise entre 200 et 300°C).

Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée, surtout les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une certaine récalcitrance vis-à-vis des micro-organismes. Cependant, grâce à leur faible solubilité et leur tendance à se lier à la phase solide du fait de leur hydrophobicité, les alcanes ne se trouveront qu'en faible quantité dans la phase aqueuse et seront stabilisés dans les sédiments de l'aquifère.

Comme on vient de le voir, les nappes souterraines contiennent de faibles concentrations en alcanes. En ajoutant à cela le fait que leur toxicité est souvent relativement faible, on peut donc en conclure que les alcanes ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs.

3.4. LES COMPOSES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES NON CHLORES ET CHLORES : LES BTEX

Les BTEX sont des hydrocarbures monoaromatiques. Le terme BTEX correspond aux 4 substances suivantes : le Benzène, le Toluène, l'Ethylbenzène et les Xylènes. De part leur toxicité importante, l'étude de leur comportement est prépondérante et nécessaire avant la mise en place d'une technique de réhabilitation afin de s'assurer qu'ils ne peuvent pas atteindre des récepteurs potentiels. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des BTEX.

Grandeurs	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
Solubilité (g/L) à 20°C	1,83	0,52	0,15	Ortho : 0,18 (à 25°C) Méta : 0,15 (à 25°C) Para : 0,18 (à 25°C)
Densité à 20°C	0,88	0,88	0,87	Ortho : 0,88 Méta : 0,86 Para : 0,86
Viscosité à 20°C (Pa.s)	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-3}$	Ortho : $0,81 \cdot 10^{-3}$ Méta : $0,62 \cdot 10^{-3}$ Para : $0,65 \cdot 10^{-3}$
Pression de vapeur à 20°C (Pa)	10032	2922	944	Ortho : 663 Méta : 790 Para : 863
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	558	673	820	Ortho : 523 Méta : 758 Para : 758
Densité de vapeur	2,7	3,2	3,7	-
Log Kow à 20°C	2,13	2,69	3,15	Ortho : 3,01 Méta : 3,21 Para : 3,15

Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005)

Les BTEX présentent une densité de 0,86 à 0,9 et s'accumuleront donc à la surface de la nappe, avant d'être partiellement solubilisés. Ils sont volatils mais leur densité de vapeur est plus importante que celle de l'air (à l'exception des méta et para-xylènes). Par conséquent, leurs vapeurs resteront au niveau de la surface piezométrique, et

seront donc sensibles à la variation du niveau de la nappe, qui pourra entraîner une re-solubilisation de ces vapeurs.

Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol, avec une valeur de log Kow comprise entre 2 et 4. Le benzène est le plus hydrophile des BTEX, avec une valeur de log Kow proche de 2.

Selon le rapport du projet INCORE (2003), dans 75% des cas, la longueur du panache de contamination des BTEX est d'environ 300m. Cependant, la longueur moyenne du panache du benzène, du fait de sa bonne solubilité et sa faible adsorption aux sédiments de l'aquifère, atteint 500m. Cet ordre de longueur est assez faible en comparaison de la longueur des panaches des autres polluants (voir figure suivante).

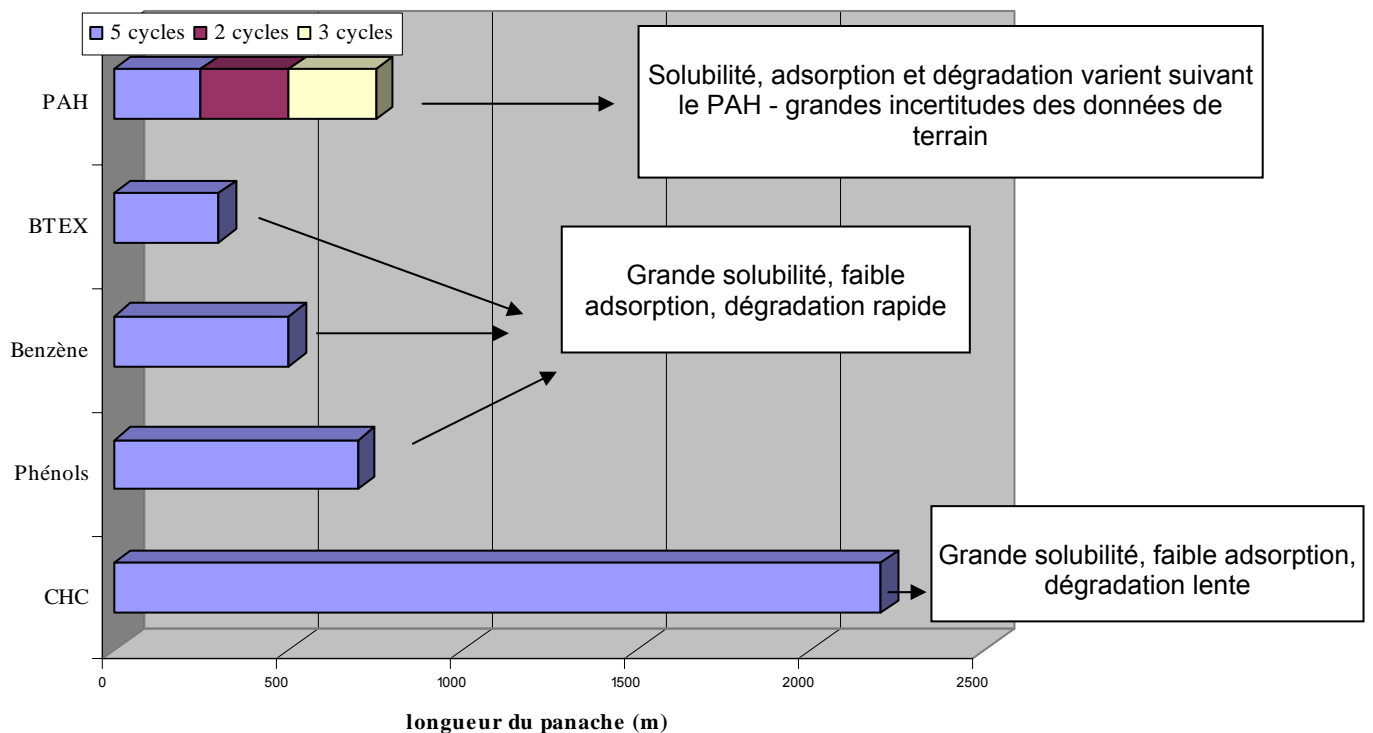


Figure 3 : Longueur de panache pour différents contaminants- PAH : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; CHC : solvants organo chlorés (Rapport INCORE, 2003)

Comme le montre cette figure, la longueur du panache des BTEX est relativement faible comparée aux panaches d'autres composés, en particulier les HAP. Ceci s'explique par la bonne biodégradabilité des BTEX en comparaison à celle des HAP. La longueur du panache des HAP dépend du nombre de leurs cycles. Pour un nombre de cycles supérieur à trois, les HAP sont très hydrophobes et sont donc très adsorbés,

de plus leur solubilité est faible, ce qui a pour conséquence une faible longueur de panache. Néanmoins, pour les HAP présentant deux cycles, la biodégradation est un phénomène significatif, ce qui permet d'éviter un trop long panache. Les HAP à trois cycles sont donc les HAP qui engendreront le plus long panache, car ils ne sont pas significativement biodégradés du fait de leur trop grand nombre de cycles, et leur solubilité n'est pas négligeable.

3.4.1. Le Benzène

Dans les sols, le benzène est mobile. De part sa pression de vapeur et sa solubilité élevées, le benzène se volatilise à partir de la surface du sol, et est entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation. Le benzène peut être considéré comme facilement dégradable, surtout en conditions aérobies. Sa demi-vie est de l'ordre de 10 jours à 720 jours (Sinke *et al.*, 1999).

3.4.2. Le Toluène

Le toluène est moyennement mobile dans les sols et présente une faible solubilité dans l'eau, comparativement au benzène. Le toluène se volatilise rapidement à partir du sol ou de l'eau. Le toluène s'est avéré être facilement biodégradable en conditions aérobies dans des essais standards (Price *et al.*, 1974). Il se biodégrade aussi notablement en conditions anaérobies. Sa demi-vie est estimée entre 7 et 28 jours (Sinke *et al.*, 1999).

3.4.3. L'Éthylbenzène

Dans l'eau, l'éthylbenzène possède les caractéristiques physico-chimiques requises pour s'adsorber sur la phase particulaire. Sa mobilité dans les sols est modérée, et compte tenu de sa constante de Henry, sa volatilisation dans les sols humides est un processus significatif. L'éthylbenzène est facilement biodégradable. Sa demi-vie varie de 6 jours à 220 jours (Sinke *et al.*, 1999).

3.4.4. Les Xylènes

Les xylènes présents à la surface des sols seront pour la grande partie volatilisés. Dans des sols plus profonds, les xylènes auront tendance à être lixiviés. Le m-xylène et le p-xylène sont facilement biodégradés, et l'o-xylène un peu moins. La demi-vie des xylènes est de l'ordre de 14 jours à 360 jours (Sinke *et al.*, 1999).

3.5. LES ADDITIFS DES CARBURANTS

Les carburants présentent en fraction plus ou moins importante certains additifs, qui viennent s'ajouter au cortège des hydrocarbures, et peuvent entraîner des problèmes environnementaux spécifiques. Introduits dans les essences, ils vont remonter l'indice d'octane ou servir de composé oxygéné afin d'améliorer la combustion et donc limiter les émissions de CO et d'hydrocarbures imbrûlés. Les additifs les plus courants sont le MéthylTertButylEther (MTBE), l'éthanol et l'EthylTertButylEther (ETBE). En France le premier n'est pas utilisé mais est remplacé par le ETBE qui se comporte dans l'environnement de la même façon que le MTBE. Ainsi, seuls les deux premiers additifs seront détaillés dans le cadre de l'étude.

3.5.1. Le MéthylTertButylEther (MTBE)

Le MTBE est utilisé depuis 1979 aux Etats-Unis et depuis 1988 en Europe. Il a été initialement utilisé comme remplaçant du tétraéthyle de plomb pour augmenter l'indice d'octane des essences. Sa production et son utilisation ont augmenté, et depuis 1993, il est devenu l'un des composés organiques les plus produits aux Etats-Unis (US EPA, 1998). Le MTBE est également utilisé en tant qu'oxygénant de carburants afin de réduire les émissions de monoxyde de carbone et la formation d'ozone. Le MTBE est le produit oxygénant le plus utilisé aux Etats-Unis (dans environ 80% des essences selon l'EPA), notamment à cause de son faible coût. Aux Etats-Unis, les essences contiennent 15 à 30 % de MTBE, contre 1,5 à 15 % en Europe.

Cependant, il est aujourd'hui reconnu que ce composé pose certains problèmes tant au niveau potabilité de l'eau qu'au niveau environnemental. Le MTBE est probablement un composé carcinogène pour les humains, et présente un goût et une odeur à faibles concentrations. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques du MTBE.

Composé	Masse molaire (g/mol)	Constante de Henry (atm.m ³ /mol)	Pression de vapeur à 20°C (mmHg)	Densité (g.cm ⁻³)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	Log Koc
MTBE	88,15	5,87.10 ⁻⁴ - 3.10 ⁻³	245-256	0,741	43000-54300	1,035-1,091
TBA*	74,12	1,04.10 ⁻⁵ -1,47.10 ⁻⁵	40-42 (à 25°C)	0,791		1,57
TBF*	102,13	2,72.10 ⁻⁴	81	0,886	40000	1,11

* : TBA (tert Butyl Alcohol) et TBF (tert Butyl Formate) sont des produits de dégradation du MTBE

Tableau 4 : Propriétés du MTBE, TBA et TBF (AFCEE, 1999)

Comme le montre le tableau, le MTBE possède une grande solubilité dans l'eau. Ainsi, il va très vite se solubiliser dans la nappe à partir de la LNAPL². C'est pourquoi, la source de contamination n'est pas considérée comme source continue de MTBE (contrairement aux BTEX par exemple).

De plus, comme l'indiquent la faible valeur du coefficient Koc et sa grande solubilité, le MTBE ne sera pas adsorbé dans les sédiments de l'aquifère. En ajoutant à cela un caractère récalcitrant à la biodégradation, comme il sera expliqué par la suite, on peut considérer que le MTBE migre à la même vitesse que les nappes souterraines.

La pression de vapeur du MTBE est relativement haute, il se volatiliserait facilement à partir du carburant de base. Cependant, il présente une volatilité limitée à partir de la phase aqueuse, du fait de sa constante de Henry relativement faible (une à deux fois moins que les BTEX).

3.5.2. L'éthanol

Outre son utilisation comme économiseur de carburant, l'éthanol peut servir de composé oxygéné et de remonteur de l'indice d'octane dans les essences en remplacement du tétraéthyle de plomb. Aux Etats-Unis, le mélange d'éthanol et d'essence est devenu partie intégrante des programmes environnementaux. En France, les essences contiennent environ 1,5% d'éthanol, avec perspective d'augmentation dans les prochaines années.

L'éthanol ne pose pas de problèmes environnementaux significatifs. Il n'est toxique pour les micro-organismes qu'à de grandes concentrations (plusieurs milliers de ppm) (Powers S.E. *et al.*, 2003). Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de l'éthanol.

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pression de vapeur à 20°C (mmHg)	Densité (g.cm ⁻³)	Solubilité
46	44,26	0,79	Totalement soluble

Tableau 5 : Propriétés de l'éthanol (Powers S.E. *et al.*, 2003)

² On rappelle que les carburants légers ayant une densité inférieure à 1 s'accumulent à la surface de la nappe. La phase non miscible sera appelée LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid).

Bien que l'éthanol ait une affinité significative pour la LNAPL, il aura tendance à se solubiliser facilement dans les eaux souterraines, car il possède également une bonne affinité pour la phase aqueuse, en raison de sa polarité.

4. L'atténuation naturelle des hydrocarbures

Comme cela a été décrit au second paragraphe, divers facteurs influent sur les processus d'atténuation naturelle. Les principaux mécanismes abiotiques intervenant dans l'atténuation naturelle des hydrocarbures et de leurs additifs sont :

- l'adsorption et la volatilisation en ce qui concerne la zone non saturée ;
- la dissolution, la dispersion, la volatilisation et l'adsorption pour la zone saturée.

4.1. LES MECANISMES ABIOTIQUES

4.1.1. Dans la zone non saturée

Pour étudier le transport des hydrocarbures dans la zone non saturée (ZNS) et les processus d'atténuation naturelle qui interviennent, il est nécessaire de distinguer deux cas.

Le premier cas correspond à une quantité de polluants introduite dans le sol, quantité supérieure à la capacité de rétention du sol. Cette quantité de polluants est alors suffisante pour qu'il y ait constitution d'une phase continue non miscible. Cette phase liquide non-aqueuse (NAPL) va alors migrer vers les milieux sous jacents, tels que les eaux souterraines par exemple si une nappe est présente, sous l'influence de la gravité et des forces capillaires. Ces dernières induisent de plus un étalement latéral de la phase non miscible. Cette phase en déplacement peut être enveloppée d'une phase gazeuse formée par la vaporisation des composants les plus volatils.

Si la NAPL est moins dense que l'eau, ce qui est le cas de la plupart des hydrocarbures pétroliers, une lentille se formera au niveau de la frange capillaire. Elle est alors appelée LNAPL (Light NAPL). Elle est considérée comme une source secondaire car il interviendra un mécanisme de dissolution des hydrocarbures dans les eaux souterraines, à partir de la lentille de LNAPL. Ce processus sera décrit par la suite.

Dans le deuxième cas, où la quantité introduite est inférieure à la capacité de rétention du sol, la quantité déversée n'est pas suffisante pour qu'il y ait constitution d'une phase continue. Ainsi, la pollution se trouvera sous forme de gouttelettes d'huile piégées dans les pores, constituant autant de micro-sources. Les hydrocarbures contenus dans ces sources seront transportés vers les eaux souterraines sous forme dissoute uniquement, et principalement par le jeu des eaux de pluie.

Dans la ZNS, le devenir des hydrocarbures est dépendant de la rétention, de la volatilisation, de la dissolution, mécanismes abiotiques d'atténuation naturelle qui eux-mêmes sont dépendants des propriétés du sol et la composition même du mélange d'hydrocarbures. En effet, chaque composé a des propriétés chimiques spécifiques, ce qui influence significativement l'évolution de leur concentration dans le temps et leur distribution dans le sol (en tant que vapeurs, solutés, ou solution non-aqueuse).

a) L'adsorption

La quantité d'hydrocarbures adsorbés est fortement liée aux propriétés du sol, à son humidité et à l'hydrophobicité du composé.

Une équation empirique peut être établie pour chaque mélange d'hydrocarbures pour connaître la capacité du sol à le retenir (Ishai Dror *et al*, 2002). Prenons par exemple le kérosène :

$$\text{CRK} = 0,13 (\% \text{ argile}) + 1,46 (\% \text{ matière organique}) - 0,32 (\% \text{ humidité}) + 4,31$$

Avec CRK la capacité de rétention du kérosène par les pores du sol, en mL/100g de sol.

On remarque que le coefficient de contribution de l'humidité à la rétention est négatif. En effet, plus l'humidité est importante, plus la quantité de pores occupés par la phase aqueuse est grande, et donc plus la quantité de pores disponibles pour retenir le kérosène est faible. Si le sol est saturé en eau, les polluants sont piégés dans de larges pores sous forme de grosses gouttes. Cette source de contamination se réduira par volatilisation, dissolution ou dégradation.

Les coefficients pour l'argile et la matière organique sont positifs. L'argile possède une surface spécifique élevée et donc adsorbe facilement les polluants organiques. De plus, de part leur caractère hydrophobique, les hydrocarbures se fixeront facilement sur les minéraux argileux et la matière organique, surtout quand cette dernière a atteint une certaine maturité. En effet, plus la matière organique est mature, plus elle perd de sa polarité, et donc plus les hydrocarbures auront d'affinité pour elle.

Un autre paramètre qui influence l'adsorption est le phénomène de désorption. L'eau qui pénètre la ZNS lors d'infiltration des eaux de pluie ou par fluctuation du niveau de la nappe, peut entraîner les contaminants suivant un processus de désorption. La quantité désorbée dépend de la solubilité des hydrocarbures bien sûr mais aussi de leur fraction molaire, de la composition de la phase aqueuse et du temps de contact entre les deux phases.

Au contact du sol, l'eau s'enrichit en électrolytes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) et en matière organique, ce qui va considérablement influencer la désorption des hydrocarbures (Ishai Dror *et al*, 2002). En effet, plus la force ionique de la phase aqueuse augmente, plus la solubilité des composés organiques et donc la vitesse de désorption diminuent.

Ceci aura donc pour effet d'augmenter le processus d'adsorption. En revanche, la présence de matière organique dans l'eau va augmenter son pouvoir de solubilisation des hydrocarbures.

b) La volatilisation

Ce mécanisme dépend de la pression de vapeur de chaque composé, des gradients de concentration qui existent dans la ZNS, de la densité des vapeurs des contaminants et des propriétés du sol.

Les BTEX sont volatils avec une pression de vapeur supérieure à 133 Pa, voire très volatils pour les TEX car leur constante de Henry est supérieure à $500 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. En général, la plupart des hydrocarbures présente une certaine volatilité, qui dépend du nombre d'atomes de carbone et du type d'hydrocarbure.

Cependant, la densité de vapeur des BTEX est supérieure à celle de l'air ($d = 2,70 - 3,70$), à l'exception du méta-xylène et du para-xylène, ce qui empêche la montée des vapeurs et donc la perte vers l'atmosphère. Néanmoins, certains hydrocarbures présentent une densité de vapeur inférieure à celle de l'air, ce qui permet leur atténuation par la volatilisation. C'est le cas par exemple du n-nonane, du n-décane, du triméthylbenzène et des composés cycliques alkylés en C9.

Les propriétés du sol jouent aussi un rôle dans la volatilisation des hydrocarbures. En effet, plus l'humidité du sol est grande, plus la quantité de pores disponibles pour le passage des vapeurs est faible, et donc moins la volatilisation sera importante. De plus, la taille des pores influence aussi le mécanisme. Dans un sol sableux, les pores ont un diamètre important, ce qui favorise de plus grands transferts de masse de vapeur vers l'atmosphère, et donc une plus grande atténuation. Il faut cependant noter que ce mécanisme peut représenter dans certains cas des risques d'exposition si la source est localisée dans des endroits fréquentés.

4.1.2. Dans la zone saturée

a) La dissolution

La NAPL, qu'elle soit présente au niveau du plancher de la nappe si elle a une densité supérieure à celle de l'eau (DNAPL), ou au niveau de la surface de la nappe si elle présente une densité inférieure à 1, subira un phénomène de dissolution dans la phase aqueuse des hydrocarbures qui la constituent.

La dissolution des contaminants dans la nappe dépend des conditions hydrodynamiques, de la composition chimique des deux phases (NAPL et eau), de la

cinétique de dissolution et de la solubilité aqueuse des composés qui constituent la NAPL.

Le transfert de masse de la NAPL vers les eaux souterraines est gouverné par la diffusion moléculaire. Ce phénomène apparaît quand un gradient de concentration existe. Les vitesses de transfert de masse engendrées par la diffusion moléculaire sont lentes, mais peuvent néanmoins s'accroître avec une augmentation de la vitesse de la nappe et avec la dispersion. En effet, ces mécanismes conduisent à une diminution de la concentration en solutés à l'interface. Ainsi les vitesses de dissolution sont spécifiques du site.

Les vitesses de transfert de masse peuvent être estimées à l'aide de l'équation suivante (Davis *et al.*, 1999) :

$$v = \frac{q.C_i}{d_i.n.S_i}$$

avec :
q : vitesse de Darcy
C_i : concentration du composé i en phase aqueuse
d_i : densité du composé i
n : porosité
S_i : saturation en composé i

En utilisant cette relation, les vitesses de dissolution sont une à deux fois plus faibles que celles réellement observées. En effet, la géométrie de la NAPL et la longueur de contact entre les deux phases doivent être aussi pris en compte.

b) La dispersion

La dispersion se caractérise par le changement de direction et de vitesse d'une particule. Ce phénomène est lié aux mouvements de la nappe et à l'hétérogénéité de l'aquifère.

Dans les eaux souterraines, la dispersion convective (ou advection) est le phénomène principal, mais elle n'entraîne aucune réduction directe des concentrations de polluants. Les contaminants sont transportés par l'écoulement de la nappe. Ce phénomène dépend de la conductivité hydraulique et de la porosité du milieu.

Bien que la dispersion convective prédomine, d'autres phénomènes de dispersion vont s'effectuer, tels que la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire. Ces processus engendreront un étalement du front du panache et une dilution du panache avec des eaux non contaminées. La dispersion mécanique dépend des caractéristiques du milieu : taille des pores, hétérogénéité etc...

Plus l'aquifère est perméable, plus le panache de contamination s'étendra rapidement. En dessous de la source, le panache s'épaissit verticalement car la saturation partielle de l'huile engendre une baisse de conductivité hydraulique. Ceci aura pour conséquence une baisse de la dispersion des composés dans le sens de la nappe et donc un étalement vertical de la pollution.

c) La volatilisation

La volatilisation des contaminants permet leur transformation mais non leur disparition. Ce phénomène engendrera une baisse en concentration des polluants dans la nappe.

La plupart des hydrocarbures sont volatils ou semi-volatils. La volatilisation peut donc être un processus significatif dans l'atténuation naturelle des pollutions pétrolières. Cependant, bien qu'ils se volatilisent, les vapeurs de certains composés vont s'accumuler à la surface de la nappe, si leur densité de vapeur est supérieure à 1. Ceci peut poser problème pour des nappes profondes, où les composés en phase gazeuse ne seront pas libérés dans l'atmosphère.

De plus, bien que ce phénomène permette la réduction de la quantité d'hydrocarbures dans la nappe, il peut être réversible. En effet, lors d'une élévation du niveau de la nappe, les composés volatilisés peuvent se solubiliser de nouveau.

d) L'adsorption

La plupart des hydrocarbures présente une faible solubilité et une certaine hydrophobicité, ce qui leur permet d'être lié en proportion plus ou moins importantes aux sédiments de l'aquifère. Dans la plupart des aquifères, la fraction organique tend à contrôler la sorption des hydrocarbures pétroliers.

L'ampleur du retard dépend des caractéristiques du contaminant, ainsi que des propriétés et de la composition de la matière à travers laquelle il effectue sa migration. On sait que les milieux riches en matières organiques et/ou en minéraux fins (de granulométrie inférieure à 2µm) sont les plus favorables aux mécanismes de sorption.

Le facteur de retard est proportionnel au coefficient de distribution K_d , qui décrit la séparation d'un soluté dissous entre les phases aqueuse et sorbée. Le degré d'adsorption est directement lié au contenu en carbone organique du sol. On sait qu'il existe une relation empirique entre K_d , la fraction massique en carbone organique dans le sol (f_{oc}) et le coefficient de distribution carbone organique / eau (K_{oc}) : $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$

Composé	Koc
Benzène	83
Ethylbenzène	1100
Toluène	300
Xylènes	240

Tableau 6 : Valeurs du coefficient de partition carbone organique / eau Koc des BTEX (Minnesota Pollution Control Agency, 2000)

Texture	Densité réelle (g/cm ³)	Porosité efficace	Fraction de carbone organique (foc)
Argile	1,8	0,20-0,22	0,01-0,1
Argile limoneuse	1,8	0,25	0,01-0,1
Limon	1,55	0,27	0,01-0,1
Argile sableuse	1,55	0,24	0,01-0,1
Sable	1,4	0,30	0,0001-0,001

Tableau 7 : Densité, porosité et foc suivant la texture du milieu (Minnesota Pollution Control Agency, 2000)

4.1.3. L'influence de la présence d'additifs au sein du milieu

a) Le MTBE

Le MTBE est introduit dans les sols et eaux souterraines à partir de sources ponctuelles (fuites de stockage de carburants par exemple) et à partir de sources non ponctuelles (MTBE en phase vapeur dans l'atmosphère résultant de son évaporation à partir des carburants). A cause de sa faible constante de Henry, le MTBE en phase vapeur dans l'atmosphère va avoir tendance à se condenser sur le sol et à s'infiltrer. Les concentrations associées aux sources ponctuelles sont généralement comprises entre 0,1 et 100 mg.L⁻¹. De plus faibles concentrations (0,2 à 3 mg.L⁻¹) sont généralement dues aux sources non ponctuelles.

Les mécanismes abiotiques d'atténuation du MTBE se résument principalement à la dispersion pour la zone saturée. En effet, à cause de son faible coefficient Koc et sa grande solubilité, le MTBE ne sera pas adsorbé dans les sédiments de l'aquifère (cf. tableau 8). De plus, il ne se volatiliserait pas aisément à partir de la phase aqueuse, on peut donc négliger le phénomène de volatilisation. Enfin, comme nous le verrons par la suite, le MTBE est récalcitrant à la biodégradation dans de nombreux cas.

Composé	Koc (L/kg)	foc max	foc min	Kd max	Kd mini	Porosité efficace	R* max	R* mini	V _{composé} / V _{nappe} max	V _{composé} / V _{nappe} mini
Toluène	151	0,01	0,0001	1,510	0,015	0,25	11,63	1,11	0,90	0,09
MTBE	10,84	0,01	0,0001	0,108	0,001	0,25	1,76	1,01	0,99	0,57
	12,33	0,01	0,0001	0,123	0,001		1,87	1,01	0,99	0,54

* : R est le coefficient de retard lié au phénomène d'adsorption

Tableau 8 : Calcul du coefficient de retard du MTBE par rapport au toluène (AFCEE, 1999)

On peut donc en conclure que la dispersion est le seul mécanisme abiotique significatif d'atténuation dans le cas du MTBE. Néanmoins, le phénomène de dispersion ne permet pas la perte en masse, et engendrera de longs panaches de contamination par le MTBE, d'autant plus que la vitesse de sa migration est importante. Ne subissant que la dispersion, la vitesse de migration du MTBE peut être estimée comme étant égale à la vitesse d'écoulement de la nappe. Ainsi, elle peut être estimée par :

$$V_{\text{MTBE}} = - \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dL}$$

avec K la conductivité hydraulique, n_e la porosité efficace et $\frac{dh}{dL}$ le gradient hydraulique (AFCEE, 1999).

La présence de MTBE dans les essences n'a néanmoins pas d'effet sur les mécanismes d'atténuation abiotiques des autres hydrocarbures.

b) L'éthanol

A première vue, l'éthanol ne pose pas de problèmes environnementaux : il n'est toxique qu'à hautes teneurs, il se dégrade rapidement et aucun de ses produits intermédiaires de décomposition n'est toxique. Néanmoins, la présence d'éthanol influence considérablement le transport et l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers.

En ce qui concerne le transport au sein de la zone saturée, l'éthanol va influencer au niveau de la migration des composés dans la nappe et au niveau du transfert de

masse à partir de la LNAPL. En effet, l'éthanol se solubilise facilement dans l'eau et sa présence va diminuer la polarité de la phase aqueuse. Il en résultera une plus grande solubilisation des composés hydrophobiques dans la nappe et une diminution de l'adsorption dans les sédiments de l'aquifère (« effet co-solvant »). Cela se traduira donc par une quantité et une mobilité plus importantes des hydrocarbures dans les eaux souterraines. Ce phénomène est plus accentué pour des composés de grande hydrophobicité. Par exemple, l'effet sur les xylènes sera plus important que sur le benzène.

De plus, la présence d'éthanol dans les carburants peut induire un gradient de densité dans la LNAPL. En effet, la plupart des essences sont moins denses que l'éthanol, car elles contiennent principalement des alcanes, cycloalcanes et alcènes dont la densité est inférieure à celle de l'additif ($\rho_{\text{EtOH}}=0,789 \text{ g.mL}^{-1}$). En conséquence, les essences contenant de l'éthanol sont plus denses que celles qui n'en contiennent pas. Lorsque celui-ci se solubilise dans la nappe, la zone de la NAPL au niveau de l'interface entre la phase aqueuse et l'essence a alors une densité plus faible que la zone au-dessus, qui, elle, contient toujours de l'éthanol. Ceci engendre une instabilité et un gradient de densité s'installe. Ce dernier a pour conséquence une augmentation de vitesse de transfert de masse de l'éthanol dans la nappe, donc une concentration plus importante de l'additif dans les eaux souterraines, et ainsi un effet co-solvant plus important (Cussler, 1984, et Heermann et Powers, en préparation).

Cependant si les composés du carburant ont une densité supérieure à l'éthanol, il n'y aura pas de gradient de densité, et seule la diffusion moléculaire interviendra. Ce phénomène est lent, donc les vitesses de transfert vers la nappe seront beaucoup moins importantes.

4.2. LA DESTRUCTION BIOTIQUE OU BIODEGRADATION

4.2.1. Généralités

La biodégradation est l'un des mécanismes majeurs d'atténuation naturelle puisqu'elle permet la perte en masse des contaminants de façon significative en conditions favorables. C'est pourquoi la compréhension du phénomène de biodégradation, qui amènera à l'identification des vitesses de dégradation, est importante dans l'étude du potentiel d'atténuation naturelle. Néanmoins, ce phénomène met en jeu de nombreux mécanismes et est dépendant d'un grand nombre de paramètres, ce qui rend difficile la compréhension totale du processus et la quantification de sa contribution à l'atténuation naturelle.

Des micro-organismes sont naturellement présents dans les sols et les eaux souterraines. Pendant la biodégradation, ils vont transformer les nutriments disponibles en composés utiles pour la production d'énergie et la croissance cellulaire, en facilitant le transfert d'électrons entre les donneurs et les accepteurs. En résultera une oxydation du donneur d'électrons (en général la matière organique et les

hydrocarbures) et une réduction de l'accepteur d'électrons (composés oxydés tels que l'oxygène, les nitrates, les sulfates ...).

Les micro-organismes capables d'utiliser les hydrocarbures pétroliers en tant que donneurs d'électrons apparaissent dès que la pollution est introduite dans le milieu. L'efficacité de la microflore se traduit par la présence de micro-organismes ayant un métabolisme spécifique, l'existence de co-métabolisme et des interactions positives entre souches (coopération).

Certains facteurs influencent l'activité de biodégradation de la microflore, tels que le pH, la température, l'humidité, la concentration en substrats, les interactions entre substrats, la disponibilité en nutriments (phosphates, nitrates...), la disponibilité et l'utilité des accepteurs d'électrons, la croissance et le déclin des micro-organismes. Les conditions locales sont donc très influentes sur la biodégradabilité des contaminants. On peut noter que dans la plupart des cas, les sites pollués par des hydrocarbures ont naturellement un pH adéquat à la biodégradation (entre 5,5 et 8,5), et qu'en général ce n'est pas la quantité de nutriments, mais plutôt la quantité d'accepteurs d'électrons qui est le facteur limitant pour la biodégradation.

Si les conditions permettent une vitesse de biodégradation des polluants supérieure à la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, le panache de contamination est alors contenu, voire régressif.

4.2.2. Les « Terminal Electron Accepting Processes » (TEAP)

Le développement de zones rédox dans les panaches de contamination au sein de la zone saturée est dû aux activités des micro-organismes qui utilisent l'oxygène dissous et une succession d'autres accepteurs d'électrons pour leur croissance. Les processus mettant en jeu les différents accepteurs d'électrons (TEAP) sont :

- la respiration : $RH + xO_2 \rightarrow yCO_2 + zH_2O$
- la dénitrification : $RH + x NO_3^- + yH_2 + zH^+ \rightarrow N_2 + aCO_2 + bH_2O$
- la réduction des nitrates : $RH + xNO_3^- + yH_2 + zH^+ \rightarrow NH_4^+ + aCO_2 + bH_2O$
- la réduction du manganèse : $RH + aMnO_2 + xH_2 \rightarrow yCO_2 + bMn(OH)_2 + zH_2O$
- la réduction du fer : $RH + aFe(OH)_3 + xH_2 \rightarrow yCO_2 + bFe(OH)_2 + zH_2O$
- la réduction des sulfates : $RH + xSO_4^{2-} + yH_2 + zH^+ \rightarrow aCO_2 + xHS^- + bH_2O$
- la méthanogénèse : $RH + xHCO_3^- + yH_2 + zH^+ \rightarrow aCO_2 + bCH_4 + cH_2O$

Dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures, les différentes zones rédox évoluent avec le temps et dans l'espace, même à petite échelle (dizaines de centimètres). La succession préférentielle des TEAP est la suivante : respiration, réduction des nitrates, réduction du manganèse, réduction du Fe(III), réduction des sulfates, et enfin la méthanogénèse. Ces zones évoluent par progression thermodynamique ; en général, les réactions qui produisent le plus d'énergie sont les premières à se produire, suivront ensuite celles qui en produisent moins.

Processus	ΔG_r^{0*} (kJ.mol ⁻¹)
Respiration	- 3202
Dénitrification	- 3245
Réduction du Fe(III)	- 2343
Réduction du sulfate	- 514
Méthanogénèse	- 136

Tableau 9 : Enthalpie libre³ des TEAP pour l'oxydation du benzène (Wiedemeier T.H., and al., 1999)

Bien que la dénitrification produise plus d'énergie que la respiration, elle aura lieu après celle-ci. Ceci s'explique par la toxicité de l'oxygène dissous (si $C_{O_2} > 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) pour les bactéries dénitrifiantes (et autres bactéries anaérobiques). Ainsi, la dénitrification commencera quand tout l'oxygène dissous sera consommé.

Les TEAP se succèdent par progression thermodynamique, mais ces processus sont aussi dépendants des propriétés chimiques et physiques de l'aquifère. Ceci complique nettement l'identification des différentes zones rédox. L'hétérogénéité des sédiments et l'évolution de la composition de la nappe conduisent à des schémas complexes de réactions biogéochimiques. Cependant, la caractérisation de la distribution des TEAP permet de comprendre comment les hydrocarbures se dégradent, et permet d'améliorer les estimations des vitesses de biodégradation. C'est pourquoi, l'étude des zones rédox dans un panache, bien que compliquée, mérite d'être effectuée.

En règle générale, les processus anaérobiques, à l'exception de la réduction des nitrates, dominent dans les régions de l'aquifère de faible perméabilité. La respiration et la réduction des nitrates seront favorisées dans des régions de plus forte perméabilité (de type sableux) (Cozzarelli *et al.*, 1999). Une fois que l'oxygène dissous et les nitrates ont été consommés dans des zones de haute perméabilité, la méthanogénèse s'installe rapidement. En effet, le flux important d'hydrocarbures

³ L'enthalpie libre est une grandeur qui permet de prédire le sens dans lequel une réaction chimique se fera. Ainsi :
 < 0 Evolution spontanée dans le sens Réactifs --> Produits. Réaction exergonique.
 > 0 Evolution spontanée dans le sens Produits --> Réactifs. Réaction endergonique.
 = 0 Equilibre chimique.

qu'engendre une grande perméabilité, aura pour conséquence un épuisement rapide du Fe(III) dans les sédiments, et donc le développement de conditions méthanogènes plus rapide qu'un modèle d'aquifère homogène pourrait prédire. La zone méthanogène augmente latéralement en s'établissant dans les zones de l'aquifère présentant une grande perméabilité. Cependant, la croissance de la zone méthanogène a pour conséquence une légère expansion supplémentaire du panache (Cozzarelli *et al.*, 1999).

En ce qui concerne les nitrates comme accepteurs d'électrons, deux voies sont possibles : la dénitrification qui transforme les nitrates en azote, et la réduction qui transforme les nitrates en ammonium. La préférence d'une de ces deux voies ne repose pas sur la thermodynamique mais sur les conditions physico-chimiques de l'aquifère. La réduction sera favorable quand la concentration en nitrates sera relativement faible et quand le carbone organique métabolisable sera abondant. La dénitrification sera au contraire favorisée quand le rapport carbone organique / $[\text{NO}_3^-]$ sera faible (McGuire *et al.*, 1999).

Bien que thermodynamiquement la réduction du Fe(III) ne se réalise qu'après la respiration, la réduction des nitrates et du manganèse, ce processus est relativement dominant. En effet, les hydrocarbures sont facilement dégradés en conditions aérobies ce qui induira une rapide consommation de l'oxygène dissous. De plus, la réduction du manganèse apparaît rarement dans la plupart des aquifères. Mais la principale raison de l'importance de la réduction du fer est l'abondance des sédiments de Fe(III) dans la plupart des aquifères, bien que toutefois, leur distribution soit hétérogène. Cependant, une fois réduit en Fe(II), le fer peut reprécipiter en oxyde de Fe(II) et couvrir les sédiments de Fe(III), diminuant ainsi la disponibilité de ces sédiments pour les micro-organismes. Ce phénomène est significatif au niveau du front du panache où la nappe rencontre une eau plus oxygénée. Ceci limite donc le processus de réduction du fer et favorise le passage à la réduction des sulfates ou la méthanogénèse.

Les TEAP évoluent aussi en fonction des recharges par les eaux de pluie qui s'infiltrent ou par l'élévation du niveau de la nappe. Les eaux de pluie, contaminées ou non par des fertilisants ou des déchets, peuvent apporter de l'oxygène, des sulfates et des nitrates. Ainsi on favorisera le passage de la méthanogénèse à la respiration ou à la réduction des nitrates ou des sulfates. Ceci peut être prouvé par la baisse en concentration du méthane. Cette mesure de concentration du méthane doit être réalisée en parallèle avec la mesure d'autres solutés, comme les ions Na^+ par exemple, afin de prouver que la baisse en quantité de méthane n'est pas due qu'à la dilution par recharge.

De façon à estimer la distribution des différentes zones rédox, plusieurs paramètres peuvent être mesurés. Les principaux indicateurs des TEAP sont les concentrations des différents couples rédox mis en jeu. Dans le cas de la respiration, le paramètre à étudier sera la concentration d'oxygène dissous qui doit diminuer. Cependant, dans le cas d'une contamination par les hydrocarbures, une baisse de concentration en O_2 est rarement observée car le dioxygène est trop vite consommé dès l'introduction des contaminants dans la nappe. Pour la réduction des sulfates et la dénitrification, il sera observé une baisse en concentration de sulfates et des nitrates. La réduction des

nitrate et la méthanogénèse produisent des ions NH_4^+ et du méthane, respectivement ; aussi la preuve de l'occurrence de ces réactions sera l'augmentation des concentrations de ces produits. Dans le cas de la réduction du fer, les ions Fe^{2+} sont des preuves de ce TEAP. Cependant, la présence des ions Fe^{2+} dans une zone de l'aquifère ne prouve pas nécessairement que cette région subisse la réduction du fer, car les ions Fe^{2+} sont très mobiles et peuvent donc se retrouver dans d'autres zones de l'aquifère. C'est pourquoi l'interprétation des TEAP doit considérer les processus de transport. De plus, ces ions peuvent précipiter ou être ré-oxydés en Fe(III) .

D'autres paramètres peuvent servir à l'identification des TEAP qui dominent dans les différentes régions de l'aquifère. C'est le cas par exemple du potentiel rédox de l'eau. La succession des TEAP, selon l'ordre préférentiel indiqué précédemment, engendre une eau de plus en plus réduite et donc un potentiel rédox de plus en plus faible. Le TEAP dominant peut donc être estimé en mesurant le potentiel de l'eau.

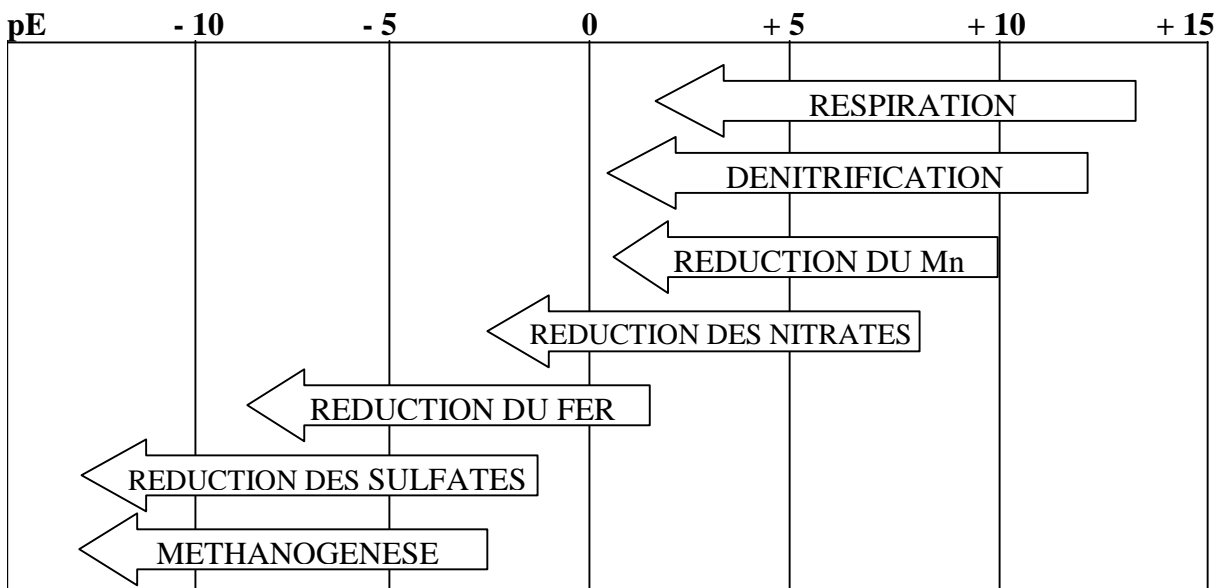


Figure 4 : Potentiel rédox spécifique aux différents TEAP (Wiedemeier T.H., and al., 1999)

La concentration en H_2 dissous peut aussi servir à déterminer les TEAP qui se produisent. En effet, de l'hydrogène dissous est produit et consommé dans les milieux anaérobies, si bien que chaque TEAP maintient une concentration caractéristique en H_2 (McGuire *et al.*, 2000) :

- méthanogénèse : $[\text{H}_2] > 5 \text{ nM}$
- réduction des sulfates : $[\text{H}_2] = 1 - 4 \text{ nM}$

- réduction du fer : $[H_2] = 0,2 - 0,6 \text{ nM}$
- réduction du manganèse et des nitrates : $[H_2] < 0,05 - 0,1 \text{ nM}$

4.2.3. Les preuves de la biodégradation

Dans le choix de la sélection de l'atténuation naturelle surveillée en tant que technique de gestion d'un site, il est nécessaire d'étudier le potentiel d'atténuation naturelle de ce site. Cette étude passe par la démonstration du potentiel de biodégradation du site. Plusieurs démarches peuvent être appliquées pour prouver la dégradation des contaminants. Il s'agit :

- d'investigations des paramètres biogéochimiques ;
- de l'identification des bactéries spécifiques à la dégradation des hydrocarbures à l'aide d'outils de biologie moléculaire (PCR par exemple) ;
- du fractionnement isotopique ;
- de l'identification de la distribution des polluants et de leurs métabolites.

a) Les paramètres biogéochimiques

Plusieurs paramètres peuvent être mesurés. Les plus courants sont les couples rédox mis en jeu dans les différents TEAP cités précédemment. Pour mettre en évidence la biodégradation des polluants, il suffit de mesurer ces paramètres dans le panache et en dehors du panache (background). Si la biodégradation a déjà commencé, les concentrations des ions NH_4^+ et Fe^{2+} et du méthane seront inférieures aux limites de détection dans le background, alors qu'elles seront mesurables dans le panache. Au contraire, les ions NO_3^- et SO_4^{2-} et le dioxygène dissous seront en quantité mesurable dans le background mais pas dans le panache.

D'autres paramètres peuvent être mesurés. C'est le cas par exemple du pH qui doit être acide dans le background et neutre dans le panache si la biodégradation s'y effectue (le pH augmente quand le carbone organique est oxydé). Le potentiel rédox peut aussi être étudié. Une évolution de ce paramètre peut être un signe de biodégradation (voir précédemment). Enfin, une augmentation de l'alcalinité peut aussi être une preuve de la biodégradation. En effet, les différents TEAP conduisent à la formation de CO_2 qui se manifeste surtout sous forme d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-).

b) Les analyses biochimiques génétiques

Les anciennes études des microcosmes des sites pollués se sont souvent révélées inefficaces. La raison en est que souvent seules quelques souches de micro-organismes ont été utilisées car seulement 10 à 15% des bactéries du sous-sol sont cultivables en laboratoire (Karg, 2004).

Pour utiliser les autres 85 à 90% de micro-organismes du sous-sol, les outils de biologie moléculaire peuvent être utilisés de façon à identifier les micro-organismes capables de dégrader les polluants en question, sans être obligé de les cultiver en laboratoire. En fait, ce ne sont pas des espèces de bactéries particulières qui sont recherchées, mais les séquences d'ADN de l'ensemble des micro-organismes endogènes du site responsables de la production d'enzymes de dégradation des polluants en question. Cette technique dite PCR est utilisée depuis 4 ans dans le traitement des sites pollués.

Le test est exécuté sur plusieurs cycles pour amplifier le gène par un coefficient de plusieurs milliards. En utilisant un gel d'électrophorèse, le matériel génétique peut être séparé en bandes discontinues en fonction du poids moléculaire, et les produits de l'amplification peuvent être visualisés par UV.

c) Le fractionnement des isotopes

Une forme principale d'isotopes existe dans la nature cohabitant avec d'autres formes d'isotopes stables à des niveaux moindres. Le tableau suivant présente une sélection des principaux éléments naturels intéressant pour l'étude des systèmes biologiques.

Elément	Forme principale		Autres formes stables	
	Isotope	%	Isotope	%
Hydrogène (H)	^1H	99,985	^2H	0,015
Carbone (C)	^{12}C	98,89	^{13}C	1,11
Azote (N)	^{14}N	99,63	^{15}N	0,37
Chlore (Cl)	^{35}Cl	68,02	^{37}Cl	31,98
Oxygène (O)	^{16}O	99,759	^{17}O	0,037
			^{18}O	0,204

Tableau 10 : Principaux isotopes de quelques éléments et leur pourcentage (Karg, 2004)

Les isotopes apparaissant naturellement présentent des caractéristiques différentes, notamment des affinités de liaison spécifiques. Les isotopes plus lourds forment des liaisons chimiques plus fortes que les isotopes plus légers. Dans les systèmes biologiques naturels, les processus privilégiés mis en œuvre sont ceux qui demandent l'énergie la plus faible. Par conséquent, les molécules qui contiennent les isotopes les plus lourds sont moins vite dégradées que les autres, ce qui conduit à leur enrichissement dans la fraction résiduelle. Cette différence dans la distribution des isotopes est minime mais néanmoins mesurable. Pour mesurer cette différence, la spectrométrie de masse de ratio d'isotopes (IR-MS) est utilisée.

Ainsi, on peut identifier dans un piézomètre à l'amont le ratio en isotopes $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pour un polluant. Si ce ratio mesuré à l'aval pour le même polluant montre une plus forte distribution en isotopes ^{13}C , la biodégradation peut être quantifiée en μg de polluant par litre d'eau et par jour.

d) L'identification de la distribution des polluants et de leurs métabolites

Si toutes les méthodes citées précédemment peuvent être utilisées pour prouver indirectement l'occurrence de la biodégradation, la mesure directe de la distribution des polluants en fonction de la distance à la source et du temps, reste un bon indicateur de biodégradation. Il est souvent seulement nécessaire de mesurer une baisse en concentration des polluants et une régression du panache de contamination. De plus, la détection de métabolites de dégradation est bien sûr une autre preuve du potentiel de dégradation du site, quand ces métabolites sont mesurables, ce qui est particulièrement difficile pour les hydrocarbures.

Pour ce faire, les polluants et leurs métabolites sont généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS).

Cependant, pour évaluer les vitesses de biodégradation des polluants dans les conditions du site, il peut être utile de considérer les autres méthodes.

4.2.4. Les mécanismes de biodégradation des principaux carburants

a) Introduction

Bien que les essences et les gazoles soient composés des mêmes classes d'hydrocarbures, ces carburants présentent des différences au niveau de leur biodégradation. Les essences possèdent un taux de biodégradation intrinsèque plus élevé. En utilisant une flore bactérienne provenant de boues activées de STEP comme référence, les essences sont biodégradées à 96%. Le taux de biodégradation intrinsèque des gazoles est plus faible : de 60 à 73% ; l'exception étant le gazole de

Fischer-Tropsch (alcanes linéaires abondants) avec un taux approchant les 100% (Marchal *et al.*, 2003).

Cette différence de biodégradabilité vient du fait que les gazoles sont majoritairement constitués d'isoalcanes et d'alcanes ramifiés, composants relativement récalcitrants, alors que les essences sont majoritairement constituées de BTEX et autres aromatiques légers, composés qui se dégradent relativement bien. De plus, les gazoles sont constitués d'hydrocarbures plus lourds (le nombre de carbones varie entre 11 et 25) que les hydrocarbures des essences (le nombre de carbones varie de 4 à 10). Or, en règle générale, plus la masse molaire ou le nombre de cycles augmente, plus les vitesses de biodégradation diminuent. Le tableau suivant reflète ces différents points :

Classes d'hydrocarbures	Taux de dégradation * (%)
n-alcanes	100
Méthyl-alcanes et diméthylalcanes	98,3
Triméthylalcanes	51,3
Alcanes ramifiés	74
Cycloalcanes	99,7
BTEX	99,9
Autres aromatiques	98,8
Alcènes	100
Essence	96,5

* : déterminé avec une microflore de boues activées

Tableau 11 : Biodégradation des différentes classes d'hydrocarbures dans une essence (IFP, 2004)

b) Mécanismes mis en jeu

• i) En conditions aérobies

Les conditions aérobies représentent la situation optimale de dégradation des hydrocarbures pétroliers. Le panache de pollution sera dans la grande majorité de cas stable voire régressif si l'aquifère contient une quantité suffisante d'oxygène dissous (supérieure à $0,7\text{mg.L}^{-1}$), du fait des grandes vitesses de biodégradation sous conditions aérobies. Le panache présente d'ailleurs une étendue verticale en général restreinte, due à une biodégradation renforcée en périphérie par contact avec des eaux plus oxygénées.

Dans les premières étapes du métabolisme, l'oxygène dissous est utilisé en tant que co-substrat, et ensuite en tant qu'accepteur d'électrons dans les dernières étapes qui servent à la production d'énergie.

Les composés aromatiques de faible masse molaire, tels que **les BTEX**, sont facilement biodégradés, et leurs vitesses de biodégradation sont relativement hautes en comparaison d'aromatiques plus lourds (cf. tableau ci-dessous).

Composé	Nombre de cycles aromatiques	Temps de demi-vie (jours)	
		Minimale	Maximale
Benzène	1	10	720
Ethylbenzène	1	6	220
Toluène	1	7	28
Xylènes	1	14	360
Naphtalène	2	1	258
Phénanthrène	3	32	400
Anthracène	3	100	917
Pyrène	4	417	3792
Chrysène	4	742	2000
Benzo-a-pyrène	5	114	1060
Cyclohexane	0	> 30	
Hexane	0	< 7	
Isobutane	0	16	26

Tableau 12 : Vitesses de dégradation des aromatiques (Suthersan, 1996)

La dégradation des aromatiques entraîne la formation d'un diol, puis d'un diacide, suivie de la rupture en ortho ou en méta du cycle.

Une substitution trop importante par des groupements méthyles peut inhiber l'oxydation initiale. Cependant, les groupements de longueur supérieure à 3 carbones seront préférentiellement dégradés avant la rupture du cycle.

Les alcanes linéaires sont facilement biodégradés. L'attaque s'effectue sur le dernier ou l'avant dernier carbone et conduit à la formation d'un alcool primaire ou secondaire. L'oxydation continue en aldéhydes et acides gras pour les alcools primaires, et en cétones et esters pour les alcools secondaires.

Les alcanes ramifiés sont plus difficilement dégradés que les alcanes linéaires. Les ramifications sur l'avant dernier carbone vont bloquer la β -oxydation. Les isoalcanes sont considérés comme étant récalcitrants à l'attaque microbienne. Les isoalcanes pristane et phytane sont même utilisés comme bio-marqueurs lors de pollution pétrolière dans les eaux souterraines.

Les cycloalcanes sont des composés difficiles à biodégrader. En effet, les oxydases qui interviennent pour l'oxydation initiale et pour la rupture du cycle, sont rarement trouvées dans la même bactérie. Aussi, ils ne pourront être dégradés que par cométabolisme. Par exemple, le cyclohexane sera biodégradé par conversion en cyclohexanol par un type de bactérie, puis lactonisé en acide hexanoïque par un autre type de bactérie.

Suivant la stoechiométrie des réactions, le ratio quantité d'accepteur d'électrons sur quantité de donneur d'électrons peut être estimé. Par exemple, en prenant la réaction de dégradation aérobie du benzène : $C_6H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$, on peut estimer que 3,08 mg d'oxygène est nécessaire pour métaboliser complètement 1 mg de benzène. En réalité, ce ratio est dépendant du coefficient de rendement des bactéries Y_m (quantité de biomasse produite par unité de masse de substrat biodégradé). Y_m dépend de la thermodynamique de biodégradation du substrat, de la disponibilité en O_2 , en nutriments, et de la concentration du substrat. Ainsi, la demande réelle en oxygène varie de 1 à 3 mg pour 1 mg de benzène.

• ii) En conditions anaérobies

La consommation de l'oxygène dissous est tellement rapide, qu'on se retrouve très vite en conditions anaérobies.

Les schémas de biodégradation en conditions anaérobies sont moins bien connus qu'en conditions aérobies. Néanmoins certaines études ont démontré que les hydrocarbures pétroliers étaient tout aussi bien dégradés sans oxygène mais avec des vitesses plus lentes.

Les hydrocarbures aromatiques sont d'abord oxydés en phénols ou en acides organiques, puis transformés en acides gras volatils avant d'être complètement dégradés en CO_2 . La dégradation des composés les plus dangereux pour la santé et l'environnement, comme les BTEX, s'accompagne de l'accumulation d'acides gras. La figure suivante donne certains composés oxydés intermédiaires de la dégradation des BTX.

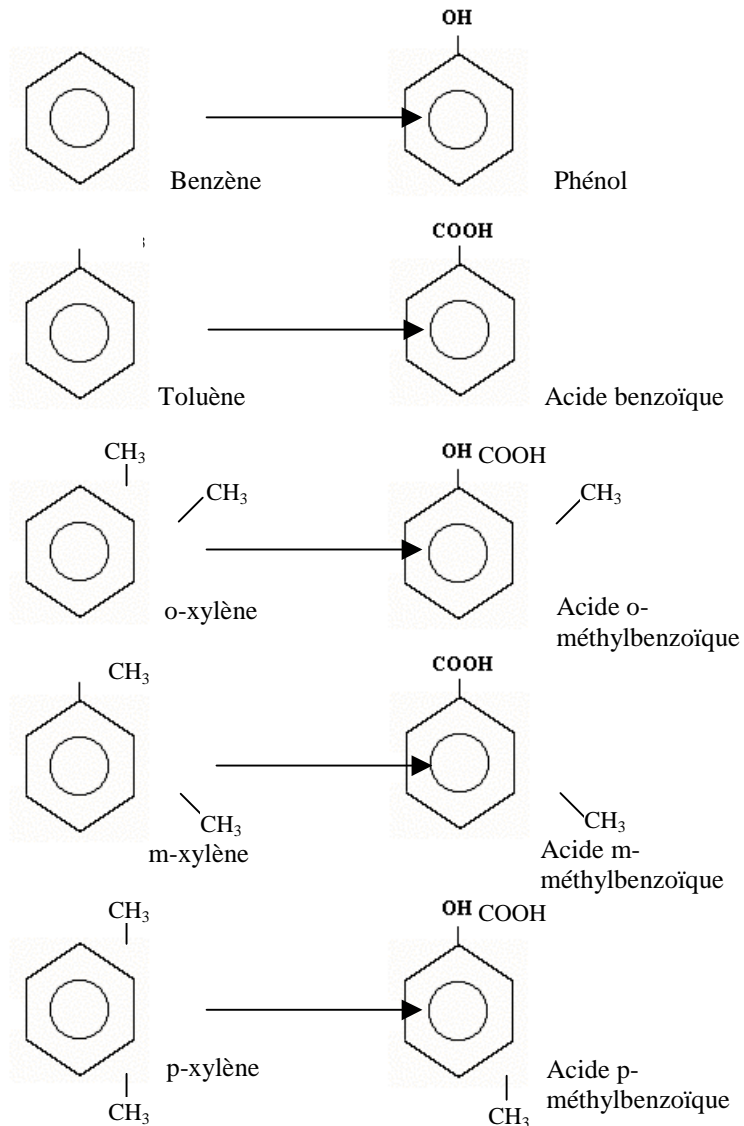


Figure 5 : Intermédiaires de dégradation des BTX (Wiedemeier T.H., and al., 1999)

Sous conditions anaérobies, l'oxydation initiale dépend beaucoup de la structure du composé. Les monoaromatiques avec des groupements plus importants que les groupements éthyles sont récalcitrants à la biodégradation anaérobie. Ceci inclut le diéthylbenzène, le méthylpropylbenzène et le n-butylbenzène. Lors de la biodégradation, les cycles aromatiques et saturés sont rompus par incorporation d'oxygène (provenant de l'eau) pour former des acides aliphatiques (source : Wiedemeier T.H., and al., 1999. Technical protocol for implementing intrinsic

remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater)

c) Les micro-organismes

Pour légitimer le choix de l'atténuation naturelle en tant que technique de gestion, il est important d'estimer le potentiel de biodégradation du site. Pour cela, une évaluation de la microflore du milieu doit être réalisée. Cette évaluation repose principalement sur deux critères :

- la capacité de biodégradation des micro-organismes natifs du site pollué ;
- l'impact des conditions locales sur l'activité de biodégradation de la microflore (telles que le pH, la température, les limitations de transfert dans la matrice du sol etc.).

Or, lorsqu'une pollution pétrolière apparaît dans un milieu, une microflore capable de dégrader les hydrocarbures pétroliers se développe automatiquement. La capacité de ces micro-organismes à biodégrader les contaminants se traduit par la présence de métabolisme spécialisé, de cométabolisme et de coopération entre souches de bactéries.

Par exemple, il existe une souche capable de dégrader les carbones quaternaires : *Mycobacterium austroafricanum*. Cette bactérie est capable d'oxyder le cyclohexane en cyclohexanone, mais ce dernier s'accumule sans être à son tour transformé. Mais en présence d'*Acinetobacter lwoffii* (coopération), l'accumulation du cyclohexanone est évitée. En effet, si ces deux souches utilisent le cyclohexane et l'iso-octane comme source de carbone (cométabolisme), le cyclohexane est totalement dégradé.

Le tableau suivant cite les micro-organismes principaux qui dégradent les hydrocarbures pétroliers.

Contaminant	Micro-organisme	Potentiel de dégradation
Benzène	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Methylosinus trichosporium OB3b</i> , <i>Nocardia sp.</i> , méthanogènes, anaerobes	Modéré à haut
Toluène	<i>Methylosinus trichosporium OB3b</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Burkholderia cepacia</i> (ortho-monooxygénase), <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Cunninghamella elegans</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>P. mildenberger</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> (aussi appelée <i>Thauera aromatica</i> : bactérie dénitrifiante), <i>Geobacter metallireducens</i> (bactérie ferro-	Haut

Contaminant	Micro-organisme	Potentiel de dégradation
	réductrice), <i>Desulfocula</i> (bactérie sulfato-réductrice), <i>Achromobacter sp.</i> , méthanogènes, anaerobes	
Ethylbenzène	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> (aussi appelée <i>Thauera aromatica</i> : bactérie dénitrifiante)	Haut
Xylènes	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> (aussi appelée <i>Thauera aromatica</i> : bactérie dénitrifiante), méthanogènes, anaerobes	Haut
Naphtalène	<i>Pseudomonas putida</i> (dioxygénase)	-
Alcanes	<i>Pseudomonas oleovorans</i> (hydroxylase), <i>Methanosarcina barkeri</i>	-
Kérosène	<i>Torulopsis</i> , <i>Candidatropicalis</i> , <i>Corynebacterium hydrocarboclastus</i> , <i>Candidaparapsilosis</i> , <i>C. guilliermondii</i> , <i>C. lipolytica</i> , <i>Trichosporon sp.</i> , <i>Rhohosporidium toruloides</i> , <i>Cladosporium resinae</i>	Haut

Tableau 13 : Micro-organismes capables de dégrader les hydrocarbures pétroliers (Wiedemeier T.H., and al., 1999, et Stapleton et al., 1998)

4.2.5. Les mécanismes de biodégradation des additifs

a) MTBE

Comparé aux BTEX, peu de travaux ont été conduits sur la biodégradation du MTBE. Parmi ces études, peu reconnaissent que la biodégradation en tant que processus d'atténuation naturelle peut contenir l'expansion d'un panache de MTBE dans les eaux souterraines.

Les premières recherches sur la dégradation du MTBE indiquaient que le MTBE devait être considéré comme récalcitrant à la biodégradation (comme par exemple Fujiwara *et al.*, 1984). Plus tard, des preuves de la biodégradation du MTBE dans certaines conditions commencent à émerger. Salanitro *et al.* (1994) ont montré que la minéralisation du MTBE par une micro-culture aérobie provenant de boues activées était possible. La dégradation anaérobie du MTBE sous conditions méthanogéniques et sulfato-réductrices a été prouvée par Mormile *et al.* (1994). Des études de terrain ont montré que le MTBE est biodégradé dans des aquifères peu profonds, mais avec une vitesse bien plus faible que pour la dégradation des BTEX (Borden *et al.*, 1997). Sous conditions ferro-réductrices, Landmeyer *et al.* (1998) ont reporté une vitesse de minéralisation lente mais mesurable du MTBE.

La difficulté à dégrader le MTBE provient de la résistance à l'action des micro-organismes du carbone tertiaire ou quaternaire (Sulfita et Mormile, 1997) et de la liaison éther stable et non réactive (Mormile *et al.*, 1994).

Les cheminements connus de dégradation du MTBE dans les eaux de surface, les sols et les nappes se révèlent être l'hydrolyse contrôlée par les micro-organismes, l'oxydation en conditions aérobies et réduction en conditions anaérobies (Church *et al.*, 1997).

Le principal produit de l'hydrolyse et de la réduction du MTBE est le TBA (Tert-Butyle Alcool), qui est ensuite dégradé par déméthylation en 2-propanol. Le 2-propanol est ensuite oxydé en acétone ou en acétate de méthyle (voir figure ci-dessous). Le TBA est donc un indicateur de la dégradation du MTBE, mais sa présence n'est pas une preuve irréfutable car le TBA est lui-même introduit dans les essences en tant qu'additif. De plus, la vitesse de dégradation du MTBE est si lente, que les concentrations de TBA qui en résultent sont faibles, ce qui engendre des limitations techniques de détection.

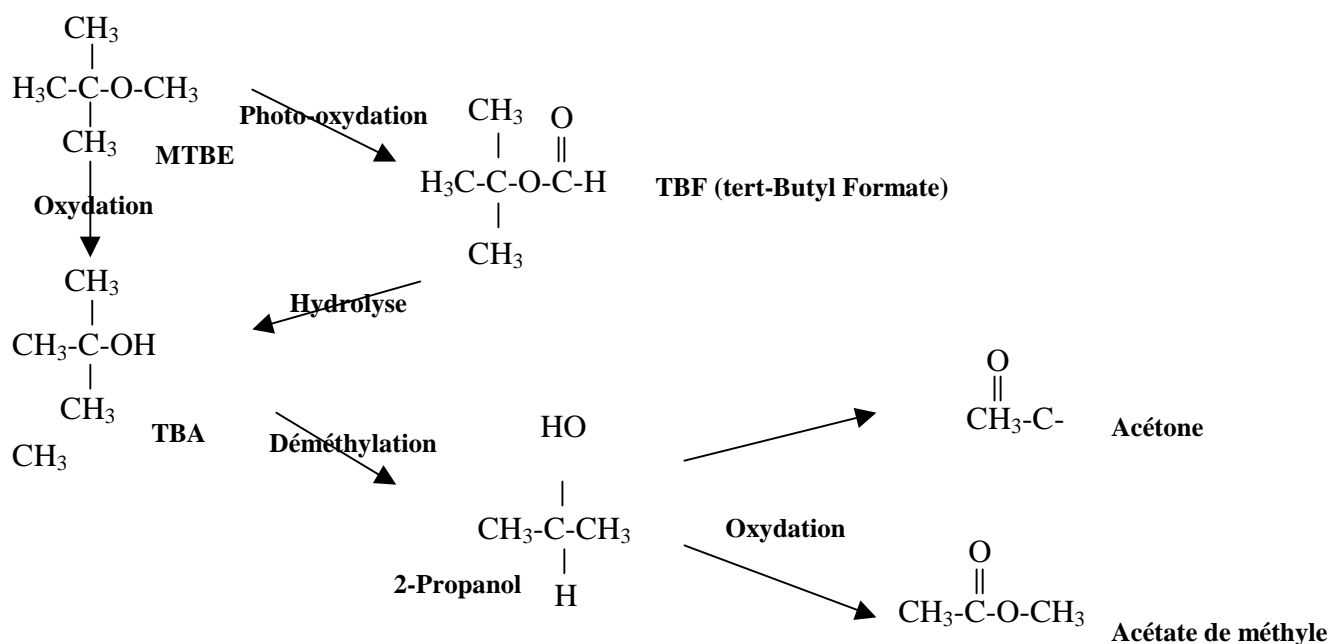


Figure 6 : Séquence de réactions de dégradation du MTBE (AFCEE, 1999)

Le nombre d'études de biodégradation en laboratoire ou sur site est trop insuffisant pour permettre une généralisation quant aux conditions les plus favorables à la dégradation du MTBE. Néanmoins, il semble apparaître que des conditions aérobies

permettent des vitesses de dégradation plus élevées (voir tableau ci-après). En conditions anaérobies, la dégradation du MTBE a été observée sous conditions méthanogéniques. Cependant, la biodégradation du MTBE ne commence pas tant que les autres hydrocarbures ne soient totalement dégradés, ce qui peut engendrer l'épuisement en accepteurs d'électrons plus favorables. C'est pourquoi, cela ne prouve pas que le MTBE soit biodégradé préférentiellement par méthanogénèse.

Culture	Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	Temps de demi-vie en jours (phase de latence)	Références
Microcosmes d'eau souterraine	5-80	2(14) - 69(21)	Salanitro et Wisniewski, 1996
	1	693(20) similaire au benzène	Borden <i>et al.</i> , 1997
	ND*	578	Schirmer <i>et al.</i> , 1998
	0,15 (0,4 pour le TBA)	<56 (<15 pour le TBA)	Bradley <i>et al.</i> , 1999

* : ND : Non Détecté

Tableau 14 : Biodégradation du MTBE par des microcosmes en conditions aérobies (Stocking *et al.*, 2000)

Bien que la dégradation du MTBE ne commence pas tant que celle des hydrocarbures n'est pas terminée, certaines études ont mis en évidence la biodégradation de cet additif par co-métabolisme. En effet, certaines bactéries qui ont grandi en utilisant certains alcanes (l'isopentane, le n-pentane, l'hexane, le 3-méthylpentane et le cyclohexane) comme substrats, sont capables par la suite de dégrader le MTBE (Schirmer *et al.*, 2002).

b) L'éthanol

L'éthanol se dégrade facilement sous conditions aérobies et anaérobies, avec une vitesse plus importante que les hydrocarbures pétroliers et les autres oxygénants, quel que soit l'accepteur d'électrons. Seules des concentrations supérieures à 100 g.L⁻¹ ne seront pas biodégradées car de telles teneurs sont toxiques pour la microflore. Mais de telles concentrations ne peuvent être engendrées par des carburants car aux Etats-Unis comme en Europe la teneur en éthanol dans les essences ne dépasse pas 10% en volume.

La plupart des bactéries aérobiques peuvent minéraliser l'éthanol en CO₂ et H₂O selon le cycle de Krebs : l'éthanol est d'abord oxydé en acétaldéhyde par une enzyme déshydrogénase. L'acétaldéhyde est ensuite convertie en acétyl-CoA directement ou en passant par un acétate par les bactéries *Gluconobacter* et *Acetobacter* par exemple (Xia *et al.*, 1999). L'acétyl-CoA est ensuite oxydé en CO₂.

La biodégradation anaérobie se compose de trois étapes. Au cours de la première, des acides organiques sont principalement formés. La deuxième étape produit du CO₂, H₂ et des acétates. Les acétates seront ensuite dégradés en CO₂ et CH₄ au cours de la dernière étape.

Aucun produit intermédiaire n'est toxique. Les métabolites et produits de réaction sont listés dans le tableau suivant.

Conditions aérobies	Conditions anaérobies
Acétaldéhyde	Acétaldéhyde
Acétate	Acétate
Acétyl-CoA	Acide butyrique
Dioxyde de carbone	Acide propionique
	Dihydrogène
	n-propanol
	Acétone
	Dioxyde de carbone
	Méthane

Tableau 15 : Métabolites et produits de la biodégradation de l'éthanol (Powers S.E., *et al.*, 2003)

Les produits intermédiaires sont métabolisés rapidement et ne s'accumulent pas dans les eaux souterraines. Les vitesses de biodégradation de l'éthanol sont rapides aussi bien en conditions aérobies qu'en conditions anaérobies.

Composé	Accepteur d'électrons	Λ (jour ⁻¹)	Temps de demi-vie (jours)
Ethanol	O ₂	0,23 - 0,35	2 - 3
	NO ₃ ⁻	0,53	1,3
	Fe ³⁺	0,17	4
	SO ₄ ²⁻	0,1	7

Composé	Accepteur d'électrons	Λ (jour ⁻¹)	Temps de demi-vie (jours)
	CO ₂	0,12	6

Tableau 16 : Coefficient du premier ordre (Λ) de la dégradation aérobie et anaérobie de l'éthanol (Powers S.E., et al., 2003)

4.2.6. L'influence de la biodégradation des additifs sur celle des hydrocarbures pétroliers

a) MTBE

Le MTBE ne semble pas avoir d'influence sur la biodégradation des autres composants des carburants. Néanmoins, il peut être noté que le MTBE peut, comme certains solvants chlorés, servir d'accepteur d'électrons. De plus, dans certains cas, il a été observé que le MTBE n'est pas biodégradé tant que la biodégradation des hydrocarbures n'est pas terminée.

b) L'éthanol

A première vue, l'éthanol ne poserait aucun problème environnemental car il se dégrade facilement en toute condition, et aucun de ses produits intermédiaires n'est toxique. Cependant, il va avoir un impact sur la biodégradation des hydrocarbures.

Suivant la chimie de l'aquifère et les conditions rédox, l'éthanol peut stimuler la croissance des micro-organismes, ainsi des agrégats de cellules et des biofilms peuvent se former. Aussi, une diminution de la perméabilité du milieu peut s'observer. De plus, une autre conséquence peut être la production de bulles de gaz, qui contribuera également à la diminution de la perméabilité et qui fera augmenter la pression et donc réduire la vitesse de la nappe. Ces phénomènes peuvent donc contribuer à la stabilisation du panache de contamination.

Néanmoins, les bactéries qui prolifèrent en la présence d'éthanol ne sont pas toujours capables de dégrader les hydrocarbures. De plus, la dégradation de l'alcool va se faire préférentiellement, ce qui peut inhiber celle des hydrocarbures par consommation des accepteurs d'électrons et des nutriments. Mais encore, l'éthanol étant dégradé en premier, la dégradation des hydrocarbures ne pourra commencer tant que l'éthanol est présent. Ce qui augmente donc le temps d'atténuation naturelle par rapport à un carburant sans éthanol.

Néanmoins, si l'éthanol est présent en petite quantité, sa dégradation et celle des hydrocarbures peuvent être simultanées. L'impact de l'éthanol sur la biodégradation

des composés des carburants est donc modéré, compte tenu des teneurs en éthanol dans les essences.

Reste tout de même le risque d'accumulation d'acides gras volatils (acide acétique, acide propionique, acide butyrique) due à la dégradation anaérobie de l'éthanol. Sans transfert de H_2 , ces acides gras volatils (VFA) peuvent s'accumuler et en conséquence diminuer le pH, et donc diminuer la vitesse de dégradation des autres composés. Cependant, dans la plupart des cas, les VFA sont facilement dégradés sous conditions dénitrifiantes, sulfato-réductrices, ou ferro-réductrices.

5. Situation à l'étranger

Si l'Atténuation Naturelle des hydrocarbures pétroliers ne fait pas encore l'objet en France d'outils méthodologiques reconnus, la situation dans les autres pays est différente.

5.1. LES ETATS-UNIS

La réhabilitation des sites pollués par l'atténuation naturelle est maintenant bien acceptée aux Etats-Unis. Certains organismes fédéraux ou nationaux, entreprises privées et associations de la profession industrielle ont établi leur propre protocole, d'où le nombre important de ces guides. Un protocole peut être défini comme une méthodologie à suivre pour évaluer le potentiel d'atténuation naturelle d'un site et pour le bon emploi de celle-ci en tant que technique de décontamination.

Malgré la multiplicité de ces guides, un nombre limité est spécifique aux hydrocarbures pétroliers. Les protocoles actuellement disponibles sur l'AN ne concernent que la classe des contaminants organiques et uniquement les hydrocarbures. Voici ci-après trois exemples de guides méthodologiques qui considèrent les hydrocarbures.

5.1.1. La directive de l'EPA et le protocole de l'ASTM

Les deux protocoles pris en général comme référence en terme d'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers aux Etats-Unis sont la directive de l'EPA (Environmental Protection Agency, 1999) et le protocole de l'ASTM (American Society of Testing Materials, 1998). Les autres protocoles découlent souvent de ces deux derniers.

Les deux protocoles distinguent le terme d'atténuation naturelle, qui réfère aux processus naturels, de la technique de réhabilitation appelée « Monitored Natural Attenuation » (MNA) pour l'EPA et « Remediation by Natural Attenuation » (RNA) pour l'ASTM.

a) Polluants et milieux concernés

La Directive de l'EPA est applicable à une grande variété de sites pollués, dont la contamination par les hydrocarbures peut être associée à la présence de solvants organiques, de métaux... Dans ce protocole, l'EPA a pris en compte tous les milieux potentiellement atteints (sol, eaux souterraines...).

Au contraire, le protocole de l'ASTM est applicable aux sites uniquement impactés par les hydrocarbures et une nappe souterraine doit être nécessairement impliquée. De plus, ce guide insiste sur la nécessité d'employer une technique de réhabilitation « active » au moins en supplément, si des produits récalcitrants à la biodégradation, tel que le MTBE, sont présents.

b) Sélection de l'AN en tant que technique de réhabilitation

Selon l'EPA, la détermination de la technologie la plus appropriée repose sur les critères suivants :

- les objectifs de réhabilitation doivent être atteints dans une échelle de temps comparable à celles offertes par les autres techniques ;
- la santé humaine et l'environnement ne doivent pas être exposés aux dangers ;
- l'efficacité de la MNA repose sur la disponibilité d'informations détaillées sur le site impacté.

L'EPA conseille néanmoins d'utiliser la MNA comme une composante de la réhabilitation du site, et rarement comme une technique de décontamination seule.

Selon l'ASTM, la RNA doit être évaluée au même titre que d'autres options de technique de réhabilitation. ASTM reconnaît toutefois que dans certains cas, le choix d'une décontamination « active » n'est pas nécessaire ou trop cher. Cependant, la RNA devrait être utilisée seule que dans le cas où le risque d'un impact sur un récepteur est faible.

c) Caractérisation du site

Selon l'EPA, l'emploi de la MNA doit être appuyé par une caractérisation adéquate et détaillée du site. Celle-ci doit permettre la quantification des sources, du flux des eaux souterraines, de la distribution des contaminants dans la phase solide, liquide et gazeuse, des vitesses de dégradation de tous les composés, et de la variation de ces facteurs en fonction du temps. A partir de cette caractérisation du site, un modèle sera établi pour connaître l'état actuel et l'évolution de la source, ainsi que l'évolution spatio-temporelle des contaminants.

L'ASTM rejoint la Directive de l'EPA sur la nécessité de la caractérisation du site et le besoin de choisir une autre technique dans le cas où il serait impossible d'obtenir assez d'informations (par des limites technologiques ou à cause de la complexité du site par exemple). Les caractéristiques du site à déterminer concernent les sources, l'hydrogéologie du site, la location des récepteurs, la concentration des polluants, et l'étendue de la contamination.

La différence entre ces deux protocoles tient sur le fait que la Directive de l'EPA recommande une caractérisation du site plus détaillée pour l'emploi de l'atténuation naturelle que pour d'autres méthodes dites « actives ».

d) Preuves de l'atténuation naturelle

Pour évaluer l'efficacité de la MNA, l'EPA a défini trois faisceaux de présomption (« lines of evidence »).

- les analyses des eaux souterraines et/ou du sol doivent clairement démontrer une tendance à la réduction en masse des contaminants dans le temps ;
- les données hydrogéologiques et géochimiques doivent permettre de définir les processus de l'atténuation naturelle, ainsi que leur vitesse ;
- les données provenant du site ou des études en microcosme conduites avec les échantillons du site contaminé doivent démontrer l'occurrence du processus de biodégradation.

Le troisième faisceau de présomption est exigé si les deux premiers ne sont pas concluants.

L'ASTM a aussi défini trois faisceaux de présomption :

- réductions en concentration
- indicateurs géochimiques de dégradations naturelles et estimation des vitesses d'atténuation
- données microbiologiques ou analyses plus sophistiquées des deux premiers faisceaux de présomption (modèles ou estimation du potentiel d'assimilation du site)

Les deux derniers faisceaux sont facultatifs, mais si le premier n'est pas concluant, il est nécessaire de prendre en compte le deuxième, voire le troisième.

Il s'agit des mêmes faisceaux que ceux des protocoles des solvants chlorés (cf. BRGM/RP-51741-FR).

e) Etat du panache

Selon l'EPA, la MNA est appropriée si le panache ne s'étend pas et qu'il ne menace pas les récepteurs.

L'ASTM rejoint l'EPA sur cette recommandation. Cependant elle ajoute que dans le cas d'un panache qui s'étend, il faut continuer à le surveiller, pour éventuellement anticiper une stabilisation future du panache. De plus, si la vitesse d'expansion est inférieure à la vitesse de la nappe, la décision d'effectuer une MNA pour réhabiliter le site et ses objectifs dépendront de la présence et de la localisation des récepteurs. L'EPA paraît donc plus prudente car elle exclue le cas où le panache s'étend.

f) Temps de réhabilitation

L'EPA reconnaît que fixer les objectifs de durée de la réhabilitation n'est pas simple. En général, la réhabilitation par la MNA est plus longue que par d'autres méthodes dites « actives ». Néanmoins, cette durée est spécifique au site, et par conséquent elle peut être plus ou moins longue. Les facteurs qui influencent la détermination des objectifs de durée de dépollution incluent l'importance donnée aux ressources affectées, l'incertitude des données, des hypothèses et des prédictions, la viabilité du monitoring, et l'assentiment du public sur cette période de réhabilitation.

Il n'y a pas de différences dans les recommandations de l'ASTM. Les deux organismes conseillent d'utiliser des techniques actives supplémentaires ou alternatives, si la probabilité selon laquelle l'atténuation naturelle permet d'atteindre les objectifs de dépollution dans le temps imparti est faible ou incertaine.

g) Maîtrise de la source

L'EPA insiste sur la nécessité de prendre des mesures pour contrôler la source afin d'atteindre les objectifs de la MNA dans un temps acceptable. Les mesures à considérer sont la suppression de la source ou son traitement si cela est possible techniquement, et dans le cas contraire, la mise en place d'un système de barrière pour empêcher la dissémination des composés.

L'ASTM est moins catégorique et conseille simplement d'évaluer la nécessité de maîtriser la source.

h) La surveillance du site

Pour l'EPA, l'efficacité du monitoring est d'autant plus importante que les temps de réhabilitation par la MNA sont longs. La surveillance du site doit permettre d'évaluer les performances de l'atténuation naturelle et assurer la protection de l'environnement et de la santé humaine en prévenant si un impact est susceptible d'apparaître. Le programme de monitoring doit spécifier la localisation, la fréquence et le type de mesures, identifier l'état du panache (stable, progressif, ou régressif) et toute

transformation potentielle des polluants en composés toxiques, détecter toute nouvelle libération de contaminants dans le milieu et tout changement de conditions environnementales qui pourrait affecter l'efficacité d'un processus d'atténuation naturelle, et démontrer l'efficacité des systèmes mis en place pour protéger les récepteurs éventuels.

La fréquence des mesures est spécifique du site mais doit être au moins de 4 fois par an, afin de définir les fluctuations saisonnales des concentrations des polluants.

L'ASTM rejoint en tout point l'EPA.

i) Objectifs de réhabilitation

L'EPA conseille d'inclure dans les objectifs de la MNA la prévention contre l'exposition aux contaminants, de minimiser leur migration et d'obtenir des concentrations appropriées pour l'utilisation actuelle ou future du site. Les niveaux de concentrations à atteindre doivent être définis dans les objectifs de réhabilitation.

L'ASTM est en harmonie avec l'EPA puisqu'elle considère que la protection de la santé humaine et de l'environnement est démontrée par l'atteinte des concentrations cibles ou par la démonstration que le panache est contenu. Elle ajoute simplement que les temps de réhabilitation sont dépendants de ces objectifs.

j) Techniques de dépollution additionnelles

L'EPA conseille d'inclure dans le programme de la MNA la détermination de la nécessité de la mise en place d'une ou de plusieurs techniques de dépollution additionnelles. Ceci est particulièrement approprié si la MNA a été choisie selon les deux derniers faisceaux de présomption, ou s'il existe des incertitudes sur la nature et l'étendue de la contamination. De plus, durant la MNA, la nécessité d'inclure ces mesures additionnelles peut apparaître si une augmentation en concentrations des contaminants est observée, si le panache s'étend à nouveau, si la perte en masse n'a pas une vitesse suffisante pour atteindre les objectifs, ou encore en cas de changement d'utilisation du site qui pourrait réduire la protection assurée par la MNA.

Il n'y a pas de majeures différences entre les recommandations de ces deux organismes. Cependant, l'EPA est plus catégorique sur la nécessité de considérer d'éventuelles mesures additionnelles au début du programme.

k) Actions ultérieures

L'EPA conseille de continuer la surveillance pendant 1 à 3 ans une fois les concentrations cibles atteintes.

Au contraire, l'ASTM ne recommande aucune action ultérieure si les objectifs ont été atteints et que cette situation persistera. En effet, elle considère que dans ce cas, l'atténuation naturelle continuera, que le site soit surveillé ou non. L'ASTM liste 4 critères pour lesquels aucune action ultérieure n'est nécessaire :

- il n'existe aucun risque d'impact sur les récepteurs éventuels ;
- les objectifs ont été atteints, ou il a été prouvé que l'atténuation naturelle va continuer et ainsi permettre l'atteinte de ces objectifs ;
- le panache est stable, voire il se réduit ;
- il est possible de maintenir les contrôles au niveau des récepteurs.

Les deux organismes conseillent donc que la surveillance du site continue jusqu'à ce que la preuve selon laquelle les conditions vont persister, ne soit donnée. Cependant l'ASTM permet l'arrêt de la surveillance avant que les objectifs n'aient été atteints s'il est démontré qu'ils le seront bientôt.

l) Résumé du protocole de l'ASTM

Les étapes de la RNA peuvent être résumées par le tableau suivant, et par l'organigramme donné en annexe 1.

Etapes	Action
1	Caractérisation du site, Détermination des contaminants, Etablissement des objectifs de réhabilitation.
2	Evaluation de l'état du panache (stable, régressif ou progressif)
2A	Collecte et évaluation des données supplémentaires
3	Comparaison des performances estimées de l'atténuation naturelle aux objectifs
4	Comparaison de la technique de réhabilitation par l'AN avec d'autres techniques
5	Mise en place du monitoring
6	Pas d'action ultérieure

Tableau 17 : Les différentes étapes de la RNA selon le protocole ASTM

5.1.2. Les protocoles de l'AFCEE (Air Force Center for Environmental Excellence)

a) Premier protocole

En 1995, l'AFCEE a établi un protocole en deux volumes (AFCEE, 1995). Le premier volume donne une brève introduction sur le comportement de la pollution par les hydrocarbures pétroliers, puis donne la méthodologie pour établir la réhabilitation par l'atténuation naturelle. Dans les annexes de ce premier volume, des indications détaillées sont données pour la caractérisation du site, l'interprétation des données et la modélisation. Le second volume décrit deux études de cas à la Base de Hill Air Force en Utah et à la Base Patrick Air Force en Floride.

Les étapes de la réhabilitation par l'atténuation naturelle utilisées dans ce protocole peuvent être résumées par le tableau suivant et par l'organigramme donné en annexe 2.

Etapes	Action
1	Analyse des données du site disponibles
2	Développement d'un modèle préliminaire et évaluation du potentiel d'atténuation
3	Caractérisation du site
4	Affinage du modèle préliminaire
5	Simulation du comportement des contaminants, et utilisation des résultats de la modélisation pour l'analyse du cheminement de la contamination
6	Planification du monitoring sur du long terme
7	Considérations réglementaires

Tableau 18 : Les différentes étapes de la réhabilitation par AN selon le protocole AFCEE (1995)

b) Protocole pour l'atténuation naturelle du MTBE

L'AFCEE a établi en 1999 un second rapport qui est en fait un complément du protocole de 1995 sur les hydrocarbures pétroliers, afin d'adapter ce dernier à la présence du MTBE dans les contaminants (AFCEE, 1999).

Ce document présente un résumé des caractéristiques physiques et chimiques du MTBE qui influencent son comportement dans l'environnement, et donne des recommandations quant au recueil de données et leurs interprétations pour la mise en place de l'atténuation naturelle surveillée.

L'évaluation du potentiel d'atténuation du MTBE d'un site contaminé doit prendre en compte les caractéristiques particulières du MTBE, décrites dans le chapitre 3.4.

Le processus d'atténuation naturelle le plus important du MTBE est sans conteste la dispersion. C'est pourquoi, l'un des premiers objectifs de l'évaluation du potentiel d'atténuation doit être l'identification du temps et des distances nécessaires à la dispersion pour atteindre des concentrations acceptables.

Bien que le MTBE soit considéré comme récalcitrant à la biodégradation, il existe certains cas où cette dernière apparaît de façon significative. La biodégradation étant le seul processus d'atténuation permettant la destruction du contaminant, un autre objectif primordial de l'évaluation du potentiel d'atténuation est l'examen de la faisabilité de la biodégradation.

Afin d'évaluer si l'atténuation naturelle surveillée est une option viable de réhabilitation, il est nécessaire de prendre des mesures additionnelles lorsque le MTBE fait partie des contaminants. Pour chaque étape de son protocole spécifique aux hydrocarbures pétroliers, l'AFCEE liste ces mesures additionnelles :

1. Analyse des données du site disponibles : une attention particulière doit être apportée à l'estimation de la date d'introduction du MTBE dans le sol, car la distance de migration peut être importante.

2. Développement d'un modèle préliminaire et évaluation du potentiel d'atténuation : au niveau de l'évaluation du potentiel d'atténuation, il peut être utile d'identifier le potentiel de migration du MTBE en estimant la vitesse des eaux souterraines et en calculant le temps de transport d'un élément conservatif (composé qui ne se dégrade pas et qui ne s'adsorbe pas), afin d'identifier les points d'exposition à la contamination par le MTBE. Si les résultats montrent que le MTBE a certainement déjà migré vers ces points, avec une concentration supérieure à la réglementation, l'atténuation naturelle n'est pas une technique de réhabilitation viable.

3. Caractérisation du site : Pour caractériser la nature et l'étendue de la contamination par le MTBE, les différents points suivants doivent être considérés :

- la sélection des méthodes analytiques doit être réalisée de façon à éviter les problèmes associés aux limites de détection et/ou au bruit de fond engendré par la présence d'autres composés. L'AFCEE conseille l'utilisation de la méthode de l'EPA SW8260 et la méthode de Church *et al.* (1997) (couplage CPG/SM) ;
- l'absence de MTBE dans les échantillons des zones proches des sources ne démontre pas la non contamination du site par le MTBE car celui-ci possède une grande vitesse de migration ;
- l'échantillonnage réalisé afin de caractériser la distribution spatiale du MTBE doit être fait à de plus grandes distances que pour les autres contaminants ;

- l'étendue maximale du panache de MTBE, identifiée lors de la caractérisation du site, n'est pas un indice de prédiction de l'étendue future. Il est donc important d'établir des points de surveillance au-delà de l'étendue actuelle du panache. La modélisation peut servir à évaluer le besoin de ces points de surveillance et à choisir leur localisation ;
- les mécanismes de biodégradation du MTBE sont apparemment similaires à ceux des autres constituants du carburant. Il est donc difficile de distinguer la dégradation du MTBE de la dégradation des autres hydrocarbures, en utilisant uniquement les paramètres géochimiques (nitrates, sulfates, fer, méthane, potentiel rédox...). Ainsi il est utile d'analyser les échantillons en TBA. La biodégradation du TBA est plus lente que celle du MTBE, en conséquence, il devrait s'accumuler dans les eaux souterraines (Salanitro *et al.*, 1994). Cependant, la preuve par la présence de TBA n'est pas très concluante car le TBA est lui-même un additif dans les essences. C'est pourquoi, l'analyse du TBA doit être associée à l'examen de la distribution et de la concentration du MTBE et du TBA. Ceci permettra d'évaluer si l'augmentation en concentration du TBA est localement ou temporellement associée, de façon stoechiométrique, à la diminution en concentration du MTBE ;
- l'AFCEE conseille de prouver la biodégradation du MTBE par l'étude du microcosme réalisé avec les échantillons de l'aquifère.

4. Affinage du modèle préliminaire : cette étape doit permettre d'affiner le modèle préliminaire et calculer la vitesse de la nappe, d'évaluer la sorption, la dilution et la biodégradation.

5. Simulation du comportement des contaminants, et utilisation des résultats de la modélisation pour l'analyse du cheminement de la contamination : dans le cas du MTBE, le modèle de transport est particulièrement utile pour distinguer les réductions en concentrations dues à la dispersion hydrodynamique des effets de la biodégradation.

6. Planification du monitoring sur du long terme : le développement du plan de surveillance est basé sur les données du site, les résultats de la modélisation, et les résultats de l'analyse du chemin d'exposition. Les résultats de la modélisation peuvent être utilisés pour localiser les futurs points de surveillance.

Quand le MTBE est présent parmi les contaminants, la dimension du réseau de surveillance et le positionnement des points de surveillance doivent être ajustés pour prendre en compte les caractéristiques du transport du MTBE.

Puisque la concentration du MTBE peut varier à cause des pluies dans les régions de l'aquifère proches de la source, la fréquence et la planification de la surveillance doivent être flexibles.

7. Considérations réglementaires : des preuves doivent être fournis selon lesquelles l'atténuation naturelle s'effectue à une vitesse suffisante pour atteindre des concentrations en conformité avec la réglementation et pour protéger la santé humaine et l'environnement.

Cependant, aux Etats-Unis comme en Europe, il n'existe pas de réglementation sur la concentration en MTBE dans les eaux souterraines. Néanmoins, l'EPA conseille une concentration limite de 20 à 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (US EPA, 1997). La détermination de cette limite est basée sur les seuils de détection d'odeur et de goût, et sur les concentrations engendrant des effets sur la santé d'animaux.

5.2. LA GRANDE BRETAGNE

La gestion anglaise des sols pollués est basée sur le risque. Elle inclut l'atténuation naturelle comme technique de réhabilitation, qu'elle soit seule ou combinée avec d'autres méthodes de traitement. Un guide sur l'évaluation et la surveillance de l'atténuation naturelle a été établi en juin 2000 par l'*English and Welsh Environment Agency* (Carey M.A et al., 2000).

Les recommandations de cet organisme quant à l'utilisation de cette technique pour le traitement des sites pollués par des hydrocarbures sont identiques de celles identifiées pour les trois polluants (solvants chlorés, métaux et métalloïdes et HAP) étudiés dans le cadre de la précédente étude (cf. rapport *BRGM/RP-51960-FR*). Elles sont rappelées ci-après :

- L'atténuation naturelle doit être démontrée de façon évidente par le recueil de données pendant 2 à 3 ans, période pendant laquelle il doit être prouvé que les cibles ne courent aucun risque ;
- Aucune expansion significative du panache de pollution ne doit apparaître au sein de la nappe pendant toute la durée du contrôle ;
- Un réseau de contrôle doit être mis en place afin d'évaluer les processus d'atténuation et de vérifier qu'ils répondent aux attentes définies au préalable ;
- Les objectifs doivent être atteints avant 30 ans (ce qui implique le traitement ou le confinement de la source), ce qui ne doit pas être excessivement long par rapport aux autres techniques de dépollution.

Les quatre étapes à suivre pour la mise en évidence du potentiel d'atténuation naturelle dans les eaux souterraines sont les mêmes pour tous les types de polluants, à savoir :

1. Appréciation de la fiabilité de l'atténuation naturelle (*Screening stage*) ;
2. Démonstration des caractéristiques propres de l'atténuation naturelle (*Demonstration stage*) ;
3. Evaluation du potentiel d'atténuation naturelle à long terme (*Assessment stage*) ;

4. Vérification que les résultats sont en accord avec les objectifs de décontamination fixés (*Implementation-Performance Monitoring Stage*).

L'évaluation de l'atténuation naturelle (seconde et troisième étapes) est similaire à l'approche américaine puisqu'elle prend en compte les trois faisceaux de présomption suivants :

- confirmation de la réduction en masse des contaminants
- présence d'indicateurs géochimiques et biologiques prouvant que l'atténuation naturelle intervient dans la réduction de la quantité de contaminants
- potentiel microbiologique permettant la biodégradation

Rappelons l'existence du projet SIREN⁴ (Site for Innovative Research into Monitored Natural Attenuation) qui a pour objectif de promouvoir le développement et la compréhension de l'atténuation naturelle contrôlée au Royaume-Uni, à travers des projets de recherche et de développement de cas d'études sur des sites. Il est recommandé de se reporter au rapport BRGM/RP-51960-FR pour la description du projet SIREN réalisé en collaboration entre l'*Environment Agency*, *Shell Global Solutions* et *AEA Technology Environment*.

5.3. L'ALLEMAGNE

Il n'existe actuellement aucun protocole fédéral spécifique à l'utilisation de l'atténuation naturelle. Néanmoins, selon le texte "the new soil protection ordinance" (1999), cette technique peut être considérée si le critère suivant est satisfait : les concentrations en contaminants doivent uniquement augmenter localement et leur quantité doit être faible.

Comme déjà décrit dans le précédent rapport (cf. rapport *BRGM/RP-51960-FR*), des groupes de travail se sont penchés sur le sujet, tel que le projet INCORE (INtegrated COnccept for groundwater REmediation). L'EPA de Baden-Württemberg, associée à l'Université de Tübingen et au BRGM, travaille sur un projet traitant du développement et de la mise en œuvre d'une nouvelle approche d'évaluation des sols pollués et de réhabilitation des zones industrielles urbaines. Ce projet est orienté vers la qualité des eaux souterraines et les modèles de contamination complexe, qui sont typiques de la plupart des villes européennes. Les trois cycles de l'approche sont rappelés ci-dessous :

⁴ <http://www.claire.co.uk/siren/index.htm>

- Evaluation de la contamination des eaux souterraines pour estimer la concentration de contaminants et la masse de l'écoulement à travers les plans de contrôle, à l'échelle du site industriel ;
- Délimitation des zones potentielles de source de pollution par des méthodes de bathymétrie, par analyses en laboratoire ou sur site, ou par des techniques d'empreintes de contaminants ;
- Développement de stratégies de traitement.

Pour le troisième cycle, un guide technique concernant l'utilisation de l'atténuation naturelle comme méthode de réhabilitation a été établi par l'organisme State EPA (LfU) of Baden-Württemberg en 2002, dans le cadre de la réglementation des sols pollués ("federal soil protection act"). Selon ce guide, l'efficacité de cette méthode est démontrée par la diminution des vitesses des flux de contaminants en fonction de la distance à la source, et par la preuve que cette diminution est provoquée par les processus de biodégradation. Ces preuves sont généralement apportées par des modèles de transport. Le processus de sorption est pris en compte uniquement pour des composés aisément adsorbés, et aucune recommandation de contrôle de la source n'est fournie par ce guide.

5.4. LES PAYS-BAS

Il n'existe pas de protocole officiellement reconnu pour l'utilisation de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites contaminés. Cependant la loi hollandaise demande qu'une situation stable de la pollution d'un site soit atteinte dans les 30 ans, si l'enlèvement de cette pollution ne peut être réalisé à un coût rentable. Cette période de 30 ans permet donc d'envisager des approches « extensives » comme l'atténuation naturelle contrôlée.

L'approche hollandaise sur le sujet (reprise par le réseau européen NICOLE⁵) se traduit par un guide méthodologique établi en 1998 pour évaluer l'utilisation de l'atténuation naturelle des BTEX et des solvants chlorés (*Traffic light model*). Il comporte quatre étapes appelées « feux de croisement » :

⁵ <http://www.nicole.org>

a) Premier feu de croisement : conditions de biodégradation des BTEX

Si les conditions du milieu sont aérobies, la situation est optimale, et la deuxième étape doit être considérée. Si les conditions sont anaérobies, il est alors nécessaire de mettre en place un suivi (*monitoring*), afin de prouver l'existence de processus d'atténuation naturelle. Si les concentrations en contaminants diminuent avec le temps ou si les conditions redox du milieu évoluent en fonction du temps et/ou de l'espace, il est possible que l'atténuation naturelle permette l'atteinte des objectifs fixés. La deuxième étape doit être alors considérée.

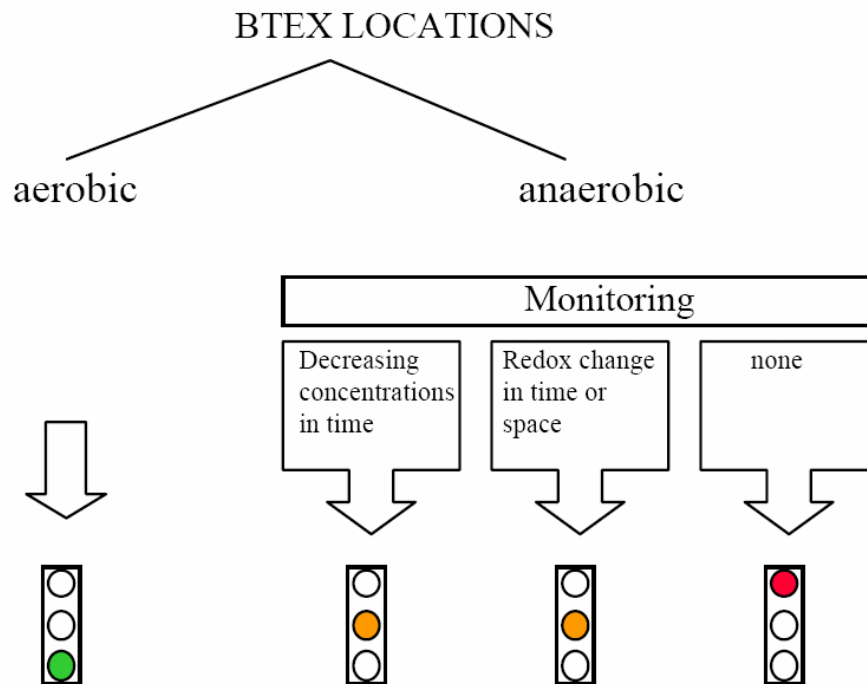


Figure 7 : Système hollandais "feux de croisement" pour la prise en compte de l'AN dans la gestion des sites contaminés - Premier « feu de croisement » (Cutter, T et al., 2001)

b) Deuxième feu de croisement : utilisation de modèles

Dans cette étape, le comportement du panache doit être modélisé. Plusieurs modèles peuvent être utilisés, tels que MODFLOW, METROPOL, BIOSCREEN, VERA. Ils doivent être basés sur les données du site et doivent calculer le taux de diminution de la quantité de polluants en fonction du temps et la position du centre du panache.

Quel est le comportement du panache ?	Importance
A. Caractérisation de la composition de l'aquifère	+++
B. Direction et vitesse de la nappe	+++
C. Quantité de contaminants dans le panache	+++
Quel est le potentiel d'atténuation naturelle ?	
D. Quantité de métabolites dans le panache	+++
E. Vitesse de biodégradation	++
F. Caractérisation de la phase solide	+
G. Caractérisation de la source de carbone (hydrocarbures)	++
H. Caractérisation des conditions redox	++
I. Caractérisation de la source	+
J. Echantillonnage plus détaillée de la nappe	+

Tableau 19: Paramètres d'entrée pour la modélisation selon le modèle hollandais "feux de croisement" (Cutter, T et al., 2001)

Suivant les résultats de la modélisation, plusieurs situations peuvent apparaître :

- La charge en contaminants augmente et la panache s'étend : dans ce cas, il n'est pas possible d'utiliser l'atténuation naturelle ;
- La charge en contaminants augmente et le panache est stable : le choix de l'utilisation de l'atténuation naturelle dépend de l'espace et du temps disposés, mais la fiabilité de celle-ci est faible ;
- La charge en contaminants diminue et le panache s'étend : l'utilisation de l'atténuation naturelle est assez fiable et dépend de certaines conditions comme le temps et l'espace disposés ;
- La charge en contaminants diminue et le panache se réduit : c'est la situation optimale et le choix de l'utilisation de l'atténuation naturelle repose sur le temps impartit.

c) Troisième feu de croisement : discussion entre les autorités et le propriétaire du site

A ce stade, il est clair d'un point de vue technique que le choix de l'atténuation naturelle est fiable. Mais il reste à considérer les aspects suivants :

- Temps et espace disponibles ;
- Utilisation future ;
- Possibilités pour d'autres stratégies de réhabilitation ;
- Aspects légaux ;
- Opinion du public.

d) Quatrième feu de croisement : préparation du plan de surveillance

Une surveillance à long terme du site doit être planifiée pour évaluer le modèle utilisé, l'efficacité des processus d'atténuation naturelle, et pour s'assurer de la protection des récepteurs potentiels. Après la durée de réhabilitation (déterminée à la troisième étape), plusieurs décisions peuvent être prise :

- Arrêt de la surveillance car la fiabilité des processus d'atténuation a été prouvée (« feu vert ») ;
- Allonger la durée de surveillance (« feu orange ») ;
- Prise de mesures additionnelles (« feu rouge »).

Actuellement, cette approche est sérieusement étudiée par les autorités des Pays-Bas pour l'inclure l'atténuation naturelle dans leur gestion des sites pollués. Elles pensent demander aux projets de toujours prévoir une option échappatoire dans le cas où cette technique échouerait. Selon eux, une plus grande expérience pratique est avant tout nécessaire.

5.5. LE DANEMARK

Deux guides ont été établis : "Guidelines on remediation of contaminated sites" (1998) et "Soil contamination act" (1999). Ceux-ci ne sont pas spécifiques à l'atténuation naturelle, mais la prennent en compte pour un nombre limité de contaminants, pour le milieu « eau » uniquement. Si la réhabilitation par l'atténuation naturelle est choisie, une surveillance du site doit être mise en place, et le site doit être contrôlé de nouveau 20 à 30 ans après l'arrêt de celle-ci.

Ces guides ont été établis à partir des protocoles américains et de programmes d'investigation sur des sites danois.

6. ETUDE DE CAS

Depuis le début des années 1990, de nombreuses études (notamment aux Etats Unis) ont démontré que les procédés d'atténuation naturelle limitent, dans certains cas, l'extension des panaches et réduit les masses et concentrations des BTEX. Une étude réalisée en 1995 sur 271 sites contaminés suite à la fuite de stockages de carburants montre que 60% des panaches de pollution présentaient une baisse des concentrations en BTEX et un rétrécissement de la zone contaminée. De même, l'analyse des résultats de quatre grandes études, regroupant plus de 600 sites (dont celle mentionnée précédemment) a abouti à la conclusion que 75% des sites étudiés présentaient une stabilisation ou une diminution de l'extension et de la concentration des panaches de BTEX en raison de l'occurrence de processus d'atténuation naturelle (Newell, 1998).

6.1. ETUDE DE L'US AFCEE : EVALUATION DE L'UTILISATION DE L'ATTENUATION NATURELLE COMME TECHNIQUE DE TRAITEMENT DE 42 SITES

6.1.1. Contexte général

a) Introduction

Entre juillet 1993 et décembre 1998, des études de dépollution de sites par atténuation naturelle ont été menées, par l'US Air Force Center for Environment Excellence (AFCEE), en collaboration avec l'US Environmental Protection Agency (EPA), sur 42 sites contaminés par des hydrocarbures (AFCEE, EPA, 1999). Le but de cette étude était d'évaluer la capacité des différents mécanismes de dégradation à réduire les concentrations en BTEX dissous dans les nappes phréatiques à des niveaux suffisamment bas pour qu'ils ne soient ni nocifs pour l'homme, ni pour l'environnement. Les différents sites, repartis sur 22 états de l'Alaska jusqu'à la Floride, ont été choisis en fonction de leurs conditions environnementales. La profondeur des différentes nappes variait de 0 à 15 mètres sous la surface du sol. L'étendue des panaches de pollution était de 0,12 à 24 hectares. La température moyenne du sous-sol était comprise entre 5,5 et 26,9 degrés Celsius. Différents types de sol ont aussi été choisis : argile, sable et gravier.

L'efficacité de l'atténuation naturelle a été estimée pour les 42 sites selon une procédure précise, détaillée dans le « Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater » (ACFEE, 1995). Sept sites sur 42 ont été évalués à l'aide du programme AFCEE de réhabilitation basé sur le risque qui inclut le suivi de

l'atténuation naturelle selon un objectif de fermeture du site. Six sites sur 42 possèdent des cibles potentielles. Toutes les autres pollutions ne présentaient aucune menace pour l'homme à court et long terme. Au moment de la parution du rapport en 1999, la technique de dépollution par atténuation naturelle seule, ou couplée avec d'autres méthodes de traitement primaires à faible coût, telles que la réduction de la source, a été retenue pour 17 sites.

b) Mode opératoire

Pour l'évaluation de chaque site, une démarche précise a été suivie. Après avoir pris connaissance des archives du site, un plan de travail a été préparé. Les méthodes et objectifs de réhabilitation ont alors été fixés.

Des expérimentations sur site ont été planifiées afin de combler le manque de données, comme la nature du sol, l'étendue de la pollution, les conditions géochimiques du sol. Afin de localiser les sources de contamination, d'étudier la stratigraphie du sol et de prévoir le plan de suivi de la masse polluante, quelques échantillons de sol ont été prélevés à l'aide de forage géoprobe® et de pénétromètre dynamique à cône (cone penetrometer testing ou CPT).

Les points de contrôle étant déterminés, les paramètres suivants ont été analysés :

- la concentration en polluants ;
- les paramètres physiques et géochimiques pouvant indiquer une biodégradation : pH, température, conductivité, potentiel d'oxydoréduction, alcalinité, disponibilité en oxygène dissous, en nitrate, nitrite, sulfate, fer, méthane et CO₂ ;
- la fraction de carbone organique.

Pour s'assurer de l'efficacité de l'atténuation naturelle et contrôler le devenir et le transport des produits chimiques contenus dans le sol, les variations géochimiques et les taux de biodégradation ont été évalués. Aussi, des logiciels de modélisation, tels que BIOSCREEN et BIOPLUME II (cf. <http://www.epa.gov/ada/csamos/models.html>) ont été utilisés de façon à prévoir les futures migrations et évolutions du panache de pollution sous l'influence de l'atténuation naturelle seule ou couplée avec une autre technique de traitement (réduction de la source, confinement hydraulique).

Le coût, l'efficacité et les moyens de mise en place du contrôle de l'atténuation naturelle de chaque étude ont été estimés. Sur de nombreux sites, l'atténuation naturelle a permis de stabiliser la pollution. Des techniques de dépollution de la source ont toutefois été recommandées pour réduire le temps et le coût de réhabilitation de certains sites.

c) Situation initiale

L'analyse de l'historique des pollutions de 30 sites sur les 42 a permis de démontrer que la panache se stabilisait ou s'estompait. Aucune donnée historique n'était disponible pour les 12 autres sites, cependant, l'utilisation de la modélisation a démontré la probable efficacité de ce traitement.

Pour 35 cas d'étude, les panaches de pollution de BTEX paraissent stables. Pour ces sites, la concentration en BTEX dissout dans les panaches de pollution décroissait dans 13 cas, et augmentait dans 3 cas. D'autre part, le panache de pollution s'accroissait sur seulement un site. Notons que les sites, qui présentent un accroissement de concentration ou de la surface polluée, ont été victimes de récents déversements de polluants. Ainsi, la masse polluante n'a pas eu le temps de s'étendre suffisamment pour atteindre un état stable.

Pour évaluer l'importance de la capacité de biodégradation (voir § 4.3), les analyses de la concentration en accepteurs d'électrons (oxygène dissous, nitrate, ion ferrique, sulfate, CH₄ et CO₂) sont nécessaires sur tous les sites. En comparant les concentrations de chaque accepteur d'électrons dans une portion d'aquifère non contaminé avec celles au niveau de la partie de sol pollué, nous pouvons en déduire l'implication potentielle de chaque accepteur d'électrons dans le processus de biodégradation des BTEX. Cette étude a montré qu'en moyenne 74% de la capacité de biodégradation des aquifères serait due à la réduction du sulfate. Ceci n'est valable que pour des sites avec de faibles concentrations en sulfate (< à 200 ppm), ce qui exclut 5 des 42 sites. Ainsi la comparaison de l'implication de chaque accepteur d'électrons n'a été effectuée que sur les 37 autres sites (ayant une concentration en sulfate inférieure à 200 ppm). Pour ceux-ci, la contribution moyenne de la réduction de sulfate est estimée à 28%, alors que celle de la méthanogénèse est à 45%. La réduction des sulfates a été prédominante sur 17 sites et la méthanogénèse est majoritaire sur 19 sites. L'importance des processus anaérobies, et par conséquent l'importance de la présence d'accepteur d'électrons, est à noter car ces derniers sont responsables de 97% de la capacité de biodégradation de l'aquifère.

Ces analyses ne correspondent pas directement à la mesure d'atténuation des BTEX, mais plutôt à la mesure de la quantité d'électrons consommés dans la zone polluée pour l'oxydation des polluants organiques. Afin de prédire l'évolution de la pollution, le taux de biodégradation a été estimé pour les années à venir. En effet, dans la majorité des cas la vitesse de dégradation des hydrocarbures peut être assimilée à une loi cinétique du premier ordre. Pour vérifier si cela est le cas dans les aquifères étudiés, et pour déterminer cette vitesse, plusieurs méthodes existent :

- L'utilisation d'un traceur, composant récalcitrant à toute action biologique ;
- L'utilisation d'un modèle analytique ou numérique. Le taux de biodégradation peut être ajusté pendant le calibrage du modèle pour, par la suite, simuler l'évolution d'un panache.

Pour les différents cas d'étude, l'influence de la capacité de biodégradation des aquifères, et les contributions de chaque accepteur d'électrons sur les taux de biodégradation mesurés ont été étudiées et indiquent qu'aucune corrélation n'est observable.

De même, l'influence du taux de biodégradation sur l'étendue du panache de pollution a également été évaluée dans le but de montrer que plus le taux de biodégradation est grand, plus le panache est petit. Cependant, il apparaît que la corrélation entre ces deux paramètres n'est pas évidente. En effet, d'autres paramètres sont à prendre en compte, comme la concentration en polluant, le type de sol et la vitesse d'écoulement de la nappe.

La température variait de 5,5 à 26,9°C suivant les sites. Il a été montré qu'entre 20 et 25 °C, le taux de biodégradation était optimal. Cependant, aucune corrélation n'a été établie entre le taux de biodégradation et la température. Chaque site possède par conséquent une communauté microbienne adaptée aux conditions du milieu.

Le taux de biodégradation des BTEX observé variait entre 0,02% et 8% par jour selon les sites étudiés. La moyenne est égale à 0,19% par jour. Les taux de biodégradation supérieurs à 0,3% par jour ont été estimés dans des aquifères contaminés où la vitesse de la nappe dépassait les 9100 mètres par an. Ceci est la preuve que l'atténuation naturelle est un procédé de dépollution plus efficace lorsque la vitesse de la nappe est rapide. Ceci peut être expliqué par l'apport plus important d'accepteurs d'électrons. Ainsi, le panache de BTEX peut se stabiliser, même si l'écoulement de la nappe est relativement rapide.

d) Modélisation et choix du mode de gestion

39 des 42 sites ont été modélisés. Suivant l'hétérogénéité verticale et horizontale des aquifères, différents modèles ont été sélectionnés. Les résultats des modélisations ont permis de prédire la future migration et/ou la persistance en concentration des BTEX dans le sol. Ils ont été d'une aide considérable dans la décision des différents traitements et mode de gestion des sites.

Pour 8 des 42 sites, l'atténuation naturelle a été estimée comme suffisante pour dépolluer le site dans un temps raisonnable et un mode de gestion de la pollution par atténuation naturelle a été proposé.

Pour 19 autres sites, les propositions de gestion de la pollution consistent en un couplage de l'utilisation de l'atténuation naturelle avec une méthode de dépollution de la source (peu onéreuse). En effet, le couplage de plusieurs méthodes peut être recommandé dans certains cas pour réduire le temps de réhabilitation. Il a été montré que, sur l'ensemble des sites étudiés, le temps moyen de dépollution d'une nappe contaminée par des BTEX, en utilisant uniquement l'atténuation naturelle, était estimé à 30 ans, alors que l'addition d'un traitement agissant directement sur la source peut

abaisser cette durée à 20 ans. En appliquant un troisième procédé plus agressif (excavation, pompage), la durée de dépollution peut alors être baissée à 14 ans.

Cependant, la mise en œuvre de techniques lourdes correspond à une hausse de prix. Ainsi, si la moyenne en coût d'une dépollution par simple atténuation naturelle a été estimée à 192000 dollars sur les différents sites, l'ajout d'un ou de deux autres traitements peut élever le prix à 591000 ou 818000 dollars. Ainsi, la figure ci-dessous montre que le choix d'un mode de gestion d'un site pollué dépend du temps mis à disposition, ainsi que de la pression financière. Si les ressources économiques ne permettent pas d'utiliser des techniques lourdes, et si l'objectif de résultat n'est pas immédiat, alors l'atténuation naturelle peut être retenue comme technique de réhabilitation.

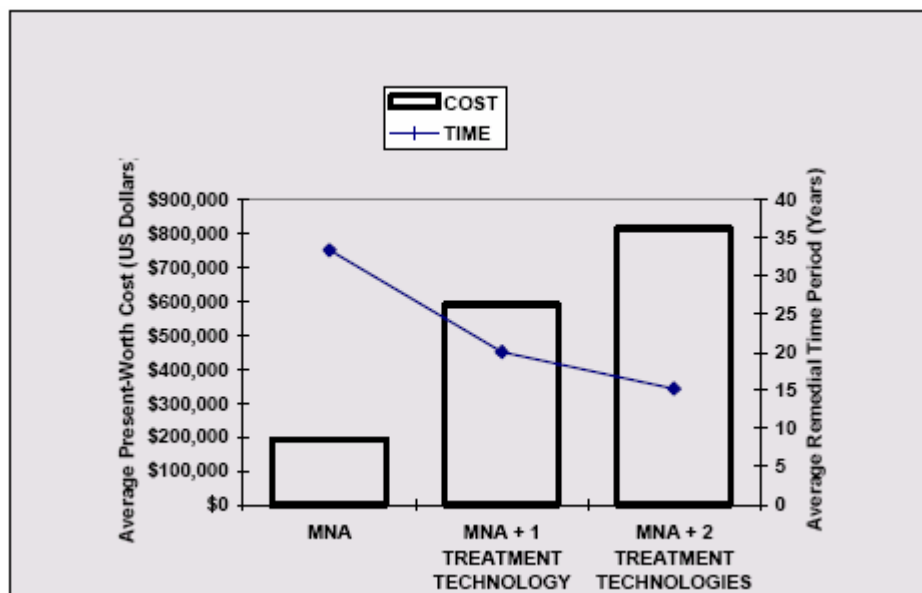


Figure 8 : Coûts et durée des différents modes de gestion envisagés (AFCEE, EPA. 1999)

L'étude a montré que l'atténuation naturelle est un mode de gestion des sites pollués efficace sur le long terme et peu coûteux. Elle peut être utilisée comme méthode préférentielle lorsque la pollution ne menace aucune cible, ou lorsque les conditions du milieu sont suffisamment favorables pour que les processus d'atténuation naturelle se mettent en place.

6.1.2. Présentation d'un cas particulier : Hill Air Force Base, Utah, UST SITE 870

Ce site fait partie des 42 sites retenus dans le cadre de l'étude précédemment décrite.

a) Etude de la situation du site en 1993

Le site 870, localisé sur la base militaire de Hill dans l'état de UTAH (USA), contenait un réservoir de carburant fuyant, d'une capacité de 3 785 litres. Des fuels pour réacteurs à propulsion de type « JP-4 » y étaient stockés. La quantité de produits chimiques déversée n'était pas connue lors de l'étude de la pollution causée par ce stockage. Le type de sol au niveau du site était du sable limoneux et argileux. Les hydrocarbures dissous ont migré à travers le sable dans un aquifère non confiné. La vitesse moyenne de la nappe a été estimée à 487 m/an et la profondeur de l'aquifère variait de 1,5 à 7,6 mètres sous la surface du sol. La cible la plus proche en aval hydraulique était un égout d'eaux pluviales situé à 487 m de la zone source.

L'épaisseur de la pollution formée par les produits déversés atteignait jusqu'à 13 mètres et s'étendait sur 2,1 hectares. Les produits résiduels s'épandirent sur 4,45 hectares. Des études en laboratoire ont montré que 50 à 100% des BTEX contenus dans les fuels « JP-4 » ont été dégradés avec le temps.

Le panache de BTEX dissous a été estimé à 6,7 hectares. La concentration maximale en BTEX mesurée dans la nappe était de 26,576 µg/L. La longueur de ce panache a été estimée à 503 m.

Les BTEX dissous ont été biodégradés à un taux moyen de 0,3% par jour. Les mécanismes qui ont eu lieu sont l'oxydation aérobie, la dénitrification, la réduction ferrique, la réduction du sulfate et la méthanogénèse. La capacité de biodégradation de la nappe a été estimée à 25,3 µg/L.

b) Détermination de la gestion de la pollution

Après quelques années de surveillance, les données analytiques mesurées indiquaient que le panache de pollution se stabilisait. La plus grande distance mesurée entre la source et un produit polluant était de 640 m. La modélisation de la nappe vérifie ce point et précise que dans le pire des cas, le panache pourrait s'étendre encore de 152 m. Des techniques de séparation et de bioventing ont été mises en place avant de prendre la décision de gérer le site par atténuation naturelle. A l'aide du modèle BIOPLUME II, il a été montré que la combinaison de ces techniques avec l'action des phénomènes naturels pouvait, en 7 ans, réduire de moitié l'étalement du panache. Sans utiliser de technique permettant de réduire la source de pollution, le modèle BIOPLUME II prédit que le panache va continuer de s'étendre pour atteindre un équilibre après 4 ans. Par ailleurs, si une dépollution très active de la source est mise

en place (pompage et bioventing), le modèle prédit une atténuation totale des BTEX en 4 ans.

Il a donc été recommandé de continuer pendant 5 ans l'utilisation des techniques de séparation et de bioventing, la surveillance du site devant durer 13 ans. Afin de prévenir contre un éventuel écoulement d'hydrocarbures dans les égouts d'eau pluviale, un système de traitement a été préconisé pour une période de 5 ans.

6.2. ETUDE DU SITE DE LA "AIR FORCE BASE" DE VANDENBERG (CALIFORNIE)

Des équipements percés du stockage de carburant de la station des services généraux de l'administration de la base aérienne de Vandenberg (Californie) ont créé un panache d'hydrocarbures pétroliers et de MTBE. La station a été fermée en 1994 après la découverte de la fuite de carburant. Le recoupement des fichiers de stockage a suggéré qu'un total de 2,16 m³ de carburant sans plomb a été déversé dans l'environnement. Le réservoir de stockage souterrain, ainsi que les tuyaux ont été démantelés en 1995.

L'aquifère à l'aplomb du site progresse à une vitesse moyenne estimée à 120 mètres par an et possède un panache de MTBE relativement large. Comme indiqué dans la figure 9, ce dernier est large de 76 à 91 mètres et s'étend approximativement à 520 mètres de la zone de source. En comparaison, le panache de BTEX s'est apparemment arrêté à 15-30 mètres de la source, arrêt certainement provoqué par la biodégradation du BTEX. Des études plus récentes suggèrent que le panache de MTBE migre selon un ou plusieurs canaux d'écoulement préférentiel créés par des sables fins bordés de silts et d'argile, ce qui pourrait donner une représentation du panache moins uniforme que celle présentés en figure 9.

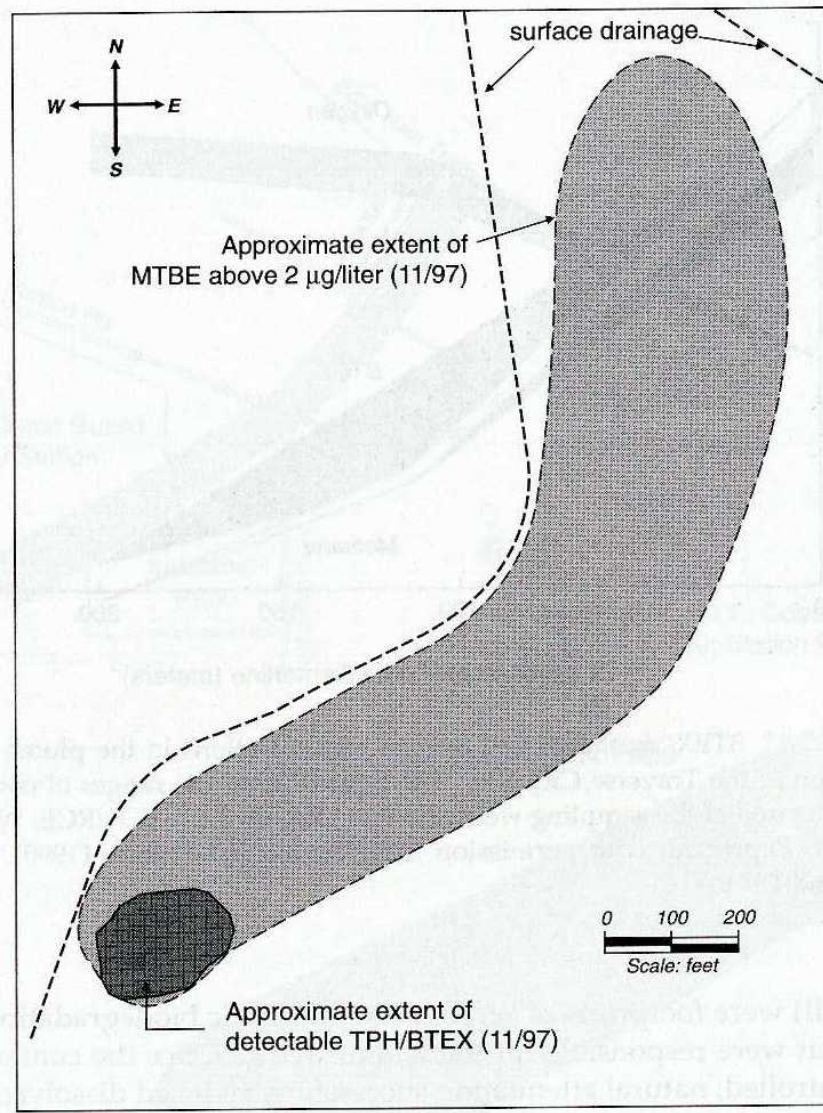


Figure 9: Estimation approximative du MTBE, des hydrocarbures pétroliers totaux (TPH) et du BTEX sur le site de la base aérienne de Vandenberg en Californie (Brown and Harvey, 1996)

Une série d'analyses au sein et en aval du panache a révélé des conditions anaérobioses peu favorables, une concentration en matière organique basse (mesurée par la demande chimique en oxygène), et une forte concentration en sulfates. La biodégradation anaérobie du MTBE pourrait avoir lieu près de la source, mais la plupart (ou toute la quantité) du MTBE sort de cette zone et migre le long des zones à faible pouvoir de biodégradation créées par la dégradation des BTEX. La transformation anaérobie du MTBE, si elle a lieu, se limite au sein d'une zone étroite de mélange du panache de pollution et de l'eau environnante oxygénée. Ainsi, bien que des mécanismes d'atténuation naturelle ont lieu au niveau du site contrôlant

l'extension du panache de BTEX, ils n'ont pas contrôlé le panache de MTBE, du moins jusqu'au 520 mètres de la source.

6.3. CAS D'ETUDE ANGLAIS: ATTENUATION NATURELLE DU BENZENE SELON LE PROTOCOLE DE L'ENVIRONMENT AGENCY

a) Historique du site

Le site se compose d'un stockage de carburant et d'une borne de distribution composée d'une aire d'environ 5 hectares. Il est limité au nord par une zone résidentielle, à l'est et le sud par des routes et une petite zone industrielle, et à l'ouest et au sud-est par des champs agricoles. Le terrain est relativement plat et aucun cours d'eau n'est présent dans l'enceinte du site.

La borne de distribution a été construite en 1958 et fermée en 1991. Elle distribuait principalement des huiles légères, tels que de l'essence, du diesel et du mazout, mais fournissait également des stockages en huiles plus lourdes. Il s'agissait du principal distributeur régional par camion citerne. Durant les années 60s, des additifs et des propulseurs d'octane ont été manipulés au niveau de la borne en vue d'améliorer la qualité de l'essence. Ces additifs étaient stockés dans des réservoirs horizontaux proches de l'endroit où le mazout était entreposé. Un déversement accidentel d'additifs de type « benzole » a eu lieu à la fin des années 60s. Le benzole est essentiellement composé d'un mélange de toluène et de benzène. La caractérisation du site réalisée au moment de la fermeture du site a révélé la présence de benzole dans les sols et les eaux souterraines. L'approche proposée pour la décontamination de la borne de distribution a été validée par l'*Environment Agency* et a préconisé l'enlèvement des terres souillées combiné avec un traitement par atténuation naturelle contrôlée des hydrocarbures dissous au sein de l'aquifère.

b) Conditions du site

La caractérisation du site a débuté en 1992 avec 3 phases d'investigations conduites jusqu'en 1995. L'objectif de ces investigations tardives était la délimitation du panache et le recueil d'informations sur sa structure afin d'établir un modèle conceptuel pour le site.

L'aquifère sous le site est localisé à 2,75-3 mètres sous le niveau du sol avec une fluctuation saisonnière de moins de 0,3 mètres. L'aquifère s'écoule selon une direction sud-ouest avec un gradient variant au niveau du site de 0,003 à 0,009 m/m (cf. figure ci-dessous).

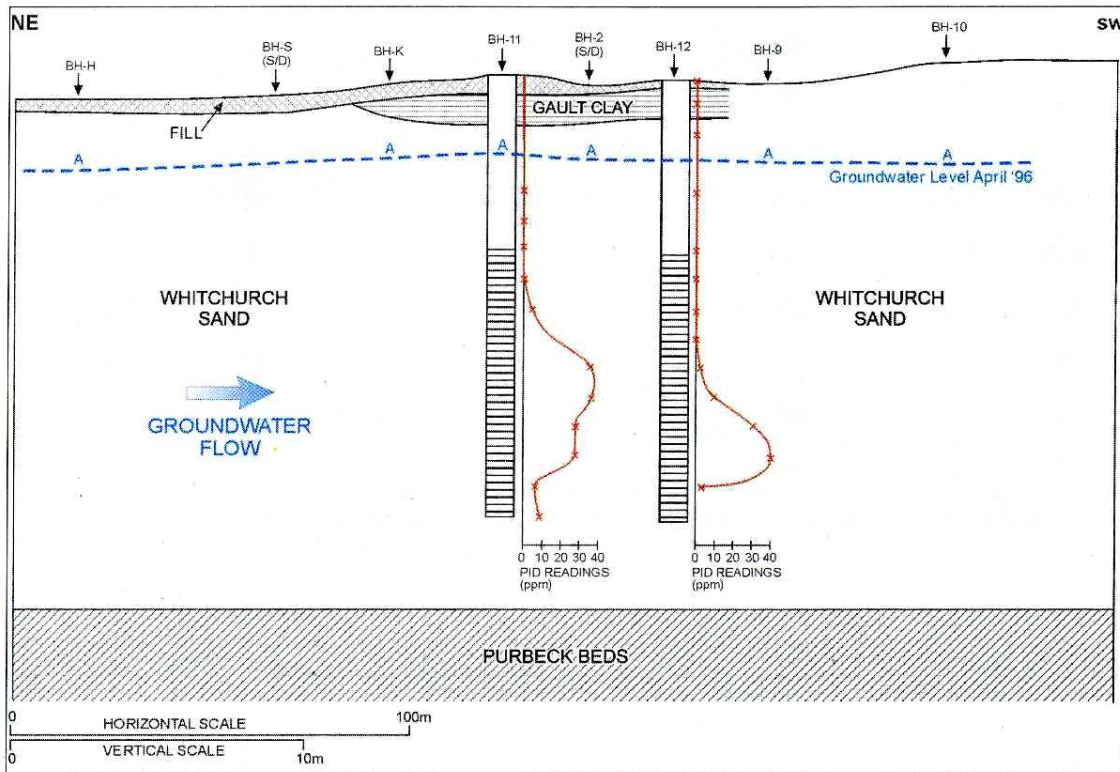


Figure 10: Coupe hydrogéologique du cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000)

Le gradient le plus faible semble être celui qui représente la couche de plus faible perméabilité dans les alentours du puits BH-2 au niveau du coin sud du site (cf. figure 11). Des essais ont montré que la conductivité hydraulique de l'aquifère était de 7 à 14 m/jour.

Vingt puits ont été installés au cours de la phase d'investigation du site de façon à délimiter l'extension horizontale et la variation des concentrations du panache de pollution. Les concentrations les plus fortes se trouvent initialement dans les parties supérieures et inférieures de l'aquifère au niveau du site, alors qu'à l'extérieur du site la contamination est uniquement localisée dans les parties les plus profondes de l'aquifère.

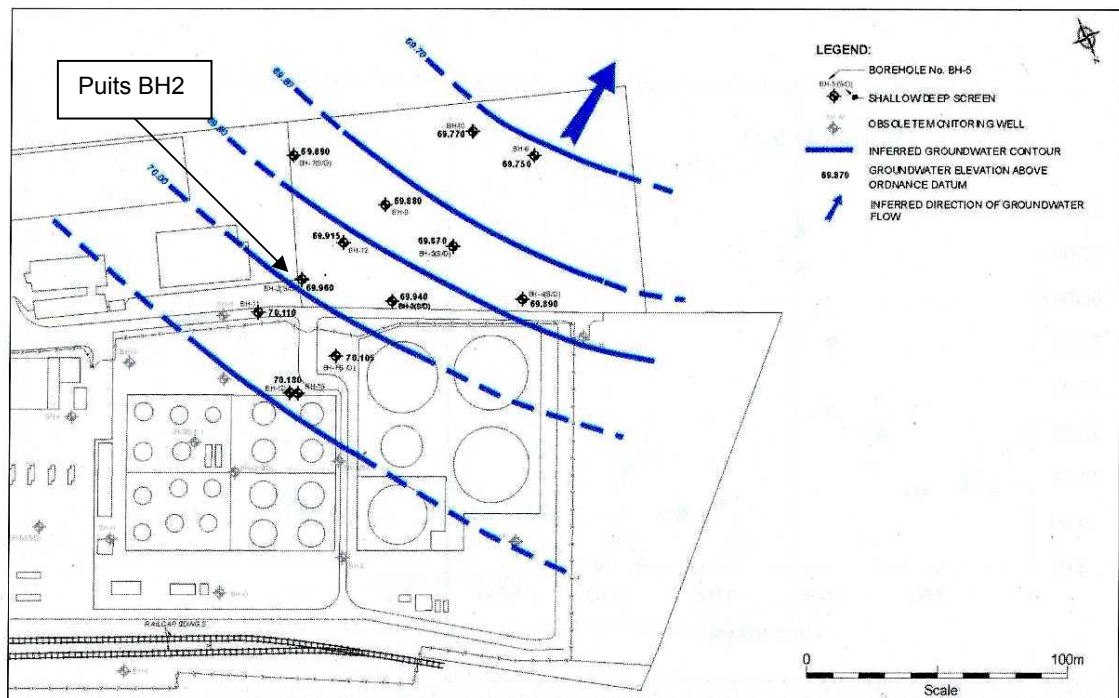


Figure 11: Localisation des puits sur le cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000)

c) Appréciation de la fiabilité de l'AN

Le succès probable de l'approche de l'atténuation naturelle contrôlée pour atteindre les objectifs de décontamination de l'aquifère a été discuté avec l'agence de 1995 jusqu'au début de 1996. Bien que cela n'a pas constitué une véritable appréciation de la fiabilité de l'AN, telle qu'elle est décrite dans le guide (Carey M. A., et al, 2000) publié en juin 2000 par l'*English and Welsh Environment Agency*, les discussions avaient le même objectif. Celles-ci ont conclu que l'application de l'atténuation naturelle contrôlée sur le site avait de bonnes chances d'être efficace, à condition qu'elle soit revue après les 18 mois de collecte de données. Il a été convenu d'utiliser une approche dite « de faisceaux de présomption » (*lines of evidence*).

La condition initiale était que la zone source du sol soit évacuée et que le panache de pollution soit stable ou qu'il se résorbe, et qu'il ne pose pas de risque potentiel pour d'éventuels récepteurs hors site. Les premiers faisceaux de présomption concernaient le comportement général du panache de pollution et les processus aérobies. Les seconds faisceaux de présomption étaient de chercher à fournir des évidences géochimiques et biochimiques permettant de valider l'efficacité des mécanismes d'atténuation naturelle.

Il a été convenu de surveiller le site tous les 6 mois afin d'être en mesure de comprendre le comportement physique du panache, et de connaître la géochimie de l'aquifère. Cependant en vue d'améliorer le niveau de connaissance et pour aider la future application de l'atténuation naturelle contrôlée sur le site, la mesure d'un plus grand nombre d'accepteurs d'électrons et la collecte d'information sur la biologie de l'aquifère ont été menées.

d) Mesures de terrain

Un échantillonnage et des analyses de haute qualité de l'aquifère étaient fondamentales pour identifier les tendances de la dégradation de la pollution. Les puits ont été purgés à au moins 3 fois leur volume d'eau. Le pH, la température et la conductivité ont été mesurés pendant la purge pour s'assurer que les conditions de l'aquifère étaient stabilisées. Les échantillons volatils ont directement été pris au niveau de la pompe, scellés, numérotés et stockés à approximativement 4°C pour le transport jusqu'au laboratoire.

Les mesures de terrain ont également inclus l'oxygène dissous et le potentiel redox. Les niveaux d'oxygène trouvés étaient à moins de 5 mg/l et généralement à moins de 1 mg/l (conditions anaérobies), et n'ont donc pas été considérés suffisamment précis pour l'analyse détaillée du site.

c) Evaluations microbiologiques

Durant le programme d'échantillonnage de novembre 1997, des prélèvements des eaux souterraines au sein des 20 puits ont été analysés pour la présence de bactéries sulfato-réductrices et celle de bactéries hétérotrophes anaérobiques. L'incubation de deux inoculums a été réalisée à 25°C dans l'obscurité. Après 28 jours, la croissance de bactéries sulfato-réductrices a été mise en évidence par précipitation de sulfure de fer, et celle des bactéries hétérotrophes anaérobiques a été prouvée par turbidité.

d) Preuves de l'AN

L'évaluation de la dégradation du benzène au sein de l'aquifère a été entreprise en utilisant les premiers et les seconds faisceaux de présomption.

• Les premiers faisceaux de présomption

Les premiers faisceaux de présomption concernent le comportement général du panache de pollution et les processus aérobies. Sur la base des données historiques, la pollution s'étale depuis environ 25 ans, et la conductivité hydraulique suggère une

migration du panache entre 750 et 1500 mètres depuis l'emplacement de la source. Cependant, les observations de terrain indiquent que l'extrémité du panache a seulement migré de 150 mètres. De même, le panache montre des caractéristiques particulières, notamment la section vers le bas du gradient est limitée à la partie plus profonde l'aquifère. Ces caractéristiques ont été interprétées comme étant la preuve que la migration du bas du gradient du panache ait été atténuée et que les caractéristiques observées représentent un panache comme étant activement dégradé avec un front de panache

Les prélèvements ont montré le changement d'apparence du panache et la diminution de sa taille au cours de la période de suivi, comme indiqué sur la figure ci-dessous.

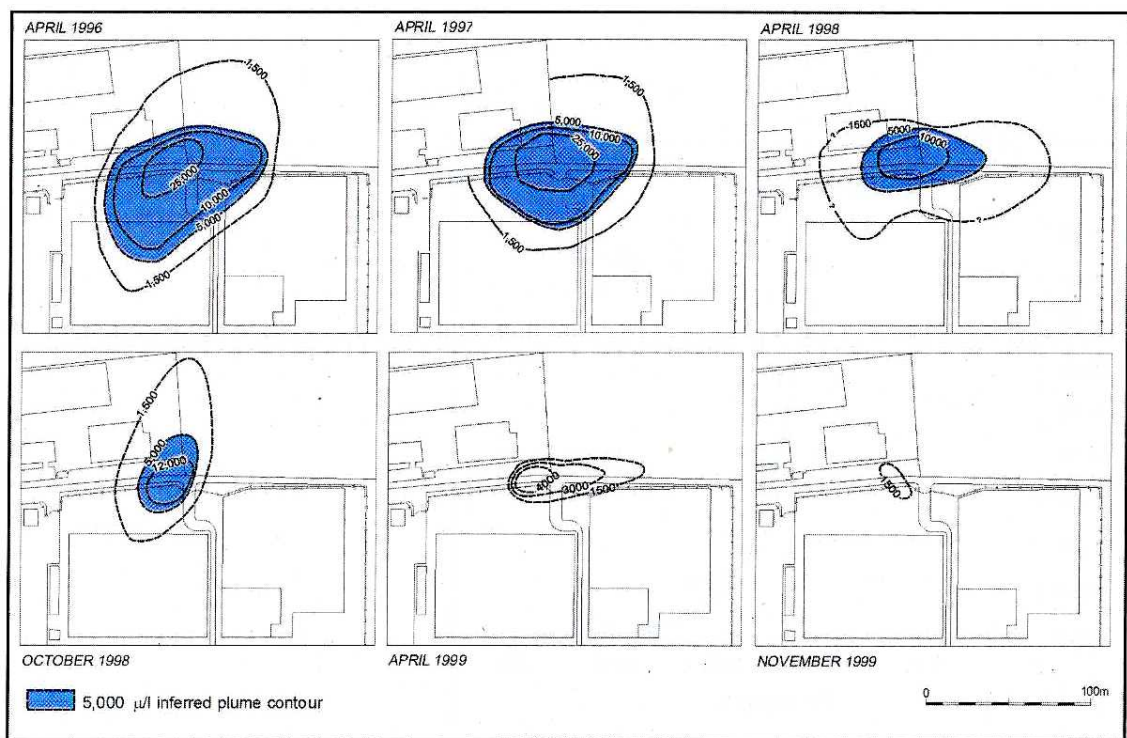


Figure 12: Evolution au cours du temps du panache de pollution sur le cas d'étude anglais (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000)

Vitesse de dégradation du benzène

La concentration maximale de benzène observée (74 mg/l) est sensiblement plus forte que les concentrations observées dans d'autres aquifères où la biodégradation avait été mise en évidence. Au sein du panache, un premier ordre de constantes de vitesse de biodégradation de $0,005 \text{ jour}^{-1}$ a été calculé. Des points similaires issus d'autres puits localisés à la périphérie du panache indiquent des constantes de vitesse plus basses avec une valeur minimale de $0,002 \text{ jour}^{-1}$. Ces vitesses sont inférieures à celles

généralement observées pour le benzène. Les constantes de vitesse calculées sur le site sont proches des valeurs moyennes observées ailleurs pour des conditions similaires (anaérobies).

Vitesse de dégradation du toluène

Le benzène est principalement constitué de benzène et de toluène. Sachant qu'au démarrage du programme de surveillance, le toluène ne comprenait qu'1% du total de la fraction BTEX, il a été considéré que seul du benzène était présent sur le site. Ce manque apparent de toluène pourrait s'expliquer par le fait que ce composé se dégrade prioritairement par rapport au benzène en conditions anaérobies.

• Les seconds faisceaux de présomption

Les seconds faisceaux de présomption de l'atténuation naturelle se basent autour des accepteurs d'électrons disponibles au sein de l'aquifère.

Le tableau 23 indique les plus fortes concentrations d'accepteurs potentiels d'électrons observés dans les échantillons d'eaux souterraines. De façon certaine, le sulfate est l'accepteur d'électron le plus significatif pour l'oxydation du benzène. La différence entre les concentrations maximales et minimales a été utilisée pour prédire la concentration maximale de benzène pouvant être oxydée. Comme indiqué dans le tableau 20, cette concentration prédite n'explique pas l'oxydation de la concentration maximale du benzène (74 mg/l) observée dans le puits 2-B. Cette prédiction pessimiste plaide pour une recharge périodique d'accepteurs d'électrons afin d'expliquer la perte de benzène observée.

	Concentration maximale (mg/l)	Concentration minimale (mg/l)	Oxydation potentielle du benzène (mg/l)	Oxydation prévue du benzène (mg/l)
Oxygène	5,4	0	1,7	1,7
Nitrate	9,2	0,01	1,9	1,9
Sulfate	220	7	46,2	44,7
Manganèse	1	0,01	0,1	0,1
Fer	22,4	0,01	0,5	0,5
<i>Total</i>			<i>50,5</i>	<i>49,0</i>

Tableau 20: Cas d'étude anglais: accepteurs potentiels d'électrons – avant avril 1998 (Carey M. A., et al, 2000)

Les résultats analytiques après avril 1998 (cf. tableau 21) montrent une augmentation importante de la concentration en sulfate jusqu'à 610 mg/l. Ceci n'est à l'heure actuelle pas encore expliqué.

	Concentration maximale (mg/l)	Concentration minimale (mg/l)	Oxydation potentielle du benzène (mg/l)	Oxydation prévue du benzène (mg/l)
Oxygène	5,4	0	1,7	1,7
Nitrate	9,2	0,01	1,9	1,9
Sulfate	610	7	128,1	126,6
Manganèse	1	0,01	0,1	0,1
Fer	22,4	0,01	0,5	0,5
<i>Total</i>			<i>132,4</i>	<i>130,9</i>

Tableau 21: Cas d'étude anglais: accepteurs potentiels d'électrons – après avril 1998 (Carey M. A., et al, 2000)

De faibles concentrations en méthane (jusqu'à 0,75 mg/l) ont été observées mais puisqu'elles ne pourraient expliquer que la perte de moins de 1 mg/l de benzène, la méthanogénèse a été écartée comme responsable de la diminution du benzène.

La figure 13 montre une corrélation évidente entre la concentration en benzène et celle en sulfate, ce qui laisse penser que le sulfate est consommé comme accepteur d'électrons dans la biodégradation du benzène.

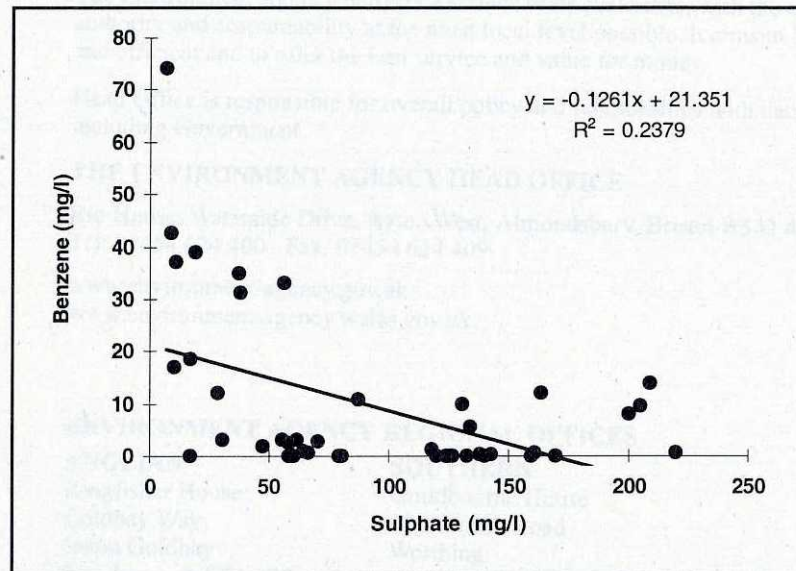


Figure 13: Cas d'étude anglais : corrélation entre les concentrations en benzène et en sulfate (English and Welsh Environment Agency Carey M. A., et al, 2000)

Alors que le principal second faisceau de présomption de l'atténuation naturelle a été démontré par la diminution en sulfate, il existe d'autres preuves en relation avec les accepteurs d'électrons. La concentration en fer était inversement proportionnelle à la concentration en benzène. Ceci est lié à la réduction du sulfate en sulfure d'hydrogène. Le pH de l'aquifère est resté constant (de 6,5 à 7,1) sans qu'il n'existe de relation évidente avec la concentration en benzène. La concentration en oxygène dissous n'a pas montré de corrélation forte avec la profondeur ou avec la concentration du benzène. Ceci est lié aux niveaux de l'aquifère naturellement faibles en oxygène (< à 5 mg/l).

• Le troisième faisceau de présomption

Le troisième faisceau de présomption consiste à vérifier la densité de bactéries présentes au sein des échantillons d'eau prélevée. Il a été démontré que les densités maximales de population de bactéries sulfato-réductrices étaient suffisantes, selon la littérature, pour réduire 0,0096 µg/ml de sulfate par jour. Sachant que toutes les réductions de sulfate sont couplées à l'oxydation du benzène, cela pourrait expliquer oxydation complète de 0,002 µg/ml de benzène par jour.

e) Conclusions

L'atténuation naturelle contrôlée du benzène a été démontrée selon l'approche définie par l'*Environment Agency*, l'approche des faisceaux de présomption.

Le premier ordre de grandeur des constantes de vitesse de dégradation du benzène (0,002 – 0,005 jour⁻¹) appartient bien à la même tranche de valeurs connues pour la biodegradation du benzène aux dépens du sulfate observée ailleurs.

La concentration maximale en benzène (74 mg/l) était considérablement plus forte que les valeurs fréquemment rencontrées dans les études de la biodégradation des aquifères, mais elle est dans l'ordre de grandeur des concentrations pour lesquelles on a observé la biodégradation aux dépens du sulfate dans des études faites en laboratoire.

Il existe des preuves statistiques probantes entre l'épuisement des concentrations en sulfate dans les échantillons d'eau prélevée avec les concentrations élevées en benzène. Ceci est en relation avec l'utilisation du sulfate comme accepteur d'électron pour l'oxydation du benzène.

L'épuisement de sulfate le plus important qui a été observé expliquerait l'oxydation du benzène de jusqu'à 44 mg/l par les bactéries réductrices.

La preuve de la participation de la réduction du sulfate comme une voie de biodégradation des composés aromatiques dans l'aquifère a été fournie par la présence de bactéries sulfato-réductrices viables.

7. Conclusions

La pollution d'un milieu par des hydrocarbures pétroliers met en jeu un grand nombre de composés de propriétés différentes. Certains mécanismes d'atténuation naturelle seront prépondérants pour certaines classes d'hydrocarbures : on peut citer l'adsorption pour les HAP et la volatilisation pour les composés les plus volatils. Toutefois, le mécanisme majeur pour l'ensemble des hydrocarbures reste la biodégradation. Tout site présentant une pollution pétrolière contient naturellement des micro-organismes ayant la capacité de dégrader les contaminants. Ainsi, le facteur limitant est la disponibilité en accepteurs d'électrons.

Les carburants légers possédant une biodégradabilité intrinsèque, l'état du panache (régressif, stable ou progressif) est donc principalement dépendant de facteurs géochimiques propres au site, qui vont déterminer si les conditions sont favorables à la biodégradation. Pour étudier le potentiel d'atténuation naturelle du site, il faut donc évaluer son pouvoir de biodégradation. Plusieurs démarches peuvent être appliquées :

- investigations des paramètres biogéochimiques (tels que les accepteurs d'électrons)
- identification des bactéries spécifiques à la dégradation des hydrocarbures à l'aide d'outils de biologie moléculaire (PCR par exemple)
- fractionnement isotopique
- identification de la distribution des polluants et de leurs métabolites

La démonstration de la faisabilité de l'atténuation naturelle repose donc sur un certain nombre de preuves permettant de mettre en évidence les mécanismes de l'atténuation et leur efficacité, et sur des modélisations permettant de prévoir l'évolution de la pollution au cours du temps, jusqu'à l'atteinte des objectifs de réhabilitation.

Un problème apparaît au niveau des additifs des essences. Les additifs les plus courants sont le MTBE et l'ETBE. Encore peu de recherches ont été effectuées quant à la biodégradation de ce dernier additif, néanmoins une certaine récalcitrance à la biodégradation apparaît pour ces composés. Il ressort toutefois de certaines récentes études une possibilité de biodégradation de ces composés dans certaines conditions. D'une façon générale, on s'attendra à une dégradation lente ou incomplète de ces additifs, donc une atténuation naturelle limitée des essences qui les contient. Les gazoles, quant à eux, ne posent pas de problèmes de biodégradation de leurs additifs. En effet, l'additif le plus courant, l'éthanol, se biodégrade facilement.

Les solutions retenues par les pays étrangers en terme d'atténuation naturelle sont relativement différentes.

Il existe aux Etats-Unis plusieurs protocoles pour mettre en évidence l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers. De façon générale, ces protocoles s'articulent autour de trois axes :

- développement de modèles conceptuels ;
- analyse des données du site (évolution spatiale et temporelle de la pollution) ;
- établissement d'un programme de surveillance à long terme du site afin de vérifier les prédictions issues des modèles.

Pour que le potentiel d'atténuation naturelle des hydrocarbures soit pris en considération, il est généralement nécessaire d'avoir simultanément :

- confirmation de la réduction de masse de contaminant sur le site ;
- présence d'indicateurs géochimiques et biologiques de l'atténuation naturelle ;
- potentiel microbiologique évident.

En Grande Bretagne, l'atténuation naturelle est prise en compte sur la base des principes de l'évaluation et sur le contrôle du risque. Les guides recommandent la démonstration de l'atténuation naturelle, un état de panache régressif ou stable, et une durée de réhabilitation ne dépassant pas 30 ans.

Il n'existe actuellement pas de document officiel sur l'atténuation naturelle en Allemagne, mais des réflexions sur le sujet ont actuellement lieu par le biais du projet INCORE.

La réflexion hollandaise sur l'atténuation naturelle, reprise par le réseau européen NICOLE, considère à chaque étape du traitement la prise en compte de l'atténuation naturelle comme option possible de réhabilitation.

Au Danemark, l'atténuation naturelle (pour le milieu « eau » uniquement) est considérée dans la troisième étape de la méthode de l'évaluation des risques danoise, au cours de laquelle la réduction de la concentration du contaminant est prise en compte.

Plusieurs cas d'étude ont démontré l'efficacité de l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers. L'analyse de résultats fournis par quatre grandes études, regroupant plus de 600 sites a aboutit à la conclusion que 75% des sites étudiés présentaient une stabilisation ou une diminution de la longueur et de la concentration

des panaches de BTEX en raison de l'occurrence de mécanismes d'atténuation naturelle.

Des études de dépollution par atténuation naturelle ont été menées par l'AFCEE, en collaboration avec l'US-EPA sur 42 sites contaminés par des hydrocarbures. Dans 20% des cas testés, elle a pu être mise en œuvre seule, et ainsi diminuer significativement les coûts de traitement du site.

La suite des travaux à mener dans le cadre de l'étude est une analyse de quelques sites français qui ont quantifié les processus physico-chimiques et microbiologiques naturels de la zone saturée dans la gestion de leur contamination. L'idée est de compléter la synthèse bibliographique présentée dans ce rapport pour apporter de nouveaux indices dans la compréhension des phénomènes de l'AN.

8. Bibliographie

- Air Force Center for Environmental Excellence, 1999. MTBE - Its Movement and Fate in the Environment and Potential for Natural Attenuation. Technical report 022/733939/18.
- Air Force Center for Environment Excellence. Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons Performance and Costs Results from Multiple Air Force Demonstration Sites. [on line]. October 1999. Technology Demonstration – Technical Summary Report. October 1999. Available on internet: <URL: <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/MonitoredNaturalAttenuation/nafuels.pdf#search='Air%20Force%20Center%20for%20Environment%20Excellence%20natural%20attenuation%20fuel%20hydrocarbon>>
- Anthony J.W., B.M. Henry, T.H. Wiedemeier, Gordon E.K, et Bidgood J.B., 1999. Methodology to evaluate Natural Attenuation. *In situ and on-site Bioremediation*, vol 5, pp 121-133.
- Atteia O., Franceschi M.. Intérêts et limites de la modélisation géochimique de la dégradation de polluants organiques dans les nappes. [On line]. Available on Internet: <URL: http://www.ademe.fr/recherche/manifestations/sites_sols_pollues/data/download/P/B/PB06.pdf>
- Bekins, B.A., I.M. Cozzarelli, E.M. Godsy, E. Warren, H.I. Essaid, M.E. Tuccillo, 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: II. Controls on spatial distribution of microbial populations. *Journal of Contaminant Hydrology* 53 PP. 387 - 406.
- Borden, R.C., R.A. Daniel, L.E. LeGrun, et C.W. Davis, 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resources Research* 33: 1105-1115.
- Borden, R.C., 2001. Natural bioattenuation of anaerobic hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Manuals and Reports on Engineering Practice*, N°100, pp 121-151.
- Carey, M. A., Finnermore, J. R., Morrey, M. J. et Marsland, P. A. (2000). Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. English et Welsh Environment Agency. 131 p.
- Cozzarelli, I.M., Herman J.S., M.J. Baedecker, J.M. Fischer, 1999. Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 40 pp. 261 - 284.

- Cozzarelli, I.M., B.A. Bekins, M.J. Baedecker, G.R. Aiken, R.P. Eganhouse, M.E. Tuccillo, 2001. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 53 pp. 369 - 385.
- Davis, G.B., C. Barber, T.R. Power, J. Thierrin, B.M. Patterson, J.L. Rayner, Q. Wu, 1999. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 36 pp 265-290.
- Dror, I., Z. Gerstl, R. Prost, et B. Yaron, 2002. Abiotic behavior of entrapped petroleum products in the subsurface during leaching. *Chemosphere* 49 pp. 1375 - 1388.
- Eganhouse, R.P., T.F. Dorsey, C.S. Phinney, et A.M. Westcott, 1996. Processes Affecting the Fate of Monoaromatic Hydrocarbons in an Aquifer Contaminated by Crude Oil. *Environmental Science & Technology* 30 pp. 3304 - 3312.
- Environment Canada-Ontario Region for Federal Facilities operating in Ontario. Intrinsic Remediation-Attenuation mechanism and contaminant transport.[on line]. TAB#21. Available on Internet: <URL : <http://www.on.ec.gc.ca/pollution/ecnprd/tabs/tab21-e.html>>
- Environment Canada-Ontario Region for Federal Facilities operating in Ontario. Intrinsic Remediation-Biodegradation.[on line]. TAB#20. Available on Internet: <URL : <http://www.on.ec.gc.ca/pollution/ecnprd/tabs/tab20-e.html> >
- Karg, F., 2004. Sites et eaux souterraines pollués - Des traitements économiques par bio-atténuation naturelle surveillée. *Environnement & Technique* n°242, pp. 49-54.
- Landmeyer, J.E., F.H. Chapelle, P.M. Bradley, J.F. Pankow, C.D. Church, et P.G. Tratnyek, 1998. Fate of MTBE relative to benzene in a gasoline-contaminated aquifer (1993-98). *Ground Water Monitoring and Remediation* 18, n° 4:93-102.
- Lemière B., J.J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, et Ph. Baranger, 2001. Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes. Document du BRGM 300.
- Marchal, R., S. Penet, F. Solano-Serena, et J.P. Vandecasteele, 2003. Gasoline and Diesel Oil Biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology* - Vol 58, N°4, pp 441-448.
- Martus, P., et W. Püttmann, 2003. Formation of alkylated aromatic acids in groundwater by anaerobic degradation of alkylbenzenes. *The Science of the Total Environment* 307 pp. 19-33.
- McGuire J.T., E.W. Smith, D.T. Long, D.W. Hyndman, S.K. Haack, M.J. Klug, M.A. Velbel, 2000. Temporal variations in parameters reflecting terminal-electron-accepting processes in an aquifer contaminated with waste fuel and chlorinated solvents. *Chemical Geology* 169 pp 471-485.

- Minnesota Pollution Control Agency, 2000. Assessment of Natural Attenuation at Petroleum Release Sites. Fact Sheet #3.21. Available from internet : URL: <http://www.pca.state.mn.us/programs/lust_p.html>
- B.J. Moore, Hardisty P.E, Thompson R.G., Esselinckx B. Fate of Hydrocarbon Contaminants In Natural Wetlands. 1999. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. Special edition , volume 38. No 13.
- C.J. Newell, J.A. Connoor. Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes. [on line]. December 1998. American Petroleum Institute. Available on Internet: <URL: <http://api-ep.api.org/filelibrary/bulletin8.pdf#search='mace%20et%20al%201997%20217%20sites>>
- C.J. Newell, R.K. Mcleod, J.R.Gonzales. Bioscreen: Natural Attenuation Decision Support System User's Manual, Version 1.3 [on line].(1996), *EPA/600/R-96/087*. Available on Internet: <URL: <http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf>>
- Committee on Intrinsic Remediation, Water Science and Technology Board, Board on Radioactive Waste Management, Commission on Geosciences, Environment and Resources. Natural attenuation for groundwater remediation. [on line]. 2000. Washington, D.C. Available from internet: <URL: <http://www.nap.edu/openbook/0309069327/html/R1.htm> 1>.
- National Research Council (2000). Natural attenuation for Groundwater remediation, ISBN 0-309-06932-7, National Academies Press, 274 p.
- Nowak, C., J.R. Mossmann, A. Saada, 2002. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mises en œuvre. Rapport BRGM/RP-51960-FR, 95p.
- Powers, S.E., C.S. Hunt, S.E. Heermann, H.X. Corseuil, D. Rice, et P.J.J. Alvarez, 2003. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. Critical reviews in *Environmental Science and Technology*, v31, n°1, pp. 79-123.
- Rafai H.S, Newell C.J., Gonzales J.R. et al. Bioplume III : Natural Attenuation Decision Support System User's Manual, Version 1.0. [on line]. EPA/600/R-98/010. Available on Internet : <URL : <http://www.epa.gov/ada/download/models/bpiiiman.pdf>>
- Rice D.W., Grose R.D., Michaelsen J.C., et al. California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) Historical Case Analyses.[on line]. November 1995. report Submitted to the State Water Resources Control Board Underground Storage Tank Program and the Senate Bill 1764 Leaking Underground Fuel Tank Advisory Committee: UCRL-AR-122207. Environmental Protection Department, California. Available on internet: <URL: <http://www-erd.llnl.gov/library/AR-122207.pdf#search='rice%20grose%20dooher'>>

- Rittmann B.E., 2002. Applying NRC Guidelines for Natural Attenuation of MTBE. *Soil and Sediment Contamination*, vol 11, N°5, pp 687-700.
- Rügner, H., G. Teutsch, U. Schollenberger, et H. Kirchholtes, 2003. Rapport du Projet INCORE - Source / Plume remediation - Natural Attenuation. N° EVK1-CT-1999-00017.
- Schirmer M., B.J. Butler, C.D. Church, J.F. Barker, N. Nadarajah, 2003. Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology* 60 pp. 229 - 249.
- Schirmer M., et B.J. Butler, 2004. Transport behaviour and natural attenuation of organic contaminants at spill sites. *Toxicology* 205 pp. 173 - 179.
- E.A.Seagren, A.M.ASCE and J.G.Becker. Review of Natural Attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. *Pratice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management*. 2002. vol 6. PT N 3. pp 156-172.
- Sinke, A., I. Le Hecho, 1999. Monitored Natural Attenuation: review of existing guidelines and protocols. TNO-Nicole report-TNO-MEP - R 99/313.
- S.P. Slitter, T.L. Crossman. Demonstration of natural intrinsic remediation to reduce remedial costs at a petroleum bulk storage terminal. *Proceedings of the water environment federation. Annual conference and exposition.1997. Vol.70. p47-57.*
- Stapleton, R.D., G.S. Saylor, 1998. Assessment of the Microbiological Potential for the Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons in a Shallow Aquifer System. *Microbiological Ecology* 36:349-361.
- M.P. Suarez et Rifail H.S.. Evaluation of BTEX Remediation by natural Attenuation at a Coastal Facility. Winter 2002. *Ground water Monitoring and Remediation*. Vol 22, no. 1, p62-77
- U.S. Environmental Protection Agency, 1997. *Fact Sheet Drinking Water Advisory - Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE)*. Washington, D.C., Office of Water, EPA-822-F-97-009, 4p.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1998. *MTBE Fact Sheet 1. Overview*, Washington, D.C., Office of Underground Storage Tanks, EPA-510-F-97-014, janvier, 5pp.
- U.S. Environmental Protection Agency. Monitored Natural Attenuation of Petroleum hydrocarbons. 1999. EPA/600/F-98/021.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Directive 9200.4-17P, 32p. Available from internet : <URL: <http://www.epa.gov/swerust1:directiv/d9200417.htm> >.

U.S. Environmental Protection Agency, 2000. Natural Attenuation of MTBE in the Subsurface under Methanogenic Conditions. EPA/600/R-00/006.

Wiedemeier T.H., J.T. Wilson, D.H. Kampbell, R.N. Miller, et J.E. Hansen, 1999. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Available from internet: URL: <<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/download/A324248.pdf>>.

Wisconsin Department of natural resources, 2003. Guidance On Natural Attenuation For Petroleum Releases.[on line]. PUB-RR-614. Available on Internet: <URL: <http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/RR614.pdf> >

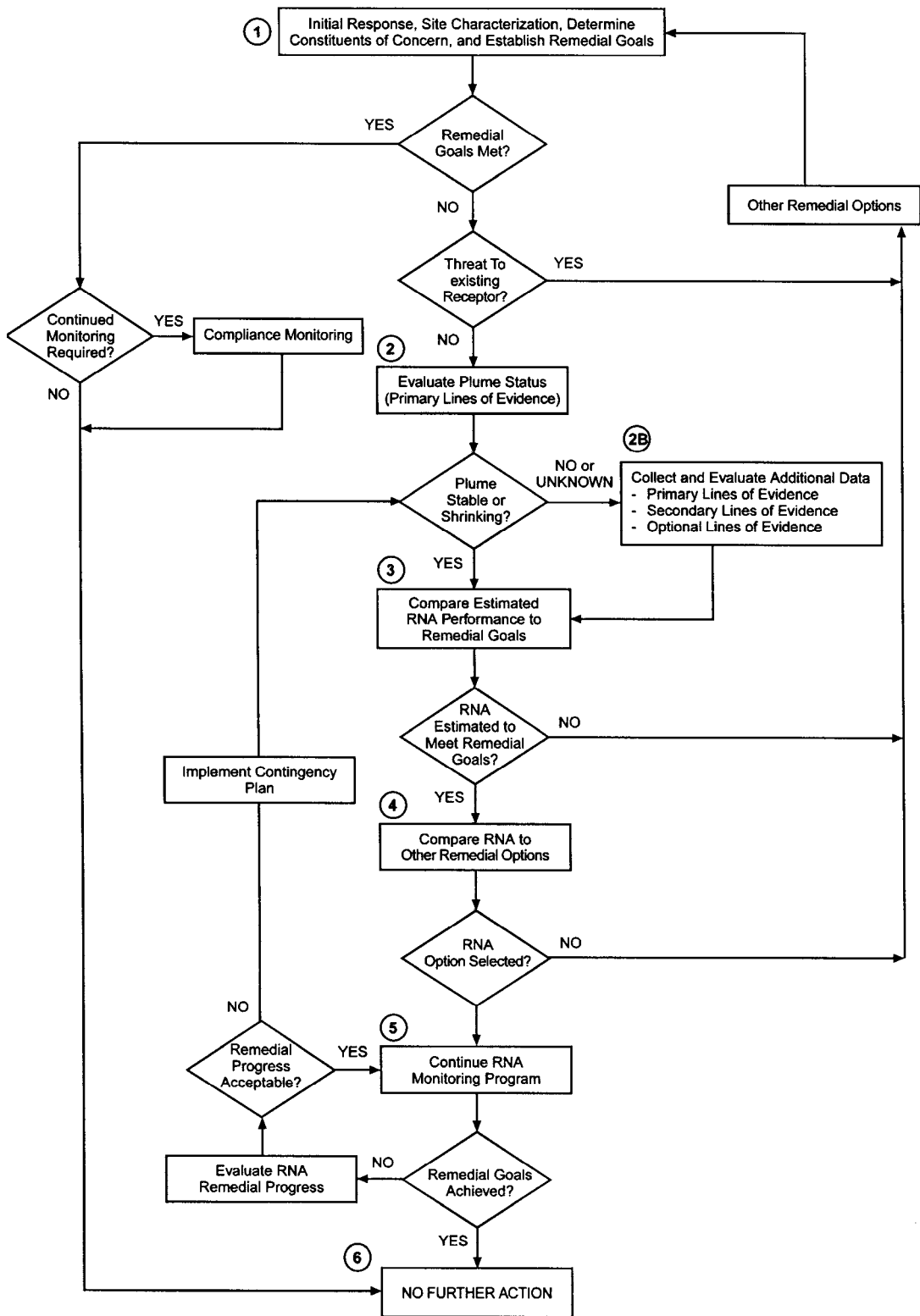
Wisconsin Department of natural resources. Smear Zone Contamination.[on line]. December 2003. PUB-RR-712. Available on Internet : <URL : <http://www.dnr.state.wi.us/ORG/aw/rr/archives/pubs/RR712.pdf#search='smear%20zone'>>

Téléchargement de logiciels de modélisation :

<http://www.epa.gov/ada/csmos/models.html>

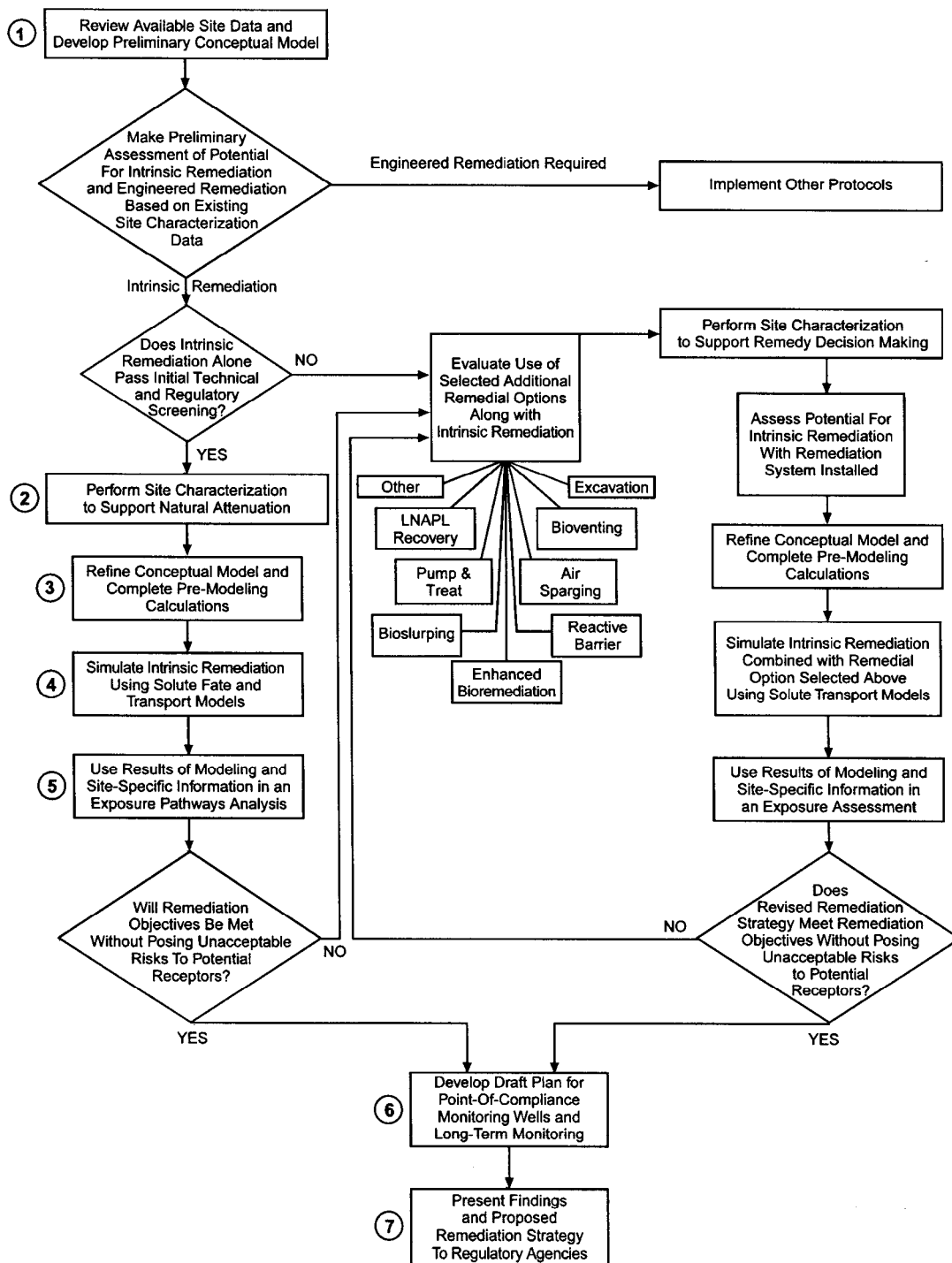
Annexe 1

Organigramme utilisé par l'ASTM



Annexe 2

Organigramme utilisé par l'AFCEE





**Centre scientifique et technique
Service EPI**

3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34