

Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures

Rapport final
Résultat de la phase 2

BRGM/RP-54183-FR
janvier 2006

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

A. Saada, C. Nowak, R. Chartier et N. Coquereau

Vérificateur :

Original signé par
Mossmann Jean-Rémi
En date du 12/12/2005

Approbateur :

Original signé par
Darmendrail Dominique
En date du 30/01/2006

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 (2005) – A. Saada, C. Nowak, R. Chartier et N. Coquereau. Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – Rapport final. Rapport BRGM/RP-54183-FR, 99 pages, 16 fig., 2 ann.

© BRGM, 2005, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

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. 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, et
- qu'il soit démontré qu'il n'est pas possible de supprimer la source dans des conditions comparables.

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'exclut pas la mise sous surveillance de sites pollués, une fois que les risques liés à la pollution et les sources sont maîtrisés. Pour être efficace, il faut que cette surveillance soit analogue à une approche prenant en compte les mécanismes d'atténuation naturelle. Le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) a souhaité faire un point 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 : solvants chlorés, métaux et métalloïdes, et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les résultats de ces travaux ont été présentés dans le rapport BRGM/RP-51960-FR intitulé « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre ».

Au cours des recherches bibliographiques entreprises pour réaliser la première étude, 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, il semblait intéressant de compléter le rapport existant avec des données sur ces polluants. L'objectif de l'étude, réalisée 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 ;

2- Analyser des sites français ayant pris en compte les phénomènes d'AN (cas d'une pollution organique : solvants chlorés, hydrocarbures et BTEX).

Le présent rapport fait état des résultats des travaux mis en œuvre pour l'analyse du deuxième objectif. Le premier objectif a préalablement été traité et est détaillé dans le

rapport d'avancement BRGM-53739-FR. Les principaux points de ce rapport sont cités pour mémoire ci-après (texte en italique) mais il est recommandé de se reporter au rapport en question pour plus de détails.

*L'étude s'est principalement intéressée aux carburants légers représentés par les **essences et les gazoles**. Les additifs ajoutés aux carburants pour limiter les émissions de CO peuvent également 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.*

*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 mécanismes abiotiques interviennent dans l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers mais **la biodégradation est l'un des mécanismes majeurs d'atténuation naturelle** puisqu'elle permet la perte en masse des contaminants de façon significative. La mise en évidence de l'atténuation naturelle s'effectue par l'investigation des paramètres biogéochimiques (tels que les accepteurs d'électrons utilisés par les micro-organismes), l'identification de bactéries spécifiques à la dégradation des hydrocarbures à l'aide d'outils de biologie moléculaire ou par l'identification de la distribution des polluants et de leurs métabolites.*

*Il est toutefois difficile d'estimer les durées et les espaces mis en jeu dans les processus d'atténuation naturelle. Dans les cas les plus favorables, **la durée de réhabilitation** est de l'ordre de la décennie. Dans les cas moins favorables, la durée peut atteindre le siècle. Les pays qui ont adopté l'Atténuation Naturelle dans leur politique nationale de gestion des sites pollués, estiment que la situation est gérable si cette durée est de l'ordre de quelques décennies (ex. : 30 ans pour la Grande Bretagne). Au-delà, la gestion du problème devient plus aléatoire pour des raisons techniques (fiabilité des modèles) et administratives. 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 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. **La gestion de l'espace** dépend du contexte socio politique : type de ressource, usage à préserver. Le fait de s'assurer que le panache est en voie de régression est également primordial, puisque cela conditionne le fait qu'il n'y ait pas d'augmentation de la dégradation de la ressource.*

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

- *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 (Environment Agency).*

De façon à compléter la synthèse documentaire élaborée dans la première partie de l'étude, une analyse des raisons qui ont favorisé ou pénalisé l'AN de polluants organiques (solvants chlorés, hydrocarbures et BTEX) de quelques sites français a été menée afin d'apporter de nouveaux indices dans la compréhension des phénomènes de l'AN. L'idée a été de retenir au moins un cas où l'existence de processus d'AN a été démontrée, et un autre où cela ne l'a pas été.

A l'issue d'une recherche bibliographique (exemples connus, base nationale BASOL¹, etc.) et d'une enquête menée par le MEDD auprès des DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement), trois sites français ont été identifiés, pour analyse, sur la base des critères de sélection retenus et suite à une enquête préliminaire sur la disponibilité des données. Dans les trois cas d'étude, la prise en compte de l'atténuation naturelle a pu être considérée dans leur programme de réhabilitation car chaque site possédait des données analytiques suffisantes (en qualité et en quantité) sur :

- les conditions du milieu naturel : contexte géologique, hydrodynamisme de la nappe concernée, etc.
- l'historique des pollutions ;
- le dispositif de suivi des eaux souterraines et en particulier sur l'évolution du panache de pollution dans le temps et l'espace.

Le cas de BENFELD (67), cas d'étude où des processus d'atténuation naturelle n'ont pas pu être mis en évidence, montre que des outils, mis à disposition gratuitement sur Internet, tel que BIOCHLOR, permettent d'apprécier rapidement le potentiel d'atténuation naturelle d'un site et d'éviter la mise en œuvre d'études longues et coûteuses.

En ce qui concerne les exemples où des processus d'atténuation naturelle sont démontrés, deux sites ont été retenus : (1) un site confidentiel mis en évidence à l'issue de l'enquête menée par le MEDD auprès des DRIRE, et (2) un cas d'étude, également confidentiel, précédemment étudié par le CNRSSP (Centre National de la

¹ Base de données des sites pollués, ou susceptibles de l'être, sur lesquels l'administration a engagé une action

Recherche des Sites et Sols Pollués). La méthode d'approche de l'évaluation de l'atténuation naturelle des solvants chlorés qui a été mise en œuvre sur le site confidentiel n°1 est basée sur un document réalisé en 1999 par l'ITRC et le RTDF², alors que celle retenue pour le site confidentiel n°2 est basée sur celui de US-EPA³. Ces deux cas d'étude montrent que l'utilisation d'un protocole peut être d'une grande utilité pour organiser la mise en évidence des potentialités de l'atténuation naturelle, dès lors qu'une démarche critique est conservée.

L'analyse détaillée des 3 sites français souligne des points communs dans la démonstration du potentiel d'atténuation naturelle, à savoir :

1. L'utilisation d'un protocole préconisant une série de tests ;
2. La recherche de faisceaux de présomption généralement reconnus pour l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle sur un site contaminé ;
3. Le suivi des trois étapes suivantes pour la mise en évidence sur site de l'existence des phénomènes d'atténuation naturelle :
 - L'analyse de la présence dans les eaux souterraines de produits de dégradation des composés organiques identifiés. Cette première étape permet de déterminer si des processus de dégradation bactérienne sont en cours ;
 - L'analyse de paramètres physico-chimiques en vue d'appréhender l'aptitude du milieu à la biodégradation naturelle ;
 - Eventuellement, l'analyse de paramètres microbiologiques concernant la densité de population bactérienne, l'identification des populations présentes sur le site.

L'étape suivante, si le potentiel d'atténuation naturelle se révèle être efficace à l'issue des premières étapes, est la phase de modélisation. Pour mener à bien celle-ci, une acquisition de données complémentaires pour l'évaluation des mécanismes d'atténuation naturelle devient nécessaire. L'étape de modélisation a pour objectif d'évaluer la pertinence des choix et des hypothèses retenus dans le schéma conceptuel et les scénarios envisagés.

² Interstate Technology and Regulatory Work group (ITRC) et Industrial Members of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF)

³ United States Environmental Protection Agency

Sommaire

1. Introduction.....	13
1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE	13
1.2. OBJECTIFS	14
2. Synthèse de l'état des connaissances des mécanismes d'AN des hydrocarbures et des BTEX réalisé dans le cadre de la 1^{ière} étape.....	15
3. Recherche de sites français ayant pris en compte les phénomènes d'AN (cas d'une pollution organique)	19
3.1. OBJECTIFS ET CRITERES DE SELECTION.....	19
3.2. LISTING DES EXEMPLES CONNUS.....	20
3.3. RECHERCHE PRELIMINAIRE DANS L'OUTIL BASOL	20
3.4. ENQUETE MENEES AUPRES DES DRIRE	22
3.5. CHOIX RETENUS	22
4. Analyse du cas d'étude où l'AN apparaît comme être inefficace	23
4.1. INTRODUCTION	23
4.2. DONNEES HISTORIQUES	24
4.3. PRESENTATION DU LOGICIEL UTILISE (BIOCHLOR)	25
4.3.1. Calcul du score d'atténuation naturelle à l'aide de BIOCHLOR	25
4.3.2. Simulation de l'évolution d'un panache à l'aide de BIOCHLOR.....	29
4.4. APPLICATION AU SITE DE BENFELD.....	30
4.4.1. Calcul du score d'atténuation naturelle	30

4.4.2. Paramétrisation du modèle	32
4.5. SIMULATIONS	35
4.5.1. Scénario n°1 : Le CCl ₄ agit comme un traceur parfait, sans adsorption ni biodégradation.	35
4.5.2. Scénario n°2 : Transport du CCl ₄ avec atténuation naturelle	37
4.6. CONCLUSION	41
5. Analyse du premier cas d'étude où des processus d'AN ont été démontrés	43
5.1. DESCRIPTION DU SITE.....	43
5.1.1. Contexte (hydro) géologique	43
5.1.2. Activités exercées sur le site	43
5.1.3. Listing des sources potentielles de pollution sur site	44
5.1.4. Listing des sources potentielles de pollution hors site	44
5.2. INVESTIGATIONS ENTREPRISES SUR LE SITE EN VUE DE SA CARACTERISATION	45
5.2.1. Investigations de sol et analyses d'eau (1996).....	45
5.2.2. Investigations environnementales (2002).....	45
5.2.3. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2003).....	48
5.2.4. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2004).....	49
5.2.5. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2005).....	51
5.3. EVALUATION DU POTENTIEL DE DEGRADATION NATURELLE	51
5.3.1. Cas des COHV	52
5.3.2. Cas des BTEX	55
5.4. CONCLUSION	56

6. Analyse du second cas d'étude où des processus d'AN ont été démontrés	59
6.1. ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES	59
6.1.1. Données historiques.....	59
6.1.2. Données hydrogéologiques et hydrodynamiques	60
6.2. MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES D'AN	62
6.3. PROPOSITION D'UN SCHEMA CONCEPTUEL	62
6.4. ESSAI DE PREMODELISATION.....	63
6.5. CONCLUSION	63
7. Conclusions	65
8. Bibliographie.....	69

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des paramètres géochimiques à analyser et notes affectées pour le score de biodégradation naturelle (US EPA)	28
Tableau 2 : Tableau d'interprétation du score de biodégradation naturelle (d'après US EPA).....	28
Tableau 3 : Screening de l'atténuation naturelle du site de BENFELD.....	31
Tableau 4 : Données de terrain du site de BENFELD utilisées dans les simulations.....	35
Tableau 5 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines (campagne de 2002) – Site confidentiel n°1	47
Tableau 6 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines (campagne de 2003) – Site confidentiel n°1	48
Tableau 7 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines sur site (campagne de 2004) – Site confidentiel n°1	50
Tableau 8 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines hors site (campagne de 2004) – Site confidentiel n°1	51

Liste des figures

Figure 1 : Localisation du lieu de l'accident à BENFELD (SGR Alsace).....	24
Figure 2 : Evolution du panache sur le site de BENFELD entre 1992 et 2003 (SGR Alsace).....	25
Figure 3 : Exemple de localisation des points de collecte des données géochimiques (US EPA)	26
Figure 4 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – cas du traceur parfait	36
Figure 5 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – cas du traceur parfait - largeur de source 16 m.....	37
Figure 6 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl ₄ : 5 ans.....	38
Figure 7 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) pour le chloroforme – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl ₄ : 5 ans – pas de dégradation du chloroforme.....	38
Figure 8 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl ₄ : 40 ans.....	40
Figure 9 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) pour le chloroforme – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl ₄ : 40 ans – pas de dégradation du chloroforme	40

Figure 10 : Evolution dans le temps des concentrations en PCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1	53
Figure 11 : Evolution dans le temps des concentrations en TCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1	53
Figure 12 : Evolution dans le temps des concentrations en DCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1	54
Figure 13 : Evolution dans le temps des concentrations en CV dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1	54
Figure 14 : Evolution dans le temps des concentrations en BTEX dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1	56
Figure 15 : Localisation des sources potentielles et des points de suivi de la nappe – Site confidentiel n°2	60
Figure 16 : Cartographie des solvants chlorés et des BTEX dans la zone d'étude – Site confidentiel n°2.....	61

Liste des annexes

Annexe 1 Informations complémentaires concernant le site confidentiel n°1	75
Annexe 2 Evolutions des concentrations en COV et BTEX sur le second site confidentiel entre 1997 et 2002.....	91

1. Introduction

1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE

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, pour apprécier l'état des milieux et les évolutions dans le temps et l'espace, étape essentielle dans l'évaluation des éventuelles nécessités 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 trois 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 (39% des

sites inventoriés dans BASOL⁴ 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 l'étude, réalisée 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).

Le premier objectif a préalablement été traité et est détaillé dans le rapport d'avancement **BRGM-53739-FR**. Une synthèse de ce dernier est fournie dans le second paragraphe du présent rapport.

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 des processus de l'AN ont pu être mis en évidence, et un autre où cela ne l'a pas été.

Le rapport présente les résultats des travaux mis en œuvre pour l'analyse du deuxième objectif.

⁴ Base de données des sites pollués, ou susceptibles de l'être, sur lesquels l'administration a engagé une action, version de novembre 2005 (<http://basol.environnement.gouv.fr/politic/home.htm>)

2. Synthèse de l'état des connaissances des mécanismes d'AN des hydrocarbures et des BTEX réalisé dans le cadre de la 1^{ière} étape

Le premier objectif de l'étude, qui consistait à dresser l'état des connaissances concernant les mécanismes d'atténuation naturelle des hydrocarbures et des BTEX, est détaillé dans le **rapport BRGM-53739-FR**. Voici ci-après la synthèse des travaux mis en œuvre.

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. La première étape de l'étude s'est particulièrement intéressée 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 ont été analysés.

Les hydrocarbures ont des comportements variables 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 sociopolitique : 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 relations statistiques 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.

3. Recherche de sites français ayant pris en compte les phénomènes d'AN (cas d'une pollution organique)

Les processus constituant l'AN sont généralement pris en considération dans les phases de diagnostic pour apprécier l'état des milieux et les évolutions possibles dans le temps et l'espace, phase essentielle dans la définition des éventuels besoins de réhabilitation d'un site pollué. La mise en œuvre d'une démonstration de l'AN suppose de maîtriser la chaîne d'opérations allant de l'échantillonnage sur sites à la modélisation des phénomènes à partir des données recueillies.

3.1. OBJECTIFS ET CRITERES DE SELECTION

Deux objectifs majeurs sont visés à travers la recherche des sites français :

- Avoir une vision assez large de ce qui se fait à l'échelle du territoire français, c'est à dire savoir combien de sites français ont quantifié les processus physico-chimiques et microbiologiques naturels de la zone saturée dans la gestion de leur contamination ? Comment est perçue l'atténuation naturelle : quelle définition lui donne-t-on ? (quantification des processus, puis surveillance ?), etc.
- Compléter la compréhension des phénomènes d'atténuation naturelle, en analysant les raisons qui ont favorisé ou pénalisé l'AN par l'examen de sites français (le but étant de retenir au moins un cas où les processus d'AN semblent avoir lieu, et un autre où les conditions du milieu ne sont pas favorables à la dégradation des polluants) : collecte et analyse des documents existants.

Les sites qui seront identifiés devront pouvoir répondre aux deux critères listés ci-après, à savoir :

1. Les sites doivent posséder des données analytiques suffisantes (en qualité et en quantité) sur :
 - L'historique des pollutions ;
 - Le dispositif de suivi des eaux souterraines et en particulier sur l'évolution du panache de pollution dans le temps et l'espace ;
 - Les conditions du milieu naturel : contexte géologique, hydrodynamisme de la nappe concernée,...

2. Il faut s'assurer que, même si l'AN n'est pas retenue comme moyen de gestion du site, les conditions naturelles auraient pu être favorables à la dégradation potentielle des polluants.

3.2. LISTING DES EXEMPLES CONNUS

Certains sites sont connus et/ou identifiés par l'administration française comme avoir pris en compte les phénomènes d'atténuation naturelle dans la gestion de leur contamination. Ces sites pourraient servir comme cas d'étude où l'existence de processus d'atténuation naturelle est démontrée ou fortement probable, il s'agit de :

- SERMAISE dans l'Essonne (91) ;
- THEMEROIL (Châlons) ;
- DNA PCE (Poissy) ;
- Un site industriel précédemment étudié par le CNRSSP⁵.

En ce qui concerne le choix du site où l'atténuation naturelle n'est pas efficace, les deux exemples suivants sont identifiés :

- L'accident routier à BENFELD (67) ;
- L'étude pilote sur le site SOLVAY de TAVAUX (39) : au cours de l'évaluation détaillée des risques (EDR) une prise en compte des processus d'atténuation naturelle a été considérée.

3.3. RECHERCHE PRELIMINAIRE DANS L'OUTIL BASOL

Pour répondre en partie au premier point, un tri préliminaire a été réalisé dans un premier temps grâce à l'outil BASOL, la base de données des sols et des sites pollués appelant une action des pouvoirs publics (<http://basol.environnement.gouv.fr/>) : deux types de recherche sur l'ensemble des sites de BASOL (version WEB du 28 septembre 2004 qui inventorie 3805 sites) ont été effectués selon les différents critères ci-après :

Recherche n°1

- Critère BASOL « Polluants » = « Hydrocarbures »

Le résultat de la requête est **1463 sites**

- Ajout du critère BASOL « Types de pollution » = « Nappe polluée »

⁵ CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES SITES ET SOLS POLLUES - CNRSSP

Le résultat de la requête est **677 sites**

- Ajout du critère BASOL « Impact » = « Teneurs anormales dans les eaux souterraines »

Le résultat de la requête est **583 sites**

- Ajout du critère BASOL « Surveillance » = « Surveillance des eaux souterraines »

Le résultat de la requête est **525 sites**

Recherche n°2

- Critère BASOL « Polluants » = « Solvants halogénés »

Le résultat de la requête est **492 sites**

- Ajout du critère BASOL « Types de pollution » = « Nappe polluée »

Le résultat de la requête est **320 sites**

- Ajout du critère BASOL « Impact » = « Teneurs anormales dans les eaux souterraines »

Le résultat de la requête est **298 sites**

- Ajout du critère BASOL « Surveillance » = « Surveillance des eaux souterraines »

Le résultat de la requête est **269 sites**

Affinage des deux recherches

Sachant que les inspecteurs des DRIRE (Directions Régionales de l'industrie, de la Recherche et de l'Environnement) renseignent principalement la partie « Description du site » et/ou « Risques et nuisances », une requête textuelle sur les mots « biodégradation » et « atténuation » a été menée pour les deux recherches.

11 sites sortent pour la première recherche (celle sur les hydrocarbures), il s'agit de :

- Raffinerie du MIDI (21.0021),
- Ets Marsadis (21.0008),
- Dépôt SHELL (10.0007),
- Jacob Delafon (51.0037),
- Ovako la Foulerie (08.0012),

- Vinco (76.0063),
- Shell (75.0006),
- Société chimique de Gerla (13.0012),
- Thevenin et Ducrot (01.0035),
- Sextant avionique (26.0030),
- Cokes de Drocourt (62.0067)

Un site « sort » pour la seconde recherche (celle pour les solvants chlorés), il s'agit du site LOMONT (51.0037) déjà existant dans la liste précédente.

3.4. ENQUETE MENEES AUPRES DES DRIRE

Le MEDD a lancé une enquête par courriel auprès de chacune des DRIRE de façon à identifier des sites ayant considéré l'atténuation naturelle dans la gestion de leur contamination. Les objectifs et critères de sélection décrits précédemment leur ont été communiqués pour faciliter la recherche.

D'une façon générale, peu de sites en FRANCE considère à l'heure actuelle l'atténuation naturelle comme moyen de dépollution pour diverses raisons, que ce soit par manque d'information sur le sujet ou par la présence d'une forte pression foncière qui demande des procédés de dépollution plus rapides. L'enquête du MEDD a néanmoins permis l'identification d'un des deux sites confidentiels retenus pour le cas d'étude où la présence de processus d'atténuation naturelle a été démontrée.

3.5. CHOIX RETENUS

A l'issue de la recherche, trois sites ont été identifiés pour analyse sur la base des critères de sélection présentés précédemment et suite à une enquête préliminaire sur la disponibilité des données. Pour le cas d'étude où l'atténuation naturelle s'avère inefficace, l'accident routier de BENFELD en Alsace (Site BASOL n°67.56) a été retenu. En ce qui concerne les cas d'étude où des processus d'atténuation naturelle ont été démontrés, il s'agit de deux sites confidentiels : (1) un site identifié à l'issue de l'enquête menée par le MEDD auprès des DRIRE, et (2) le site industriel qui avait été étudié par le CRRSSP (Centre National de la Recherche des Sites et Sols Pollués).

4. Analyse du cas d'étude où l'AN apparaît comme être inefficace

4.1. INTRODUCTION

Les travaux décrits ci-après, réalisés dans le cadre d'un programme de recherche du BRGM, avaient pour objet d'apprécier la possibilité d'atténuation naturelle des solvants chlorés, et en particulier du tétrachlorure de carbone (CCl_4) sur le site de BENFELD (67). Ce travail faisait suite à une étude préliminaire (Note BRGM/EPI/ENV/2003/611) qui avait pour objet de :

- rechercher sur Internet les informations générales relatives à ce cas d'étude,
- rechercher les publications relatives à l'atténuation naturelle du CCl_4 ,
- exploiter les fichiers de mesure des teneurs en solvants chlorés dans l'eau de nappe à proximité du site fournis à ce jour par le Service Géologique Régional d'Alsace (SGR/ALS).

L'étude préliminaire a montré que le CCl_4 est un polluant pouvant faire l'objet d'un processus d'atténuation naturelle, à condition que des conditions biogéochimiques favorables soient présentes. La bibliographie fait apparaître que l'atténuation naturelle du CCl_4 nécessite des conditions réductrices, et que des bactéries peuvent être mises en jeu en particulier en formant des nano particules minérales réactives aidant à la déchlorination du solvant.

Dans le cas du site de BENFELD, la source de pollution est encore présente actuellement. Ceci mène, à des concentrations en CCl_4 comprises entre 1000 et 5000 $\mu\text{g/L}$ à l'aval immédiat de la source, qui ne permettent pas une évaluation du processus d'atténuation naturelle. On peut toutefois noter que les concentrations en polluants décroissent rapidement depuis l'aval immédiat de la source, zone où les conditions réductrices nécessaires à l'atténuation naturelle ont le plus de chances d'être rencontrées. De manière schématique, les concentrations varient de teneurs de quelques mg/L à proximité de la source vers des teneurs autour de 0.5 mg/L pendant 2 km puis des teneurs comprises entre 1 et 30 $\mu\text{g/L}$ pour le reste du panache long au total de 10 km environ.

La présentation de ce cas d'étude vise à montrer que des outils, mis à disposition gratuitement sur Internet, permettent d'apprécier rapidement le potentiel d'atténuation naturelle d'un site et d'éviter ainsi la mise en œuvre d'études longues et coûteuses. Dans ce sens, les essais de modélisation de l'atténuation naturelle du CCl_4 sur le site de BENFELD, à l'aide du logiciel BIOCHLOR (développé par l'US-EPA et téléchargeable à l'adresse : <http://www.epa.gov/ada/csmos/models.html>), sont présentés tout particulièrement.

4.2. DONNEES HISTORIQUES

L'accident de camion-citerne a eu lieu à Benfeld le 11 décembre 1970 vers 23 h, par fort brouillard, dans un virage à droite de la Nationale 83 qui traversait le village à l'époque. Le camion s'est couché sur la chaussée et a fini par s'arrêter au niveau d'une maison dont il a défoncé la clôture du jardin. Le camion qui était chargé de 20,5 tonnes de tétrachlorure de carbone à destination de l'Allemagne, répartis dans un compartiment avant et un compartiment arrière, a laissé échapper environ 4m³ de produit par son panneau arrière. Le produit s'est répandu dans les jardins. La préoccupation principale des autorités a été la sécurité immédiate des populations en raison de la toxicité du produit.

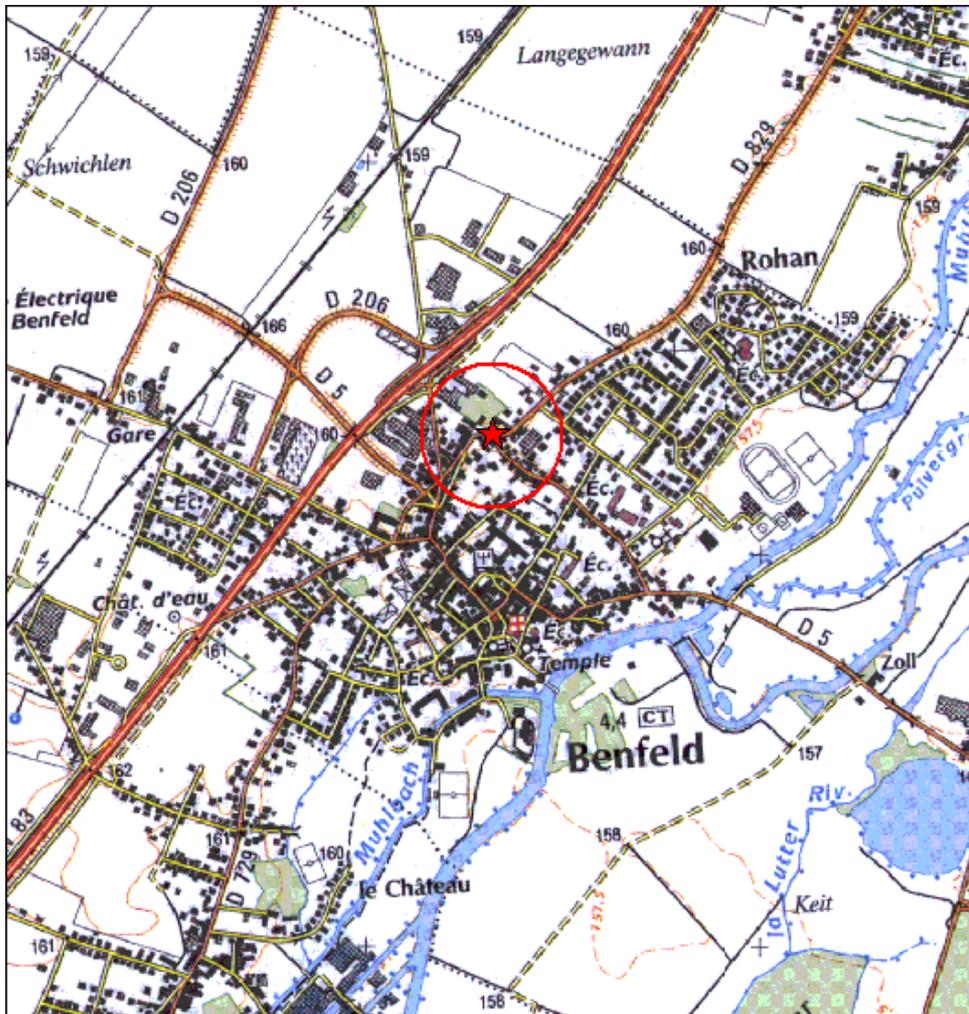


Figure 1 : Localisation du lieu de l'accident à BENFELD (SGR Alsace)

La pollution de BENFELD est « historique » car ancienne. Elle forme un panache large d'un kilomètre s'étirant sur une douzaine de kilomètres entre BENFELD et NORDHOUSE en passant par ERSTEIN, où les premières traces de tétrachlorure de carbone sont découvertes en 1991 dans le forage AEP NEGERDORF (OBERFELD). A partir de 1992, les observations font apparaître une forte diminution des concentrations en aval hydraulique immédiat de la source (cf. figures ci-après).

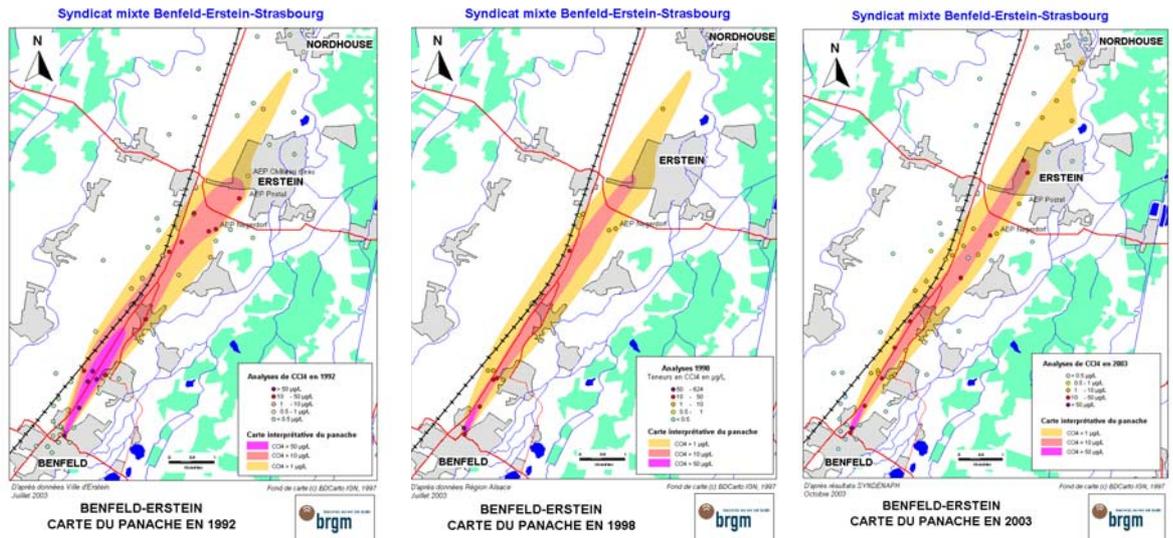


Figure 2 : Evolution du panache sur le site de BENFELD entre 1992 et 2003 (SGR Alsace)

De façon à atteindre l'objectif visé, qui est de déterminer si les diminutions de concentration observées sont dues à des phénomènes d'atténuation naturelle ou à un épuisement de la source de pollution, une simulation de l'évolution du panache entre 1970 et 1992 a été entreprise. L'atténuation naturelle du CCl_4 est suspectée sur le site en raison de la détection d'un métabolite de dégradation : le chloroforme.

4.3. PRESENTATION DU LOGICIEL UTILISE (BIOCHLOR)

Cette partie propose une présentation synthétique de l'utilisation du logiciel BIOCHLOR qui a été utilisé pour simuler l'évolution du panache entre 1970 et 1992. Le logiciel BIOCHLOR permet i) le calcul du score d'atténuation naturelle du site, selon le protocole de l'US-EPA et ii) la simulation de l'évolution d'un panache.

4.3.1. Calcul du score d'atténuation naturelle à l'aide de BIOCHLOR

Le logiciel BIOCHLOR permet de calculer rapidement, à l'aide d'une feuille Excel, un score d'atténuation naturelle basé sur le protocole de l'US EPA (cf. l'annexe 1 du rapport intermédiaire d'avril 2005 : BRGM/RP-53739-FR). Cette étape consiste à déterminer si les conditions géochimiques du site sont favorables à l'existence de

phénomènes de biodégradation naturelle. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser les paramètres mesurés en différents points de l'aquifère : il est conseillé de collecter au moins 6 échantillons provenant de forages représentatifs du système considéré (cf. figure ci-dessous). Pour l'étude, le logiciel a uniquement été renseigné avec les données provenant du site et de ses environs.

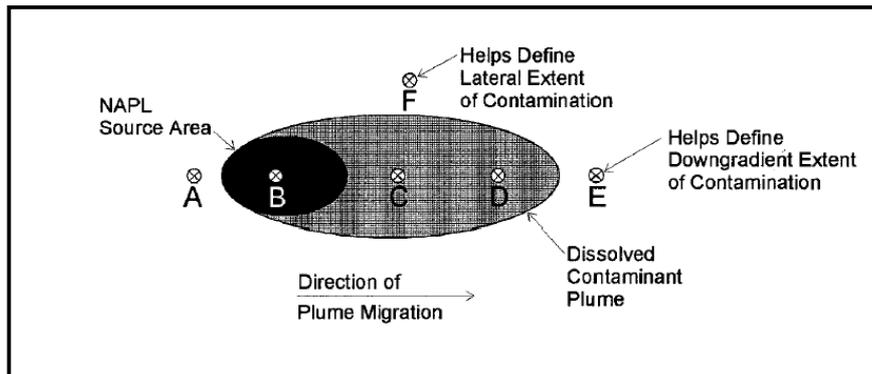


Figure 3 : Exemple de localisation des points de collecte des données géochimiques (US EPA)

Les paramètres à analyser pour chaque échantillon sont indiqués dans le tableau suivant.

Paramètre	Valeur	Interprétation	Points attribués
Dioxygène dissous ^a	< 0,5 mg/L	Toléré ; supprime la déchlorination réductive pour des concentrations plus fortes	+ 3
	> 5 mg/L	Le chlorure de vinyle peut être oxydé de façon aérobique mais la déchlorination réductive n'a pas lieu	- 3
Ions nitrate ^a	< 1 mg/L	A plus hautes concentrations, pourrait entrer en compétition avec des processus réducteurs	+ 2
Ions fer II ^a	> 1 mg/L	Processus réducteurs possibles	+ 3
Ions sulphates ^a	< 20 mg/L	A plus hautes concentrations, pourrait entrer en compétition avec des processus réducteurs	+ 2
Ions sulfures ^a	> 1 mg/L	Processus réducteurs possibles	+3

Paramètre	Valeur	Interprétation	Points attribués
Méthane ^a	> 0,5 mg/L	Métabolite ultime des processus réducteurs ; le chlorure de vinyle s'accumule	+ 3
Potentiel d'oxydoréduction ^a	< 50 mV	Processus réducteurs possibles	+ 1
	< - 100 mV		+ 2
pH ^a	5 < pH < 9	Intervalle de pH toléré pour les processus réducteurs	0
TOC	> 20 mg/L	Source de carbone et d'énergie ; favorise la déchlorination réductive ; peut être naturel ou anthropique	+ 2
Température ^a	> 20 °C	A une température supérieure à 20°C, les processus biochimiques sont accélérés	+ 1
Dioxyde de carbone	> 2 × bruit de fond	Métabolite ultime de processus oxydants	+ 1
Alcalinité	> 2 × bruit de fond	Provient de l'interaction entre CO ₂ et les minéraux de l'aquifère	+ 1
Ions chlorure ^a	> 2 × bruit de fond	Métabolite des produits chlorés ; permet de comparer les ions chlorure entre le panache et le bruit de fond	+ 2
Hydrogène	> 1 nM	Processus réducteurs possibles ; le chlorure de vinyle peut s'accumuler	+ 3
	< 1 nM	Le chlorure de vinyle s'oxyde	0
Acides gras volatils	> 0,1 mg/L	Intermédiaires résultant de la biodégradation des composés aromatiques ; source de carbone et d'énergie	+ 2
BTEX ^a	> 0,1 mg/L	Source de carbone et d'énergie; favorise la déchlorination	+ 2
Tétrachloroéthylène ^a		Produit à l'origine de la pollution	
Trichloroéthylène ^a		Produit à l'origine de la pollution ou métabolite du tétrachloroéthylène	+ 2 ^b
Dichloroéthylène ^a		Produit à l'origine de la pollution ou métabolite du trichloroéthylène (forte probabilité si le taux de cis-1,2-dichloroéthylène est supérieur à 80 %)	+ 2 ^b

Paramètre	Valeur	Interprétation	Points attribués
Chlorure de vinyle ^a		Produit à l'origine de la pollution ou métabolite du dichloroéthylène	+ 2 ^b
1,1,1-trichloroéthane _a		Produit à l'origine de la pollution	
Dichloroéthane		Métabolite du trichloroéthane en conditions réductrices	+ 2 ^b
Chloroéthane ^a		Métabolite du chlorure de vinyle en conditions réductrices	+ 2 ^b
Éthylène / Ethane	> 0,01 mg/L	Métabolite du chlorure de vinyle / éthylène	+ 2
	> 0,1 mg/L		+ 3
Tétrachlorure de carbone		Produit à l'origine de la pollution	
Chloroforme		Métabolite du tétrachlorure de carbone	+ 2 ^b
Dichlorométhane		Métabolite du chloroforme	+ 2 ^b

^a : requiert une analyse ; ^b : points attribués uniquement si le composé est un métabolite de dégradation

Tableau 1 : Liste des paramètres géochimiques à analyser et notes affectées pour le score de biodégradation naturelle (US EPA)

A partir de ce tableau et des valeurs mesurées dans la zone de plus hautes concentrations, il est possible de calculer un score de biodégradation naturelle. Le score obtenu par addition des points permet de quantifier en première approche l'existence potentielle de phénomènes de remédiation intrinsèque (cf. tableau ci-dessous).

Score obtenu	Interprétation
0 à 5	Faible présomption de biodégradation (déchloration réductive)
6 à 14	Présomption limitée de biodégradation (déchloration réductive)
15 à 20	Présomption suffisante de biodégradation (déchloration réductive)
> 20	Forte présomption de biodégradation (déchloration réductive)

Tableau 2 : Tableau d'interprétation du score de biodégradation naturelle (d'après US EPA).

Pour l'US EPA, si le score est supérieur à 15, le potentiel de biodégradation naturelle est suffisant et l'étude se poursuit par les étapes suivantes du protocole. Si le score est inférieur à 15 et les données disponibles suffisantes, le potentiel de biodégradation est trop faible et une technique de remédiation non intrinsèque est recherchée.

4.3.2. Simulation de l'évolution d'un panache à l'aide de BIOCHLOR

Les données d'entrée du logiciel BIOCHLOR s'organisent en sept parties :

1- ADVECTION

Cette partie concerne les données hydrogéologiques : la perméabilité k , le gradient hydraulique i , la porosité effective n . Ces paramètres permettent de calculer la vitesse d'écoulement V_s de la nappe.

2- DISPERSION

Les coefficients de dispersion α_x , α_y et α_z servent à quantifier la dispersion des polluants dans les 3 directions de l'espace.

3- ADSORPTION

L'objectif de cette partie est de déterminer le coefficient de retard R provoqué par les phénomènes d'adsorption. Pour cela, les données d'entrée sont la fraction de carbone organique du sol (f_{oc}) et les coefficients de partage carbone organique/eau (K_{OC}).

4- BIOTRANSFORMATION

Les temps de demi-vie $T_{1/2}$ caractérisent la vitesse de dégradation de chaque espèce. Ceux-ci ne sont pas constants mais dépendent fortement des conditions du milieu. Deux zones avec des caractéristiques de dégradation différentes peuvent être distinguées dans BIOCHLOR, pour permettre de gérer les sites pour lesquels la dégradation s'opère uniquement sur une partie de la zone modélisée.

5- GENERAL

Les caractéristiques spatio-temporelles de la simulation sont précisées : le temps de simulation, la longueur et la largeur de la zone à modéliser. L'extension des deux zones définies dans le paragraphe précédent est à indiquer ici.

6- CARACTERISTIQUES DE LA SOURCE

L'épaisseur et la largeur de la source dans la zone saturée sont des données à entrer dans cette partie, ainsi que les teneurs en solvants chlorés au sein de la source de pollution.

Deux types d'options peuvent être envisagées concernant le comportement de la source : une source présentant une concentration d'émission constante ou décroissante dans le temps.

Pour une source de contamination constante, deux zones distinctes peuvent être considérées en terme de dégradation, alors que dans le cas d'une source de contamination décroissante une seule zone est prise en compte.

7- DONNEES DE TERRAIN POUR COMPARAISON

Les analyses des teneurs en polluants réalisées sur le terrain permettent une comparaison aux données obtenues par simulation.

4.4. APPLICATION AU SITE DE BENFELD

Les données historiques montrent de manière irréfutable, que l'atténuation naturelle est inefficace sur le site de Benfeld. En effet, une pollution ponctuelle relativement limitée en quantité (4 m³ de CCl₄) conduit au bout de 30 ans à la formation d'un panache de plus de 10 km. Cette observation peut être suffisante pour ne pas étudier plus loin l'atténuation naturelle sur ce site. Toutefois, l'étude a été poursuivie dans le but de i) vérifier que l'utilisation du logiciel BIOCHLOR mène aux mêmes conclusions, et ii) voir si les forts abattements de concentration observés de 1992 à 2003, à proximité de la source peuvent être dues à l'épuisement de la source de pollution.

Dans cet objectif, nous avons simulé l'évolution du panache entre 1970, date de l'accident à l'origine de la pollution et 1992, date à partir de laquelle on observe une diminution significative des concentrations à l'aval immédiat de la source.

4.4.1. Calcul du score d'atténuation naturelle

La feuille de calcul permettant le calcul du score d'atténuation naturelle, à l'aide de BIOCHLOR est présentée sur la figure qui suit. Les valeurs notées en rouge et regroupées dans la première colonne ont été fournies par le Service Géologique d'Alsace et ont été mesurées à proximité du site. Le score obtenu est de -1 ce qui confirme que les conditions biogéochimiques du site ne sont pas favorables à l'atténuation naturelle du CCl₄.

Ce résultat doit toutefois être modulé pour plusieurs raisons :

1. les données permettant de renseigner toutes les cases de la feuille de calcul ne sont pas toutes disponibles. Cependant la totalité des paramètres mesurés sont défavorables à la présomption d'atténuation naturelle. Il est par conséquent raisonnable de penser que l'atténuation naturelle est faible sur le site considéré. Le seul indice positif est la détection de chloroforme, produit de dégradation du CCl₄.
2. les données utilisées pour établir le score du site de BENFELD n'ont pas été mesurées dans la zone la plus polluée, comme cela est préconisé par l'US-EPA, mais sont des teneurs mesurées dans la nappe, à proximité de BENFELD. Ceci revient à dire qu'à l'éloignement de la source de pollution, les conditions requises pour l'atténuation naturelle du CCl₄ ne sont pas rencontrées. Il serait toutefois important, pour juger de la possibilité d'atténuation naturelle sur le site, de mesurer les paramètres requis au droit de la zone la plus polluée.

Natural Attenuation Screening Protocol		Interpretation	Score	TO INPUT	
The following is taken from the USEPA protocol (USEPA, 1998). The results of this scoring process have no regulatory significance.		Inadequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	0 to 5	Score: -1 Scroll to End of Table	
		Limited evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	6 to 14		
		Adequate evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	15 to 20		
		Strong evidence for anaerobic biodegradation* of chlorinated organics	>20		
Analysis	Concentration in Most Contam. Zone	Interpretation	Yes	No	Points Awarded
Oxygen*	<0.5 mg/L	Tolerated, suppresses the reductive pathway at higher concentrations	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
7 mg/L	> 5mg/L	Not tolerated; however, VC may be oxidized aerobically	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	-3
Nitrate*	<1 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
15 mg/L	>1 mg/L	Reductive pathway possible; VC may be oxidized under Fe(II)-reducing conditions	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
Iron II*	<20 mg/L	At higher concentrations may compete with reductive pathway	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
Fe < 0,28 mg/L	>1 mg/L	Reductive pathway possible	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Sulfate*	>0.5 mg/L	Ultimate reductive daughter product, VC Accumulates	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
60 mg/L	>0.5 mg/L	Ultimate reductive daughter product, VC Accumulates	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Sulfide*	<50 millivolts (mV)	Reductive pathway possible	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Methane*	<-100mV	Reductive pathway likely	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
Oxidation Reduction Potential* (ORP)	5 < pH < 9	Optimal range for reductive pathway	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	0
pH*	>20 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination, can be natural or anthropogenic	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
7,4-7,6	>20 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination, can be natural or anthropogenic	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
TOC	>20°C	At T >20°C biochemical process is accelerated	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
0,9 mg/L	>20°C	At T >20°C biochemical process is accelerated	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	0
Temperature*	>2x background	Ultimate oxidative daughter product	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Carbon Dioxide	>2x background	Results from interaction of carbon dioxide with aquifer minerals	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Alkalinity	>2x background	Daughter product of organic chlorine	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Chloride*	>1 nM	Reductive pathway possible, VC may accumulate	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Hydrogen	>0.1 mg/L	Intermediates resulting from biodegradation of aromatic compounds; carbon and energy source	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Volatile Fatty Acids	>0.1 mg/L	Carbon and energy source; drives dechlorination	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
BTEX*		Material released	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
PCE*		Daughter product of PCE ^{a/}	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
TCE*		Daughter product of TCE. If cis is greater than 80% of total DCE it is likely a daughter product of TCE ^{a/} ; 1,1-DCE can be a chem. reaction product of TCA.	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
DCE*		Daughter product of DCE ^{a/}	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
VC*		Material released	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
1,1,1-Trichloroethane*		Daughter product of TCA under reducing conditions	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
DCA		Material released	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	0
Carbon Tetrachloride		Daughter product of DCA or VC under reducing conditions	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Chloroethane*	>0.01 mg/L	Daughter product of VC/ethene	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Ethene/Ethane	>0.1 mg/L	Daughter product of VC/ethene	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	
Chloroform		Daughter product of Carbon Tetrachloride	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	2
Dichloromethane		Daughter product of Chloroform	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	

* required analysis.
 a/ Points awarded only if it can be shown that the compound is a daughter product (i.e., not a constituent of the source NAPL).

End of Form

Tableau 3 : Screening de l'atténuation naturelle du site de BENFELD

4.4.2. Paramétrisation du modèle

La modélisation de l'évolution du panache entre 1970 et 1992 a pour objectif d'évaluer si les forts abattements en concentration observées à partir de 1992 à proximité de la source, peuvent être dus à un épuisement de la source (i.e. si les quantités de CCl_4 solubilisées en 32 ans sont dans l'ordre de grandeur des 4 m^3 de solvant non récupérés en 1970).

La modélisation de l'évolution du panache de pollution pour le site de BENFELD nécessite de faire plusieurs hypothèses.

Vitesse de propagation de la pollution

En premier lieu, il faut estimer la vitesse de la nappe. Pour cela, des données hydrogéologiques issues de rapports du SGR Alsace (Sauter et al., 1992) ont été utilisées. Sous un recouvrement quasi systématique de loess et d'argile limoneuse peu épaisse (0,5 à 3 mètres), le sous-sol est formé par les alluvions calcaro-siliceuses d'origine rhénane. Ces alluvions épaisses en moyenne de 90 mètres au sein desquelles on peut rencontrer des intercalations de sable ou d'argile sableuse, reposent sur des sédiments argilo-sableux peu perméables d'âge pliocène, et sont le siège de la nappe phréatique rhénane. Le substratum est composé de marnes oligocènes situées à environ 150 mètres de profondeur.

La nappe phréatique rhénane est l'une des plus importantes réserves en eau souterraine d'Europe. La quantité d'eau stockée, pour sa seule partie alsacienne, est estimée à environ 35 milliards de m^3 . Elle s'écoule vers le Nord – Nord-Est avec un gradient de l'ordre de 0,1%, une vitesse moyenne de 1 à 2 mètres par jour et d'une transmissivité d'environ $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$. Les terrains de recouvrement ont des perméabilités de 10^{-5} à 10^{-7} m/s . Leur faible épaisseur explique la forte vulnérabilité de la nappe aux pollutions. La perméabilité de la nappe au niveau de BENFELD est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} m/s . Ainsi, les données retenues pour la modélisation sont :

- Gradient hydraulique : $i = 10^{-3} \text{ m/m}$ (0,1%)
- Perméabilité (K) : variable entre 10^{-3} et 10^{-2} m/s
- Porosité hydrodynamique (estimée) : $n = 0,15$.

Ceci permet le calcul des vitesses de pores V_e (**HYP 1**) :

Hypothèse basse ($K = 10^{-3} \text{ m/s}$) $V_e = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} = 0,57 \text{ m/j} = 210 \text{ m/an}$

Hypothèse haute ($K = 10^{-2} \text{ m/s}$) $V_e = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} = 5,7 \text{ m/j} = 2100 \text{ m/an}$

Les observations de terrain permettent également d'estimer la vitesse :

HYP2 : 1^{ère} détection de polluants au forage de Negerdorf à 5,5 km de la source en 1991 après 21 ans de progression :

Ceci conduit à une vitesse apparente en tête de panache de 260 m/an.

Compte tenu de la dispersion (**HYP3** : hypothèse $\alpha_L = 25\text{m}$, selon Xu & Eckstein), la position en tête ($C/Co = 1\%$ source) ramenée à la position du front médian donne une vitesse de pores V_e de 205 m/an, ce qui est en accord avec l'hypothèse basse présentée précédemment.

HYP4 : en 1992, après 22 ans, les forages les plus éloignés sans détection « mentionnée » de pollution sont à 10 km.

Ceci correspond à une vitesse apparente en tête de panache de 455 m/an.

Compte tenu de la dispersion (hypothèse : $\alpha_L = 25\text{m}$, selon Xu & Eckstein), ceci correspond à une vitesse médiane de $\sim 380\text{ m/an}$ qui correspond à une hypothèse maximale compte tenu des informations disponibles. Cette valeur est comprise dans la fourchette définie lors de l'HYP1 et correspond, pour $n = 0,15$ et $i = 0,1\%$ à $K = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$.

Pour les essais de modélisation, la vitesse retenue est de 380 m/an, soit 1246 *ft/year*.

Adsorption

En raison de la faible aptitude du CCl_4 à s'adsorber et de la faible teneur en carbone organique du milieu, l'adsorption sera négligée dans les simulations. Le coefficient de retard retenu est de 1.

Géométrie de la source de pollution

L'épaisseur de l'aquifère est supérieure à 70 m. Cependant, les observations de terrain de 1996 (données fournies par le SGR Alsace) montrent qu'au droit de la source il n'y a pas de CCl_4 au delà de 20-22m de profondeur. Ceci est en accord avec les travaux d'Ackerer et al (1998) qui ont indiqué une imprégnation sur 25 m. L'hypothèse retenue (**HYP5**) : imprégnation des 20 premiers mètres de la zone saturée.

L'analyse des documents relatifs à ce cas de pollution mentionne qu'environ 4 m^3 de CCl_4 n'a pas été récupéré. Ceci correspond à une masse de polluant de 6 400 kg, en accord avec les travaux d'Ackerer et al. (1998). Ces mêmes auteurs ont estimé le volume d'aquifère imprégné par le CCl_4 compris entre 230 et $1\,300\text{ m}^3$. En faisant l'hypothèse (**HYP6**) que le corps d'imprégnation a la forme d'un cône, cela conduit à un cône de 20 m de haut et de rayon à la base compris entre 3.3 et 8 m. Pour la modélisation, un cône de 20 m de haut, avec un rayon de 8 m a été retenu.

Concentration d'émission des polluants & bilan massique théorique

Compte tenu des hypothèses précédentes (section de la source $A = 8 \times 20 = 160\text{ m}^2$; perméabilité $K = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ m/s}$ et $i = 1 \cdot 10^{-3}$, il est possible de calculer la quantité d'eau (Q) qui traverse la source de pollution par unité de temps : $Q = K i A$, soit $24,9\text{ m}^3/\text{jour}$.

Si la source émet à une concentration égale à la limite de solubilité du CCl_4 (**HYP7**), soit 800 mg/L (800 g/m³) alors, le flux de polluant sera $J = 19,9 \text{ kg/j}$. Dans ce cas, la totalité de la pollution serait éliminée en 320 jours ce qui est très peu probable.

En faisant l'hypothèse (**HYP8**) que la source émet à une concentration égale au maximum de concentration observé sur le terrain, i.e. 20 mg/L, le flux de polluant est de $J = 500 \text{ g/j}$; dans ce cas, la source sera épuisée en 35 ans, ce qui est dans l'ordre de grandeur du temps passé entre 1970 et 1992

En faisant l'hypothèse (**HYP9**) que la source est tarie à partir de 1992 (date au delà de laquelle, les concentrations diminuent en aval immédiat de la source), alors, le flux est de : $J = 0,79 \text{ kg/j}$ et la source émet à une concentration de 31 mg/L, soit 25% de la solubilité (Nota : en réalité, le flux massique est plus important que celui calculé, lequel ne fait intervenir que la convection, sans prise en compte de la dispersion qui entraînera un flux massique supplémentaire). Il est par conséquent probable que la concentration de la source soit inférieure à 25% de la solubilité pour éliminer la masse de polluants initiale en 22 ans.

L'hypothèse retenue pour la concentration d'émission de la source est 20 mg/L, la plus forte concentration rencontrée sur le terrain au cours des diverses campagnes de mesure.

Concentration dans les eaux souterrains en aval hydraulique

Les données utilisées pour comparaison avec la modélisation sont celles de 1992, date de fin des simulations.

En aval hydraulique, en 1992, soit 22 ans après la mise en place d'une concentration source, on observe :

A proximité de la source : absence de données. Les seules valeurs disponibles sont plus récentes (1995-2003) et concernent le CCl_4 sur le forage SOCOMEC⁶. Hormis un pic à 20 mg/l en 1995, les données suivantes sont de l'ordre de 1 à 6 mg/l.

En aval immédiat de la source : peu de données, contradictoires :

- Les travaux d'Ackerer et al. (1998) mentionnent des concentrations en CCl_4 variables entre 2,5 et 6 mg/l (en passant par 0,5mg/l) entre 1997 et 2000.
- Une note de la DIREN relative à un essai de pompage (1996) sur le piézomètre profond de BENFELD indique des concentrations en CCl_4 variables entre 10 et 600µg/l sur les 20 premiers mètres de la nappe (non détecté au delà). Données non confirmées sur le même ouvrage lors de campagnes suivantes (CCl_4 non détecté)

En aval hydraulique :

⁶ Un piézomètre de 15 m de profondeur (noté Pz 143) a été implanté à 120 m au Nord (en aval hydraulique) de la source par la société SOCOMEC en 1995 suite à un déversement accidentel de gazole.

Sur une distance de 2km environ, les données de 1992 compilées indiquent des concentrations en CCl_4 proches de 0,5 mg/l. Au delà, et à partir de 3km en aval hydraulique de la source, les données de 1992 compilées indiquent des concentrations en CCl_4 variables entre 1 et 35 $\mu\text{g/l}$ (hors forages AEP).

Pour les forages AEP localisés entre 5,5 et 7 km en aval hydraulique de la source, sur l'année 1992, les concentrations en CCl_4 varient entre 5 et 80 $\mu\text{g/l}$.

Les données de terrain utilisées pour comparaison dans BIOCHLOR sont regroupées dans le tableau qui suit.

Proximité Source	Aval Immédiat Source	Aval < 2km	3km – 7km	AEP 5,5 – 7 km
20 mg/l max (1995) 1 - 6 mg/l (>1995)	2,5 – 6 mg/l (1997-2000) 0.01 – 0,6 mg/l (1996)	~ 0,5 mg/l (1992)	0,001- 0,035 mg/l	0,005- 0,080 mg/l

Tableau 4 : Données de terrain du site de BENFELD utilisées dans les simulations

4.5. SIMULATIONS

Le résultat des simulations effectuées avec BIOCHLOR sur le site de BENFELD est présenté ci-après. Plusieurs scénarios ont été testés.

4.5.1. Scénario n°1 : Le CCl_4 agit comme un traceur parfait, sans adsorption ni biodégradation.

Il s'agit de voir si, compte tenu des hypothèses, la masse de CCl_4 théorique dissoute dans l'aquifère est en accord avec la quantité de CCl_4 non récupérée après l'accident, et par conséquent si l'hypothèse d'épuisement de la source est plausible. Les paramètres d'entrée sont les suivants :

- Seepage velocity : 380 m/an (1246 ft/y) – HYP1 et HYP4
- Alpha x : 25 m (82 ft) – HYP3 * Xu & Eckstein pour panache de 10 km – $\alpha = f$ (distance)
- Alpha y/x : 1/3 – recommandation US EPA
- Alpha z/x : 1/100 – constat de faible dispersion verticale
- Source C° : 20 mg/l en CCl_4 (rien pour autres composés)
- Source thickness : 25 m (82 ft) – HYP5

- Source Width : 8 m (26 ft) – HYP 6 / diamètre du cône à mi hauteur (pour une surface totale simulée = surface section de cône)
- Simulation time : 21 ou 22 ans (selon le délai de mise en place de la source 1970/1971 à 1992)
- Modeled Area Width : 915 m (3000 ft) – largeur max du panache constatée
- Modeled Area Length : 10660m (35000 ft) – au delà de sa progression théorique en 1992
- Pas de dégradation active du CCl_4

La figure ci-dessous présente les résultats de la simulation et montre un accord acceptable entre les résultats de la simulation et les données mesurées sur le terrain. Il faut noter que l'échelle logarithmique donne l'impression que le modèle est en accord avec les points expérimentaux, alors qu'il y a pour certains points de la figure, plusieurs ordres de grandeur d'écart entre les valeurs expérimentales et les résultats de la simulation. Toutefois, il est possible de restituer dans les grandes lignes, l'évolution du panache entre 1970 et 1992, en particulier le fort abattement des concentrations en aval hydraulique de la source, sans prendre en compte la biodégradation du CCl_4 .

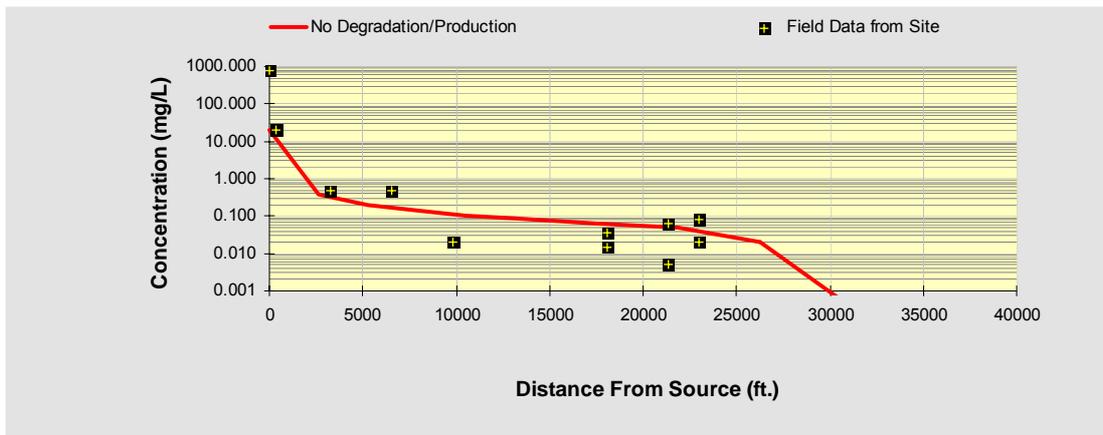


Figure 4 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – cas du traceur parfait

Avec les mêmes données d'entrée, la masse de CCl_4 dissous dans l'aquifère calculée par BIOCHLOR est de 3 500 kg +/- 1 000 kg pour une source estimée à 6 400 kg, ce qui indique que la source n'est pas tarie en 1992. Ce dernier résultat peut être modifié en considérant une largeur de source de 16 m (au lieu de 8 m dans le test précédent). La figure suivante présente les résultats de la simulation et montre également un accord acceptable entre les résultats de la simulation et les données mesurées sur le terrain.

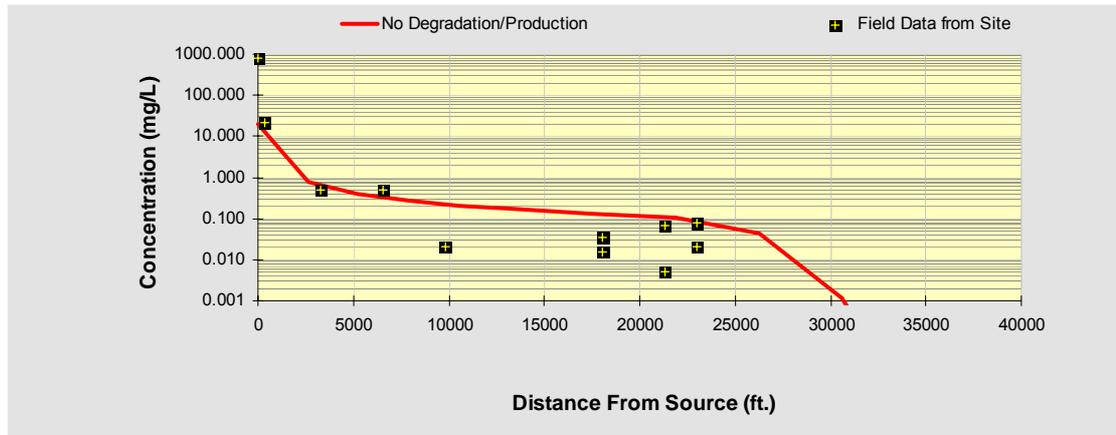


Figure 5 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – cas du traceur parfait - largeur de source 16 m.

Le bilan de masse obtenu dans ce cas de figure indique 6586 kg de CCl_4 dissous dans l'aquifère ce qui est comparable à la quantité de CCl_4 non récupérée. En revanche, dans ce cas de figure, la simulation surestime un peu plus que précédemment les teneurs en CCl_4 à l'aval hydraulique de la source.

4.5.2. Scénario n°2 : Transport du CCl_4 avec atténuation naturelle

Les paramètres retenus dans ce test sont :

- Une zone de dégradation active de 2 km à l'aval de la source. Cette zone est relativement homogène avec une concentration autour de 0.5 mg/L. Au delà de 2 km les concentrations chutent à 0,001-0,035 mg/L et les conditions géochimiques sont peu favorables à l'atténuation naturelle (cf. § précédent).
- Un temps de demi-vie du CCl_4 de 5 ans (les temps de demi-vie du CCl_4 en conditions peu favorables compilés dans la littérature varient entre 1 et 40 ans).

Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure qui suit.

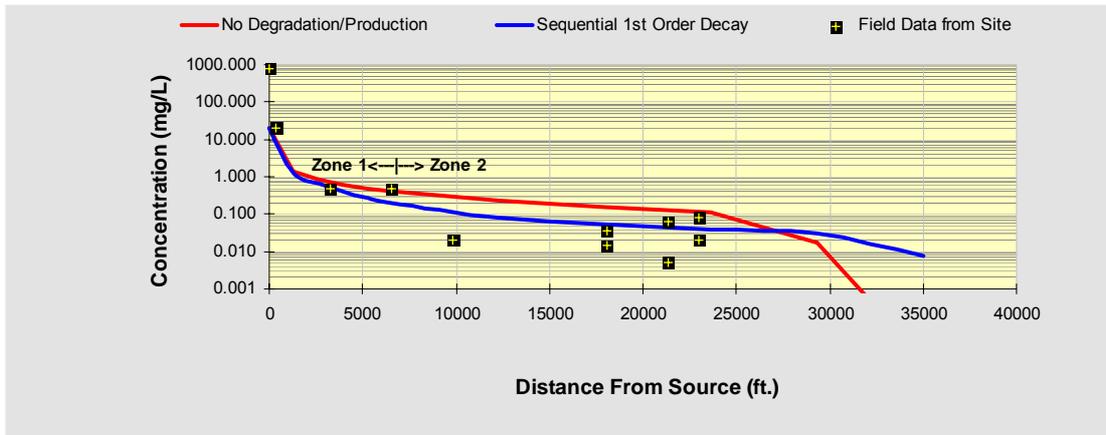


Figure 6 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl₄ : 5 ans

Le bilan de masse obtenu dans ce cas de figure indique que 6 586 kg de CCl₄ ont été évacués de la source en 22 ans, dont 1 765 kg dégradés. Ceci reste comparable à la quantité de CCl₄ estimée dans la source. En revanche, il est curieux de constater que le modèle prédit un panache plus long pour la simulation où la biodégradation est prise en compte, comparativement à celle sans biodégradation. Ce phénomène inexplicable donne une idée des limitations de BIOCHLOR. La restitution des données de terrain concernant le CCl₄ est malgré tout légèrement améliorée lorsque la dégradation est prise en compte. La dégradation du CCl₄ fait cependant apparaître, en 1992, des concentrations en chloroforme largement supérieures à celles mesurées sur le terrain en 2003 (cf. figure qui suit).

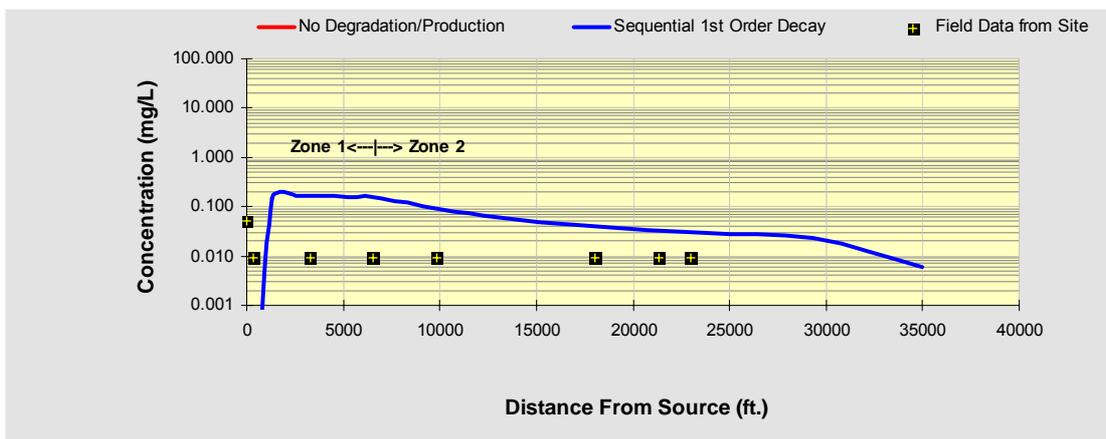


Figure 7 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) pour le chloroforme – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl₄ : 5 ans – pas de dégradation du chloroforme

De plus, la simulation trouve un maximum en chloroforme à quelques centaines de mètres de la source alors que les mesures montrent que les plus fortes concentrations en chloroforme sont obtenues à proximité immédiate de la source. Ceci semble indiquer que nous surestimons la taille de la zone sur laquelle la biodégradation est efficace.

En 2003, les premières données disponibles indiquent la présence de Chloroforme à des concentrations variables entre 8 µg/l à proximité immédiate de la source ; 2-3 µg/l sur 2 km en aval hydraulique ; 1 µg/L à « non détecté » en aval plus lointain.

Ces observations permettent d'indiquer que la dégradation du CCl₄ est effective. En revanche, on peut s'interroger sur sa réelle efficacité.

En 2003, les concentrations en chloroforme – 10 µg/l – sont beaucoup moins élevées que ce qui est simulé en 1992 (jusqu'à 100 µg/l) ; 3 raisons possibles peuvent être avancées :

a) Le chloroforme généré et simulé en 1992 s'est dégradé en 2003. Cette hypothèse, quoique possible, n'est pas vérifiable en raison de l'absence de données en 1992. De plus, il n'est pas possible de simuler l'évolution du chloroforme entre 1992 et 2003 en raison de l'appauvrissement probable de la source après 1992 qui ne peut être prise en compte dans BIOCHLOR ;

b) La quantité de Chloroforme simulé en 1992 est excessive en raison de la non prise en compte de la dégradation du chloroforme dans la simulation ;

c) La quantité de chloroforme simulé en 1992 est excessive pour cause de surévaluation de la dégradation du CCl₄.

Les deux hypothèses b) et c) ne sont pas exclusives l'une de l'autre.

Afin de tester cette dernière hypothèse, une nouvelle simulation a été effectuée. Elle est identique à la précédente, mais avec un temps de demi-vie de 40 ans (maximum rencontré dans la littérature), au lieu de 5 ans précédemment. Les deux figures suivantes présentent respectivement l'évolution des teneurs en CCl₄ et chloroforme simulées et comparées aux données de terrain.

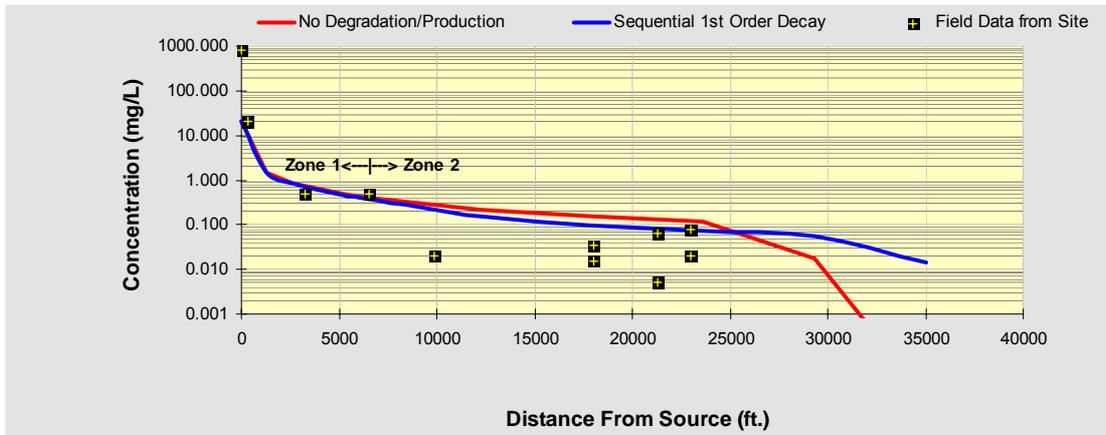


Figure 8 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl₄ : 40 ans

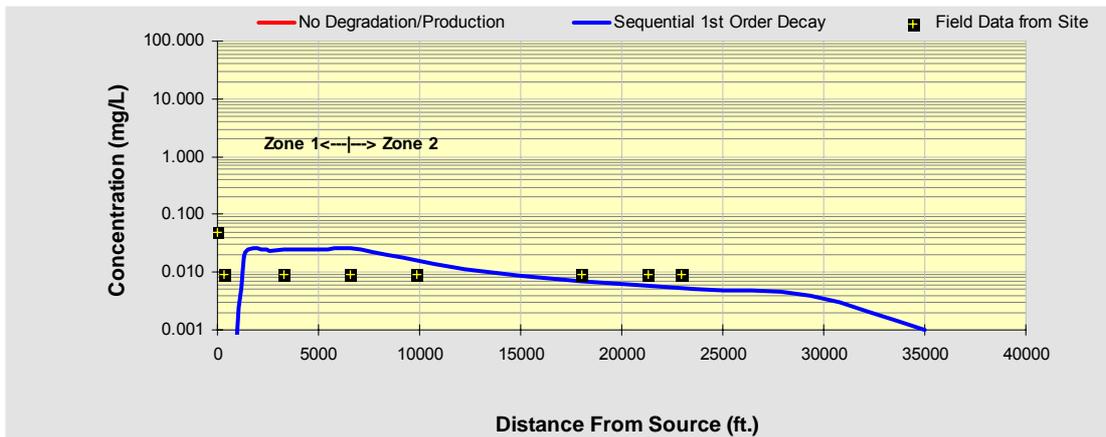


Figure 9 : Comparaison entre les résultats de la simulation et les données de terrain (site de BENFELD) pour le chloroforme – atténuation naturelle – temps de ½ vie du CCl₄ : 40 ans – pas de dégradation du chloroforme

Sur cette dernière simulation les teneurs en CCl₄ sont approximativement les mêmes que dans l'hypothèse où le CCl₄ ne se dégrade pas, et comme précédemment, on retrouve un panache plus long quand la biodégradation est prise en compte. Les concentrations en chloroforme résultantes restent élevées, mais cohérentes avec les données de terrain de 2003, sauf au voisinage immédiat de la source où les concentrations en chloroforme sont sous estimées.

Compte tenu des écarts en ordre de grandeurs observés sur le terrain entre les concentrations en molécules parente (CCl₄ en mg/L) et fille (Chloroforme en µg/L), on peut avancer que le transfert de masse par dégradation séquentielle est négligeable. L'hypothèse la plus probable pour expliquer les diminutions de concentration à proximité de la source entre 1992 et 2003 reste l'épuisement de la source.

4.6. CONCLUSION

La présentation des essais de modélisation du site de BENFELD (67) montre que l'utilisation d'outil simple d'utilisation, tel que BIOCHLOR mis à disposition gratuitement sur Internet, permet d'apprécier rapidement le potentiel d'atténuation naturelle d'un site et d'éviter ainsi la mise en œuvre d'études longues et coûteuses. Ceci est valable à condition qu'il existe suffisamment de données de façon à informer le logiciel de modélisation. Les données doivent concerner à la fois :

- l'historique de la pollution,
- le suivi des eaux souterraines (évolution du panache dans le temps et l'espace),
- les conditions du milieu naturel (contexte géologique, hydrodynamisme de la nappe concernée, etc.),
- les caractéristiques physico-chimiques du ou des polluants ayant un caractère potentiellement biodégradable.

Dans le cas de BENFELD, l'observation de l'état du panache, 20 ou 30 ans après l'accident routier à l'origine de la pollution, ne laissait que peu d'ambiguïté quant à l'efficacité de l'atténuation naturelle sur ce site. Le calcul du score d'atténuation confirme cette évidence, et les essais de simulation semblent montrer que, si depuis 1992, on assiste à un fort abattement de concentration à l'aval de la source de pollution, il peut vraisemblablement être attribué à un épuisement de la source de pollution.

5. Analyse du premier cas d'étude où des processus d'AN ont été démontrés

Ce site a été identifié par le biais de l'enquête MEDD menée auprès des DRIRE. A la demande de l'industriel, le cas d'étude présenté ci-après reste confidentiel.

5.1. DESCRIPTION DU SITE

La collecte des informations décrivant ce site a eu lieu dans le cadre de l'étude historique du diagnostic initial (étape A) entreprise sur le site. Une synthèse des informations est donnée ci-après mais il est conseillé de se reporter à l'annexe 1 pour une description plus détaillée du site et des campagnes qui ont été menées.

5.1.1. Contexte (hydro) géologique

Le site est localisé dans une zone résidentielle et agricole, sur une terrasse alluviale à proximité d'un canal. Les formations géologiques au droit du site sont :

- des remblais superficiels (épaisseur de 0,5 à 2 mètres) ;
- des limons loessiques (épaisseur d'environ 0,6 - 2,5 mètres) ;
- des sables et graviers d'alluvions anciennes (épaisseur de 5 à 8 mètres) ;
- des sables du Tertiaire (épaisseur d'environ 11 mètres) ;
- de la craie (épaisseur de plus de 100 mètres). Le toit de la craie au droit du site est à une profondeur de 20 à 25 mètres par rapport à la surface du sol.

Les trois dernières formations décrites contiennent une nappe constituant un ensemble unique. Le niveau d'eau de celui-ci est approximativement de 4 à 5 mètres de profondeur par rapport à la surface du sol (niveau statique de la nappe stabilisé entre 3 et 4 mètres). Le sens d'écoulement régional des eaux souterraines au droit du site est orienté vers le sud. Au niveau du site, le sens d'écoulement dans les formations superficielles est plutôt sud-est (cf. figure a de l'annexe 1).

5.1.2. Activités exercées sur le site

Le site a une superficie de d'environ 47 000 m² dont 40% de surface bâtie. La chronologie des activités exercées sur le site depuis 1929 est décrite ci-après :

- Avant 1929 : fabrication de baleines de corsets ;

- Début des activités en 1929 : fabrication de produits de friction pour l'industrie automobile ;
- En 1979, le site est soumis à autorisation au titre de la législation des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement ;
- Fin de l'activité en juillet 2001 ;
- Actuellement le site est utilisé pour le stockage et ne fait plus l'objet d'activités de production.

5.1.3. Listing des sources potentielles de pollution sur site

Les zones sources potentielles sont directement fonction de l'activité exercée sur le site (cf. annexe 1). Les polluants rencontrés sur le site sont :

- des solvants dont le trichloroéthylène (TCE) et le perchloroéthylène (PCE) ;
- des résines ;
- un adjuvant à base d'huile hydrosoluble ;
- du Phénol, du méthanol, du toluène, de l'éthanol et de l'alcool à brûler.

Le type de stockage des produits sur le site (leur caractère ancien et l'absence de rétention), les deux lagunes de décantation (a priori non étanches) et l'évacuation directe dans le milieu environnant jusqu'en 1990 des eaux sanitaires et pluviales représentent également une source potentielle de pollution.

Par ailleurs en 1996 des concentrations significatives en Chrome VI, chlorures, AOX et métaux lourds sont notées dans les rejets liquides effectués sur site. Ceux-ci, avant la mise en place des lagunes de décantation, auraient probablement été à l'origine d'une contamination des sols et des eaux souterraines.

En ce qui concerne les effluents rejetés hors site (après décantation), des valeurs élevées pour les paramètres pH, DCO, MES, hydrocarbures totaux, ainsi que pour certains composés (Dichlorobenzène ; AOX ; Trichlorobenzène ; 1,2-cis-Dichloroéthylène ; 1,4 Dichloroéthylène ; Chloroforme ; AOX ; Ethylbenzène ; Toluène et Xylènes) sont notées.

Divers incidents environnementaux ont été notés sur le site, notamment des fuites au niveau des canalisations (fuite de 4 m³ de fuel en 1986 et de 20 m³ de xylène en 1996) qui ont engendré un impact sur les sols et les eaux souterraines.

5.1.4. Listing des sources potentielles de pollution hors site

Une consultation de BASOL a permis de lister 3 anciens sites industriels environnants qui pourraient être une source potentielle de pollution.

5.2. INVESTIGATIONS ENTREPRISES SUR LE SITE EN VUE DE SA CARACTERISATION

5.2.1. Investigations de sol et analyses d'eau (1996)

En 1996, 18 sondages de sols dans les zones sources potentielles identifiées, ainsi que le prélèvement d'un échantillon d'eau souterraine dans un puits du site, ont été réalisés. L'analyse du gaz des sols et celles réalisées en laboratoire sur les sols et l'eau indiquent la présence de composés volatils (dont les solvants chlorés et les BTEX), d'hydrocarbures totaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de composés phénoliques, de PCB, de métaux (dont des lourds) et de cyanures.

5.2.2. Investigations environnementales (2002)

Les investigations de terrains suivantes ont eu lieu entre mars et juin 2002 dans le cadre de l'étape B de l'évaluation détaillée des risques entreprise sur le site :

- prélèvements de sol et de gaz du sol (zone non saturée) ;
- installation de 14 piézomètres peu profonds (entre 7 et 10 mètres de profondeur) et de 3 piézomètres profonds (au delà de 20 mètres de profondeur) ;
- Nivellement du sommet des tubes PVC de chaque piézomètre en vue de définir le sens d'écoulement des eaux souterraines au droit du site ;
- Prélèvement d'eau (au niveau du nouveau réseau de piézomètres mis en place et dans un puits privé) ;
- Analyse en laboratoire des échantillons de sol, de gaz, de boues et d'eau ;
- Caractérisation de la qualité environnementale des gaz de sol, des sols, des eaux souterraines et superficielles.

Les résultats concernant les caractéristiques géochimiques des eaux souterraines (température, pH, conductivité, etc.) et leur niveau piézométrique sont détaillés en annexe 1. De même, le détail des composants analysés pour les gaz du sol et les échantillons de sol et d'eau est fourni en annexe 1.

Résultats significatifs obtenus pour les gaz des sols

- Le PCE (concentration maximale de 42 571 mg/m³), le TCE (concentration maximale de 465 mg/m³) et le cis-DCE (concentration maximale de 2 260 mg/m³) sont les principaux COHV détectés. Trois zones sources ont pu être identifiées sur le site à l'issue des analyses de gaz de sol ;
- Les xylènes et éthylbenzène sont les composés principaux détectés (concentration maximale respective de 4 117 et 4 653 mg/m³). La concentration maximale

mesurée pour les BTEX est de 9 000 mg/m³ à une profondeur de 2 et 5 mètres. Ce dernier constat laisse penser que la contamination est associée à la nappe qui a un niveau d'eau de 4 à 5 mètres. De même, les concentrations en BTEX repérées en profondeur suggèrent une migration de la contamination en profondeur ;

- La concentration en chlorobenzène est comprise entre 0,9 et 23,6 mg/m³ ;

Résultats significatifs obtenus pour les sols

- Les concentrations en BTEX les plus importantes (supérieures à 10 mg/kg) mesurées sont à une profondeur de 3 et 5 mètres ;
- Le principal composé identifié dans les échantillons de sol est le PCE (concentration maximale, détectée en surface, de 2 200 mg/m³) ;
- Trois échantillons de sol ont révélé des concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à 2 500 mg/kg ;
- L'arsenic (22 mg/kg), le plomb (entre 220 et 470 mg/kg), le cuivre (entre 150 et 650 mg/kg) et le mercure (90 mg/kg) ont été détectés à des concentrations significatives ;
- La présence d'amiante a été mise en évidence dans un seul échantillon (entre 3 et 3,5 mètres de profondeur).

Résultats significatifs obtenus pour les boues

Des HAP, du phénol et l'ensemble des métaux analysés (sauf le plomb et le baryum) ont été détectés à des teneurs plus basses dans les boues des lagunes. Par contre, des hydrocarbures totaux, du chrome total et du cuivre ont été détectés à des teneurs significatives dans ces boues.

Des HAP, du phénol, des hydrocarbures totaux ont été détectés à des teneurs assez faibles dans les boues du fossé. Pour ces boues, du baryum, du cuivre, de l'antimoine, du plomb et du chrome ont cependant également été notées à des teneurs significatives.

Résultats significatifs obtenus pour les eaux de surface

Des concentrations significatives en hydrocarbures totaux (valeur maximale de 300 µg/l) et en plomb (43 µg/l) ont été détectées dans la canalisation de rejet des eaux usées au droit du site. L'antimoine a été détecté à des concentrations significatives (valeur maximale de 42 µg/l) dans les échantillons d'eau de surface au droit du site et également au droit et en aval du point de rejet.

Résultats significatifs obtenus pour les eaux souterraines

La localisation des piézomètres implantés sur le site, ainsi que l'ensemble des concentrations des composés analysés sont indiqués sur les figures b, c et d de l'annexe 1 qui synthétisent l'ensemble des concentrations mesurées sur le site depuis 2002. Les résultats significatifs obtenus à l'issue de la campagne sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Polluants analysés		Nombre de piézomètres concernés	Concentrations maximales détectées (µg/l)
COHV	PCE	13 impactés sur les 16 analysés (cf. figure b)	39 000
	TCE		6 300
	Cis DCE		54 000
	CV		440
BTEX	xylènes	9 impactés sur les 16 analysés (cf. figure c)	62 000
	éthylbenzène		39 000
chlorobenzène		9 impactés sur les 16 analysés	150
HAP		4 impactés sur les 10 analysés	20
Phénol		10 impactés sur les 16 analysés	310
HCT		7 impactés sur les 16 analysés (cf. figure d)	66 000
Métaux lourds	Ni	16 analysés : concentrations significatives pour Ni et As	160
	As		14

Tableau 5 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines (campagne de 2002) – Site confidentiel n°1

Bilan de la campagne

Les principaux composés impactant les sols et eaux souterraines du site sont les COHV (principalement PCE, TCE et Cis-DCE), les BTEX (principalement xylènes et éthylbenzènes) et les hydrocarbures totaux. Les concentrations repérées dans les deux lagunes du site et dans le fossé sont peu significatives au regard de celles

détectées dans les sols et les eaux souterraines. A l'issue de la campagne, il a été proposé :

- d'installer 10 piézomètres hors site en vue d'évaluer l'extension des panaches de COHV et de BTEX ;
- de mettre en place une surveillance régulière des eaux souterraines ;
- de conduire des investigations complémentaires sur site et éventuellement hors site,
- de présenter des solutions de réhabilitation du site.

5.2.3. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2003)

Les investigations de terrain suivantes ont eu lieu en septembre 2003 dans le cadre du suivi de la qualité des eaux souterraines préconisé à l'issue des investigations environnementales (étape B) entreprises sur le site l'année précédente. Les composés analysés sont les COHV, les BTEX et les hydrocarbures totaux. Les résultats les plus significatifs sont listés dans le tableau ci-après :

Polluants analysés		Nombre de piézomètres concernés	Concentrations maximales détectées (µg/l)
COHV	PCE	14 impactés sur les 15 analysés (cf. figure b)	110 000
	TCE		5 300
	Cis DCE		28 000
	CV		800
BTEX	xylènes	15 analysés	58 000
	éthylbenzène	(cf. figure c)	29 000
HCT		15 analysés (cf. figure d)	5 182

Tableau 6 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines (campagne de 2003) – Site confidentiel n°1

Bilan de la campagne

- Les piézomètres peu profonds, comme en 2002, sont les plus impactés en COHV. Une migration en profondeur des substances est notée. De même, les concentrations détectées en aval du site confirment l'hypothèse d'une migration hors site du panache ;

- Ces deux substances ne semblent pas avoir migré de manière significative en aval du site ;
- La différence de concentration des HCT entre 2002 et 2003 est expliquée par les méthodes d'analyse différentes. Les HCT n'ont pas été détectés dans les piézomètres profonds indiquant l'absence de migration en profondeur de ce composé. La présence d'une phase flottante a d'ailleurs été confirmée dans les parties nord-est du site.

A l'issue de la campagne, il a été proposé :

- de traiter les phases flottantes identifiées dans les parties nord-ouest et nord-est du site ;
- de mettre en place un suivi semestriel des eaux souterraines ;
- d'installer un réseau de 10 piézomètres hors site en vue d'évaluer l'extension des panaches de COHV et de BTEX.

5.2.4. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2004)

Les investigations de terrain qui ont eu lieu en mai 2004 ont comporté le prélèvement, pour l'analyse des principaux composés identifiés lors des investigations précédentes, des 17 piézomètres déjà en place sur le site et celui de 10 nouveaux piézomètres (E1 à E10) installés en avril 2004 hors site. Ces derniers captent la nappe des alluvions, trois sont situés en amont du site et sept en aval.

A la différence des études précédentes, le programme d'étude comprenait :

- la réalisation d'essais de type Lefranc sur 14 piézomètres (dont 5 hors site) pour l'évaluation de la perméabilité des formations aquifères captées par ces ouvrages ;
- la mesure en laboratoire à partir des échantillons de sol prélevés de paramètres caractéristiques des formations rencontrées (granulométrie, carbone organique total, teneur en eau, porosité, etc.) ;
- l'analyse en laboratoire de 12 échantillons d'eau souterraine prélevés sur site et hors site pour une liste de paramètres **permettant d'évaluer le potentiel de dégradation naturelle des composés organiques** identifiés dans les eaux souterraines au droit du site.

Les résultats de l'évaluation de la perméabilité des formations aquifères captées et ceux des mesures et paramètres physico-chimiques des formations rencontrées sont présentés en annexe 1.

Résultats significatifs obtenus pour les eaux souterraines sur site

Les composés analysés sont les COHV, les BTEX et les hydrocarbures totaux. Les résultats les plus significatifs sont listés dans le tableau suivant.

Polluants analysés		Nombre de piézomètres concernés	Concentrations maximales détectées (µg/l)
COHV	PCE	12 impactés sur les 15 analysés (cf. figure b)	110 000
	TCE		10 000
	Cis DCE		18 000
	CV		890
BTEX	xylènes	6 impactés sur les 15 analysés (cf. figure c)	62 000
	éthylbenzène		35 000
HCT		3 impactés sur les 15 analysés (cf. figure d)	285

Tableau 7 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines sur site (campagne de 2004) – Site confidentiel n°1

D'une manière générale, les concentrations en COHV et BTEX relevées sur le site sont stables en comparaison de celles de 2003 et 2002. La phase flottante, constatée en dans les parties nord-est du site, a été caractérisée comme un produit de type fuel/gazole.

Résultats significatifs obtenus pour les eaux souterraines hors site

Les composés analysés hors site sont les COHV, les BTEX et les hydrocarbures totaux. Les résultats les plus significatifs sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

Polluants analysés	Nombre de piézomètres concernés	Concentrations maximales détectées (µg/l)
COHV	8 impactés sur les 10 analysés (cf. figure e)	10 253
BTEX	2 impactés sur les 10 analysés (cf. figure f)	370
HCT	2 impactés sur les 10 analysés (cf. figure g)	363

Tableau 8 : Résultats analytiques significatifs dans les eaux souterraines hors site (campagne de 2004) – Site confidentiel n°1

Il faut noter que les concentrations diminuent à l'aval du site pour le PCE, TCE et cis-DCE, alors que le CV n'a pas été détecté. Par ailleurs, seuls deux ouvrages, le long de la limite nord-ouest du site, présentent des teneurs significatives pour les BTEX et les hydrocarbures totaux.

5.2.5. Suivi de la qualité des eaux souterraines (2005)

Les investigations de terrain de février 2005 ont comporté le prélèvement, pour l'analyse, des principaux composés identifiés lors des investigations précédentes, des 17 piézomètres en place sur le site et celui des 10 piézomètres (E1 à E10) installés en avril 2004 hors site.

De façon générale, les concentrations en COHV et en HCT (sur site et hors site) restent stables par rapport à celles de 2004.

Pour les BTEX, les résultats suggèrent une migration verticale et horizontale du panache. Une augmentation des concentrations dans un piézomètre en aval hydraulique (PMW1) des anciennes cuves de xylènes est notée. Une légère phase flottante (2 cm d'épaisseur) est apparue dans un piézomètre (E2), associée à l'augmentation des concentrations en BTEX dans le piézomètre voisin.

5.3. EVALUATION DU POTENTIEL DE DEGRADATION NATURELLE

L'évaluation du potentiel de biodégradation sur le site a été menée au cours des investigations de terrain de mai 2004 et a principalement été mise en œuvre pour les COV et les BTEX.

Une sélection de 12 échantillons d'eau souterraine prélevés dans les ouvrages implantés sur site et hors site a été analysée pour une liste de paramètres géochimiques témoins des mécanismes chimiques, physiques et bactériens en cours dans les eaux souterraines. Les 8 piézomètres prélevés pour l'évaluation du potentiel

de dégradation naturelle sont MW2, MW3, MW5, MW6, MW9, MW10, MW11 et PMW3 pour les piézomètres sur site et E2, E5, E7 et E10 pour les ouvrages hors site.

La liste de paramètres pour ces prélèvements comprend :

- l'ammonium (NH_4^+), les nitrates (NO_3^-) et l'azote kjedahl (N) ;
- le fer total (Fe) et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ;
- les ions sulfates (SO_4^{2-}) et sulfides (S^{2-}) ;
- l'ion phosphate (PO_4^{3-}) ;
- les ions Na^+ , K^+ , Cl^- ;
- les alcanes éthane et méthane et l'alcène éthène ;
- le Carbone Organique Total (COT) ;
- le Carbone Organique Dissout (COD).

L'ensemble des paramètres analysés pour l'évaluation du potentiel de biodégradation dans les eaux souterraines du secteur est présenté en annexe 1.

5.3.1. Cas des COHV

Premier faisceau de présomption

L'existence de produits de dégradation de solvants chlorés sur le site atteste de l'existence de mécanismes de biodégradation des COHV. En effet, le cis-DCE, le chlorure de Vinyle et l'éthène ont été observés dans les eaux souterraines alors qu'ils n'ont jamais été utilisés sur le site. L'évolution depuis 2002 dans les eaux souterraines, au niveau du site (piézomètres MW10, MW11 et MW2) et hors site (piézomètres E5, E8 et E10), des concentrations en PCE et TCE, ainsi que de leurs métabolites de dégradation, le cis-DCE et le CV, est présentée sur les graphiques suivants. La limite du site est représentée par la ligne en pointillés rouge.

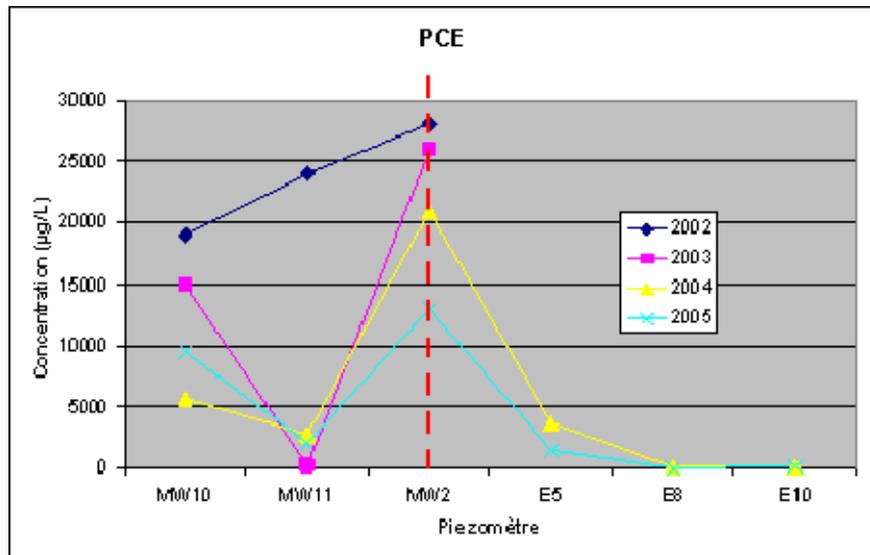


Figure 10 : Evolution dans le temps des concentrations en PCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1

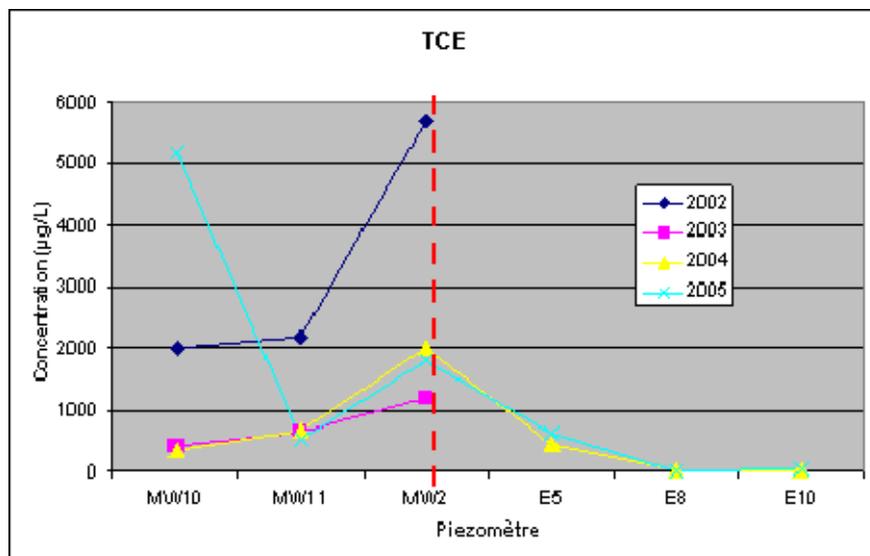


Figure 11 : Evolution dans le temps des concentrations en TCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1

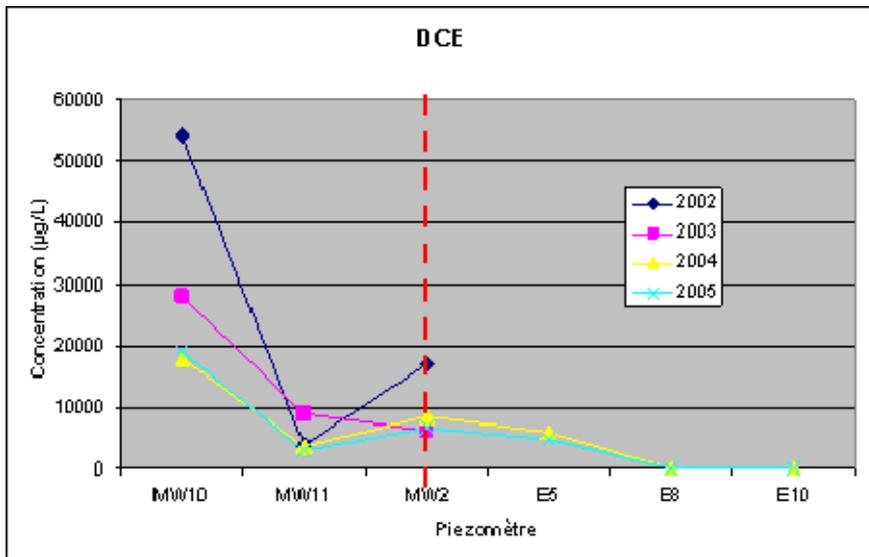


Figure 12 : Evolution dans le temps des concentrations en DCE dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1

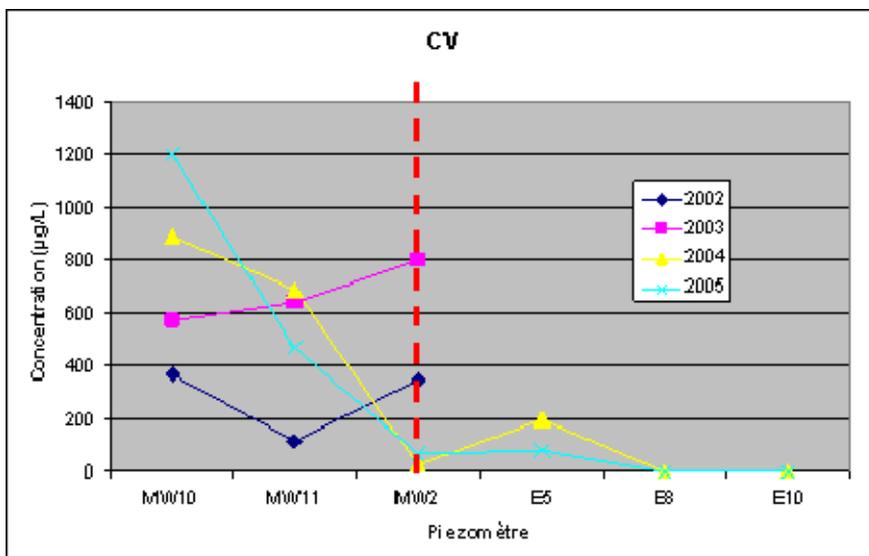


Figure 13 : Evolution dans le temps des concentrations en CV dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1

Second faisceau de présomption

Au niveau des zones sources

Au niveau des zones sources identifiées (piézomètres MW10 et MW11), les concentrations en produits de dégradation (cis-DCE, chlorure de Vinyle et éthène) sont plus importantes que celles des produits initialement utilisés sur le site (PCE et TCE). De même, la présence d'éthène, produit de dégradation final du PCE et du TCE, indique une dégradation complète de ces deux substances. Les paramètres physico-chimiques du milieu sont par ailleurs révélateurs de l'existence de mécanismes de biodégradation, à savoir :

- des conditions réductrices ;
- la réduction du fer et la dénitrification indiquent des processus bactériens ;
- la présence de méthane à des concentrations localement élevées, témoin d'une méthanogénèse en cours.

De même, la présence de BTEX pourrait confirmer l'hypothèse d'une activité bactérienne importante car ces substances servent de substrats à la flore bactérienne.

En aval des zones de source

En aval des zones de source et du site, les conditions dans la nappe des alluvions plus oxydantes semblent moins favorables à la dégradation du TCE et du PCE mais plus propices à celle du cis-DCE, du Chlorure de Vinyle et du COHV.

En aval hydraulique du site

Les concentrations élevées en cis-CDE au niveau du piézomètre PMW3 (limite de site, en aval hydraulique) dans les sables Thanéciens témoignent de l'existence de processus de biodégradation dans cette formation. Ce constat est confirmé par les conditions du milieu (Eh négatif, O₂ dissous faible, ratio NH₄⁺/NO₃⁻ relativement élevé et méthane) et la présence d'éthène.

5.3.2. Cas des BTEX

Les paramètres physico-chimiques analysés dans les ouvrages impactés par les BTEX sont révélateurs de l'existence de mécanismes de biodégradation, à savoir :

- des conditions réductrices (Eh négatif) ;
- processus de dénitrification (ratio NH₄⁺/NO₃⁻ relativement élevé) ;
- processus de réduction de fer ;

- la présence de méthane à des concentrations localement élevées, témoin d'une méthanogénèse en cours.

On observe sur la figure 14 que dans le temps les concentrations en BTEX diminuent et que malgré un déplacement vers l'aval du panache, celui-ci reste circonscrit au site. Le panache en BTEX semble s'épuiser ou se disperser dans l'espace.

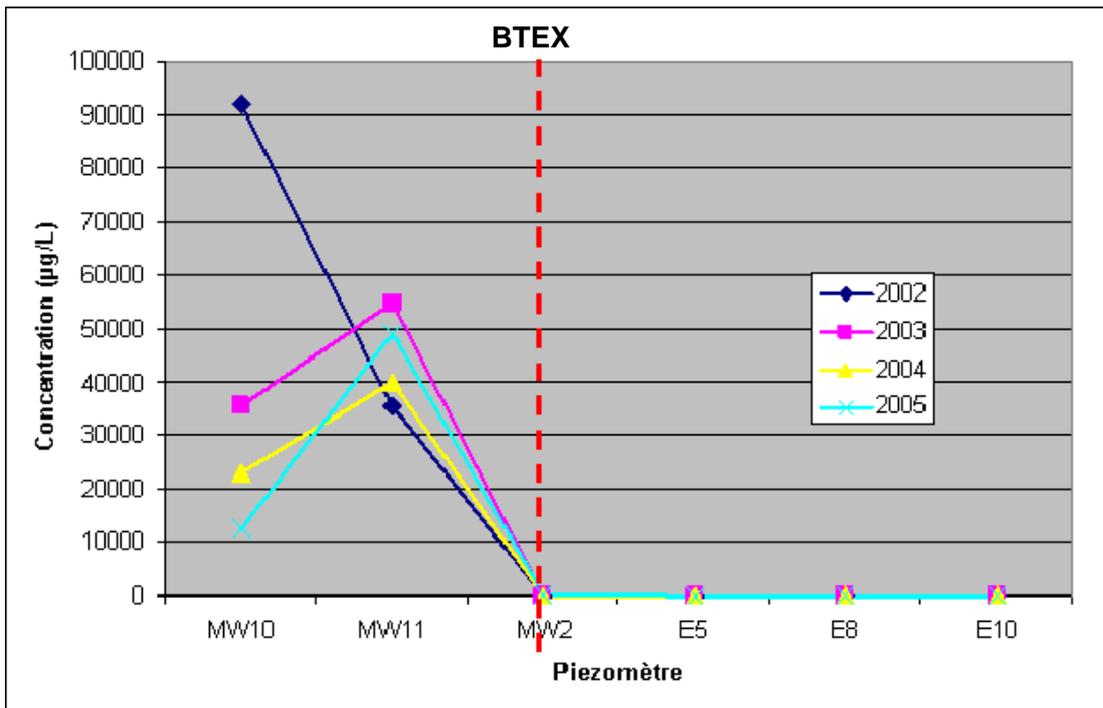


Figure 14 : Evolution dans le temps des concentrations en BTEX dans les eaux souterraines – Site confidentiel n°1

5.4. CONCLUSION

Il a été possible d'envisager, pour le site en question, la prise en compte de l'atténuation naturelle dans son programme de réhabilitation car il possède des données analytiques suffisantes (en qualité et en quantité) sur :

- les conditions du milieu naturel : contexte géologique, hydrodynamisme de la nappe concernée,...
- l'historique des pollutions ;
- le dispositif de suivi des eaux souterraines et en particulier sur l'évolution du panache de pollution dans le temps et l'espace. Voici ci-après un récapitulatif des campagnes de suivi de la qualité des eaux souterraines :

- 1- mars/juillet 2002 (Etape B) ;
- 2- septembre 2003 (suivi semestriel) ;
- 3- Campagne de suivi des eaux souterraines menée à partir de 17 piézomètres existants sur le site et de 10 nouveaux forages mis en place à cet effet (mai 2004) ;
- 4- Campagne de suivi des eaux souterraines menée à partir de 17 piézomètres existants sur le site et de 10 nouveaux forages mis en place à cet effet (mai 2005).

La méthode d'approche de l'évaluation de l'atténuation naturelle des solvants chlorés mise en œuvre sur le site est basée sur un document réalisé en 1999 par l'Interstate Technology and Regulatory Work group (ITRC⁷) et par l'Industrial Members of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF). Ce document est une compilation des recherches réalisées par le RTDF sur le sujet, de connaissances et d'expériences recueillies auprès des membres du RTDF.

Trois faisceaux de présomption sont généralement reconnus pour l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle sur un site contaminé, il s'agit de :

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

Les deux étapes suivies sur le site pour la mise en évidence du potentiel de dégradation naturelle sur le site sont :

1. l'analyse de la présence dans les eaux souterraines de produits de dégradation des composés organiques identifiés (dans le cas du PCE et du TCE : le cis-DCE et CV puis en fin de chaîne l'éthène). Cette première étape permet de déterminer si des processus de dégradation bactérienne sont en cours ;
2. l'analyse des paramètres physico-chimiques présentés au paragraphe précédent en vue d'appréhender l'aptitude du milieu à la biodégradation naturelle

L'analyse de paramètres microbiologiques concernant la densité de population bactérienne, l'identification des populations présentes sur le site en vue de compléter les deux étapes précédentes n'a pas été menée sur le site.

⁷ Organisation créée en 1995 qui associe 27 états

La confrontation des résultats obtenus au cours des campagnes de suivi des eaux souterraines avec ceux des paramètres physico-chimiques analysés dans les ouvrages impactés est révélatrice de l'existence de mécanismes de biodégradation des COHV et des BTEX, à savoir :

- des conditions réductrices (Eh négatif) ;
- des processus de dénitrification (ratio $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ relativement élevé) ;
- des processus de réduction de fer ;
- la présence de méthane à des concentrations localement élevées, témoin d'une méthanogénèse en cours.

Ceci est confirmé par la présence de métabolites de dégradation du PCE et du TCE (cis-DCE et CV) et la diminution depuis 2002 des concentrations en COHV et en BTEX.

Il a clairement été démontré que les conditions naturelles du site sont favorables à la dégradation potentielle des solvants chlorés, principalement là où les deux types de contaminants coexistent (dans les zones sources). La présence de BTEX pourrait contribuer à l'hypothèse d'une activité bactérienne importante car ses substances servent de substrats à la flore bactérienne. Ainsi, on pourrait s'interroger sur le devenir des processus d'atténuation naturelle une fois le panache en BTEX épuisé.

De même, comme le panache en BTEX est circonscrit au site et que des concentrations en solvants chlorés sont observées à l'extérieur, les processus d'atténuation naturelle apparaissent comme être insuffisants pour une dépollution complète du site. Des actions de traitement, telles que le pompage multi-phases, le confinement ou le bio-venting, doivent être entreprises.

Afin d'affiner les résultats obtenus, une simulation de la dégradation naturelle des COHV et des BTEX dans les eaux souterraines pourrait également être envisagée.

6. Analyse du second cas d'étude où des processus d'AN ont été démontrés

6.1. ANALYSE DES DONNEES DISPONIBLES

La source d'information principalement utilisée est le rapport du CNRSSP (Mossmann J.R., 2003) qui a étudié le site en 2003. L'étude qui y est présentée a pour objet d'appliquer un protocole d'étude de l'atténuation naturelle existant sur un site industriel concerné par des solvants chlorés. Le protocole de mise en évidence de l'atténuation naturelle qui a été retenu est celui proposé en 1998 par l'US-EPA.

6.1.1. Données historiques

Les activités « historiques » ayant généré une pollution des eaux souterraines, le site fait l'objet d'un suivi de l'administration. Différentes activités se sont succédées sur le site, depuis 1959 :

- de 1959 à 1970 : chimie fine (pharmacie), activité arrêtée en 1980,
- de 1971 à actuellement : enduction de tissus. En 1997, l'activité a été reprise par la Société actuelle.

La pollution a été détectée au cours des études mises en œuvre lors de la cession de l'atelier d'enduction. Celles-ci ont été réalisées par un bureau d'études en 1997 et 1998. Le diagnostic initial et l'évaluation simplifiée des risques ont été effectués par un autre bureau d'études en 1999 et 2000. Trois types de polluants sont identifiés :

- Du chloroéthylène au niveau du puits de l'usine,
- Du tétrachlorure de carbone et chloroforme au niveau du puits de l'usine,
- Des BTEX, phtalates au niveau des deux bassins d'évaporation.

Il n'existe pas de donnée sur les quantités de produits manipulées in situ, ni sur celles qui auraient migrées vers les eaux souterraines. Deux hypothèses sont en effet émises en ce qui concerne l'origine de la pollution, à savoir :

- Un ancien puits d'alimentation de l'usine actuellement situé dans un atelier de production de l'usine,
- Deux fosses d'évaporation localisées à l'ouest du site.

Sachant que les solvants chlorés ne sont pas des produits de fabrication de l'usine, ils ont certainement étaient utilisés pour le nettoyage des pièces mécaniques des machines pendant toute l'activité du site de 1959 à 1997.

6.1.2. Données hydrogéologiques et hydrodynamiques

La zone non saturée, de près de 40 mètres, est constituée des calcaires de Lutécien reposant sur une formation aquifère sableuse (Yprésien supérieur). Le mur de l'aquifère est les argiles de l'Yprésien.

Le réseau de suivi de la nappe est constitué de 8 piézomètres (pz1 à pz8) et du puits de l'usine (PU). Un neuvième piézomètre (pz9) a été mis en place en novembre 2002 dans le cadre de l'étude du CNRSP (Mossmann J.R., 2003). Six piézomètres sont ainsi localisés dans l'enceinte du site et trois sont hors site, comme cela est présenté dans la figure qui suit.

Un suivi piézométrique est disponible sur les 8 piézomètres (pz1 à pz8) et sur le puits de l'usine depuis 1998. Le niveau piézométrique se situe dans les calcaires à environ 30 mètres de profondeur. La pente estimée du toit de la nappe est de l'ordre du pourcent. Les eaux souterraines s'écouleraient selon la direction Sud-Est - Nord-Nord-Ouest (flèche en pointillés bleus), vers la rivière qui représente l'exutoire unique.

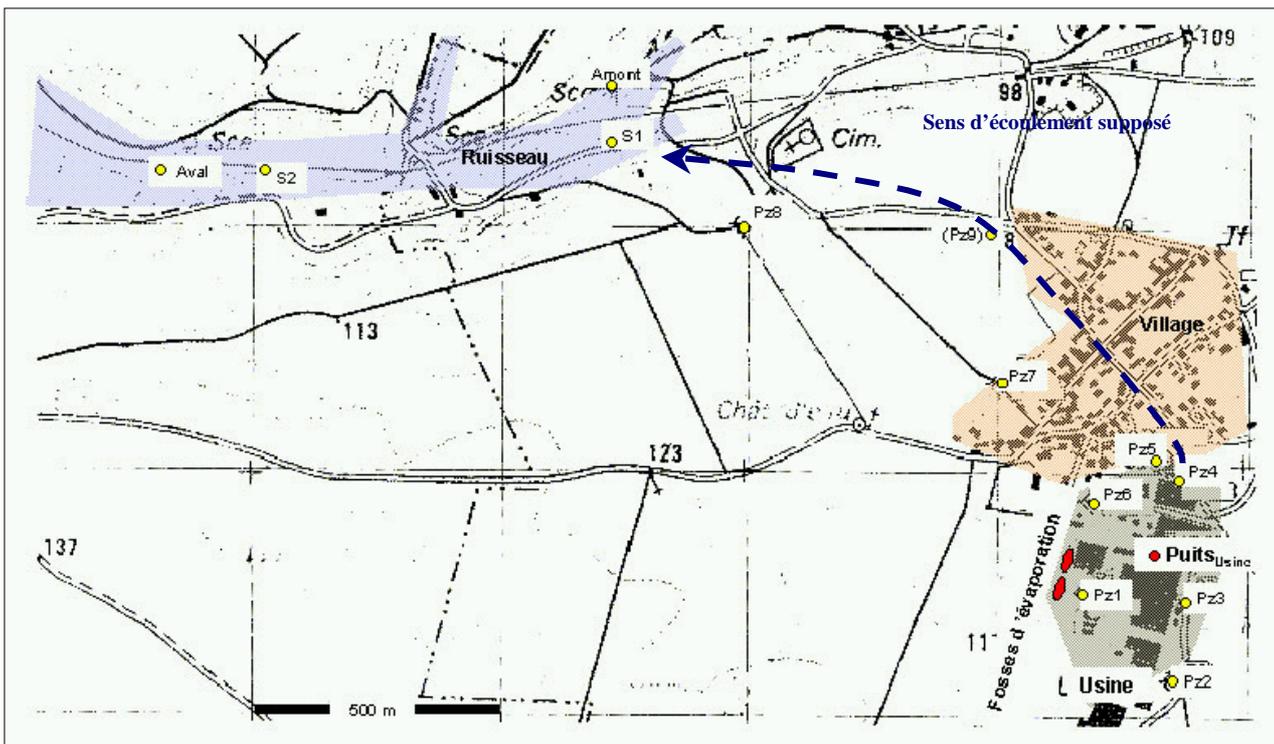


Figure 15 : Localisation des sources potentielles et des points de suivi de la nappe – Site confidentiel n°2

La perméabilité des sables aquifères a été déterminée par des essais de pompage en 1998 sur les piézomètres pz1 et pz2. Elle est de l'ordre de 10^{-4} m/s.

Un suivi de la qualité de la nappe (concentrations en COV et BTEX, mesure des paramètres génériques) a été mené dès 1997 mais les valeurs de concentration fournies sont indicatives car différents laboratoires sont intervenus pour doser les substances (protocoles de prélèvements et d'analyse différents). Depuis 2000, tous les résultats obtenus sont considérés comme cohérents entre eux. L'évolution des concentrations en COV et BTEX est présentée en annexe 2. L'illustration ci-dessous présente les concentrations (valeurs moyennes de suivi) des solvants chlorés et des BTEX identifiés sur le site.

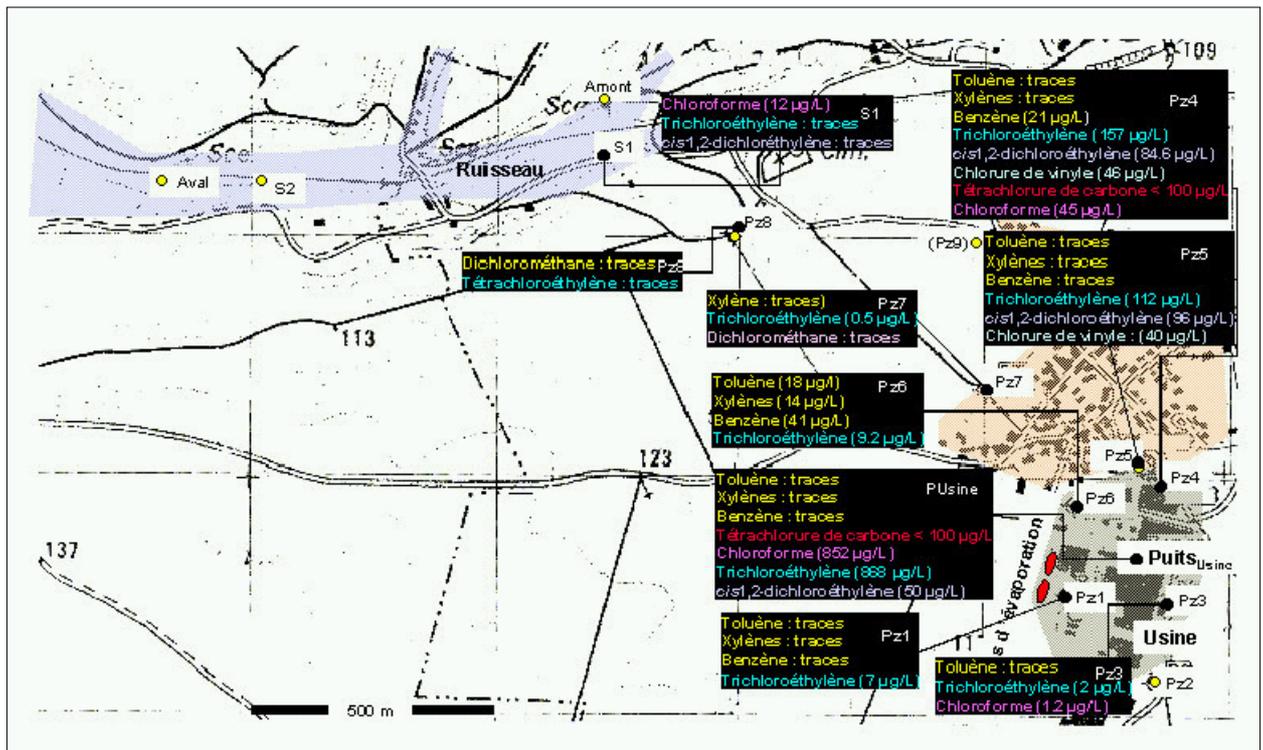


Figure 16 : Cartographie des solvants chlorés et des BTEX dans la zone d'étude – Site confidentiel n°2

On s'aperçoit que le panache des solvants chlorés s'étend du puits de l'usine jusqu'à l'exutoire (avec des concentrations majeures au puits de l'usine et aux piézomètres pz4 et pz5), alors que celui des BTEX est principalement localisé au niveau du piézomètre pz6. Les deux panaches de pollution existant sur la zone d'étude s'épuisent à l'aval du panache.

La mesure du potentiel d'oxydo réduction de la zone saturée entre le puits de l'usine et la rivière a montré un potentiel négatif entre les piézomètres pz4, pz5 et pz6. Par ailleurs sur cette même zone, sont consommés les sulfates et nitrates, indiquant des conditions réductrices.

6.2. MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES D'AN

La compilation des données précédemment présentées laisse supposer l'existence de phénomènes d'atténuation naturelle au sein de la zone d'étude.

Dans un premier temps, un test de calcul de score, comme décrit précédemment pour le site de BENFELD et selon le protocole de l'US-EPA, a été réalisé (cf. tableau 1). Un score favorable à l'existence de processus de dégradation naturelle des solvants chlorés (score = 22) est obtenu (cf. tableau 2). Les données utilisées pour appliquer ce test sont celles relevées dans les piézomètres P5 et P6, situés dans la zone supposée comme favorable à l'AN.

Dans un second temps, des indices témoignant du potentiel d'atténuation naturelle sur la zone d'étude ont été recherchés, savoir :

- Les polluants présents dans la zone d'étude sont potentiellement biodégradables ;
- Les conditions réductrices nécessaires à la déhalogénéation sont présentes au niveau des piézomètres pz4, pz5 et pz6 ;
- La mise en évidence dans l'aquifère des métabolites de dégradation est un bon indice pour mesurer l'existence réelle de l'atténuation naturelle des solvants chlorés, et c'est ce qui semble se produire sur le site car il y a présence de tétrachloroéthylène, de trichloroéthylène, de dichloroéthylène, de chlorure de vinyle et d'éthane ;
- Il existe un épuisement simultané des solvants chlorés et des BTEX en aval hydraulique des sources potentielles, et l'épuisement du premier panache s'effectue selon la déhalogénéation du trichloroéthylène :

Trichloroéthylène → Dichloroéthylène → Chlorure de Vinyle → Ethylène

6.3. PROPOSITION D'UN SCHEMA CONCEPTUEL

Le schéma conceptuel le plus probable pourrait se présenter de la sorte :

Un panache de solvants chlorés rencontre, juste à l'aval du site, un panache de BTEX sur la ligne de drainage de la nappe vers l'exutoire. En effet, la zone la plus propice à la mise en place de processus d'atténuation naturelle des solvants chlorés semble être la zone de convergence des deux « panaches » comprise entre les piézomètres pz4, pz5 et pz6. Les BTEX présents pourraient en effet servir de substrat aux populations bactériennes responsables de la deshalogénéation réductive des solvants chlorés.

Une caractérisation complémentaire sur le site a été menée et a consisté en (1) la localisation des panaches et de la zone de méthanogénèse ; (2) la mise en place d'un piézomètre supplémentaire (pz9) et (3) le doublement de la périodicité du suivi de la nappe.

6.4. ESSAI DE PREMODELISATION

L'objet de cette étape est de vérifier les hypothèses émises en calant un modèle numérique sur les données de terrain afin d'évaluer la situation future du site. Dans le cas d'étude, un prototype a été élaboré sous le logiciel Microsoft Excel®. Le prototype a intégré au maximum les paramètres de terrain quand ils sont disponibles. Dans le cas contraire, des paramètres cités dans la littérature ont été utilisés.

Seul le trichloroéthylène a été considéré dans le test. La principale conclusion est que le panache est dans une situation stationnaire. Compte tenu de la connaissance actuelle de l'historique, le trichloroéthylène ne devrait plus s'étendre si les conditions de l'atténuation naturelle sont maintenues. Toutefois, la partie prédictive du prototype ne repose sur aucune donnée de terrain puisque les quantités de trichloroéthylène déversées ne sont pas connues. Considérant les inconnues sur la source, une modélisation plus poussée ne se justifie pas, d'autant plus que les concentrations de trichloroéthylène relevées sont dans la gamme des valeurs de potabilité à l'extérieur du site. Seul un dispositif de surveillance est préconisé pour vérifier les hypothèses concernant l'évolution probable de la contamination dans l'espace et dans le temps.

6.5. CONCLUSION

La présentation de ce cas d'étude vise à montrer que l'utilisation d'un protocole, tel que celui de US-EPA, peut se révéler d'être d'une grande utilité pour organiser la mise en évidence des potentialités de l'atténuation naturelle des solvants chlorés, dès lors qu'une démarche critique est conservée.

Le protocole de l'US-EPA a été appliquée en partie sur le site et a permis de mettre en évidence les processus d'atténuation naturelle du trichloroéthylène. Dans une première étape, une série de tests est recommandée de façon à fournir les éléments d'appréciation quant à un potentiel d'atténuation naturelle :

1. Un premier test basé sur une méthode de scores ;
2. La recherche d'indices concordants ;
3. Si à l'issue des deux étapes précédentes, des doutes persistent, une étape de test en laboratoire (exemple : tests en microcosmes) est préconisée.

Dans une seconde étape, le protocole prévoit, si le potentiel d'atténuation naturelle se révèle être bon, l'acquisition de données complémentaires pour l'évaluation des mécanismes d'atténuation naturelle, ce qui a été mis en œuvre sur le cas d'étude (cf. § 6.3).

La suite est une étape de modélisation de façon à évaluer la pertinence de choix et des hypothèses retenus dans le schéma conceptuel et les scénarios envisagés. Dans le cas d'étude, l'étape de modélisation n'a pas été traitée, seule une pré modélisation a été entreprise. Celle-ci s'avère a priori suffisante pour affirmer que le panache de

trichloroéthylène ne devrait plus s'étendre si les conditions de l'atténuation naturelle sont maintenues.

Dans le cas où une modélisation est lancée, d'autres paramètres devraient être étudiés, tels que la prise en charge des autres produits qui participent au système d'atténuation naturelle, en particulier les BTEX qui à priori joue un rôle crucial pour assurer la dégradation du trichloroéthylène.

7. Conclusions

La suite des travaux de l'étude intitulée « Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures » (convention annuelle d'application MEDD-BRGM n°04 000 115) consistait en 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 le rapport BRGM/RP-53739-FR de manière à apporter de nouveaux indices dans la compréhension des phénomènes de l'atténuation naturelle (AN).

A l'issue d'une recherche bibliographique et d'une enquête menée par le MEDD auprès des DRIRE, trois sites français ont été identifiés, pour analyse, sur la base des critères de sélection retenus et suite à une enquête préliminaire sur la disponibilité des données. Pour le cas d'étude où l'atténuation naturelle s'avère inefficace, l'accident routier de BENFELD en Alsace (Site BASOL n°67.56) a été sélectionné. En ce qui concerne les exemples où des processus de l'atténuation naturelle ont été mis en évidence, il s'agit de deux sites confidentiels : (1) le premier a été identifié à l'issue de l'enquête menée par le MEDD auprès des DRIRE, et (2) le second est un site qui avait été étudié par le CNRSSP (Centre National de la Recherche des Sites et Sols Pollués).

Dans les trois cas d'étude, la prise en compte de l'atténuation naturelle a pu être considérée dans leur programme de réhabilitation car chaque site possédait des données analytiques suffisantes (en qualité et en quantité) sur :

- les conditions du milieu naturel : contexte géologique, hydrodynamisme de la nappe concernée, etc.
- l'historique des pollutions ;
- le dispositif de suivi des eaux souterraines et en particulier sur l'évolution du panache de pollution dans le temps et l'espace.

Le cas de BENFELD montre que des outils, mis à disposition gratuitement sur Internet, tel que BIOCLOR, permettent d'apprécier rapidement le potentiel d'atténuation naturelle d'un site et d'éviter la mise en œuvre d'études longues et coûteuses. Dès le calcul du score d'atténuation du site de BENFELD, existait une forte présomption quant au fait que l'atténuation naturelle apparaissait inefficace.

La méthode d'approche de l'évaluation de l'atténuation naturelle des solvants chlorés qui a été mise en œuvre sur le second site (confidentiel), est basée sur un document réalisé en 1999 par l'ITRC et le RTDF⁸.

De même, la présentation du second site confidentiel montre que l'utilisation d'un protocole, tel que celui de US-EPA, peut se révéler d'être d'une grande utilité pour organiser la mise en évidence des potentialités de l'atténuation naturelle des solvants chlorés, dès lors qu'une démarche critique est conservée.

L'étude des 3 sites souligne des points communs dans la démonstration du potentiel d'atténuation naturelle, à savoir :

1. L'utilisation d'un protocole préconisant une série de tests :
 - Un premier test basé sur une méthode de scores ;
 - La recherche d'indices concordants ;
 - Si à l'issue des étapes précédentes, des doutes persistent, alors des tests en laboratoire (ex. : tests en microcosmes) sont recommandés.
2. La recherche des trois faisceaux de présomption généralement reconnus pour l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle sur un site contaminé :
 - La confirmation de la réduction de masse du contaminant sur le site ;
 - La présence d'indicateurs géochimiques et biologiques de l'atténuation naturelle ;
 - L'existence d'un potentiel microbiologique évident.
3. La mise en évidence sur site de l'existence des phénomènes d'atténuation naturelle s'est réalisée selon les étapes suivantes :
 - L'analyse de la présence dans les eaux souterraines de produits de dégradation des composés organiques identifiés (dans le cas du PCE et du TCE : le cis-DCE et CV puis en fin de chaîne l'éthène). Cette première étape permet de déterminer si des processus de dégradation bactérienne sont en cours ;
 - L'analyse de paramètres physico-chimiques en vue d'appréhender l'aptitude du milieu à la biodégradation naturelle ;

⁸ Interstate Technology and Regulatory Work group (ITRC) et Industrial Members of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF)

- Eventuellement, l'analyse de paramètres microbiologiques concernant la densité de population bactérienne, l'identification des populations présentes sur le site.

Par ailleurs, si le potentiel d'atténuation naturelle se révèle être efficace à l'issue des premiers tests, l'acquisition de données complémentaires pour l'évaluation des mécanismes d'atténuation naturelle devient nécessaire pour la suite des travaux qui est une étape de modélisation. Celle-ci a pour objectif d'évaluer la pertinence de choix et des hypothèses retenus dans le schéma conceptuel et les scénarios envisagés.

8. Bibliographie

- Ackerer P, Levy M., Merheb F., 1998. Colloque Eau 50, Nancy.
<http://www.eaurmc.fr/lyon-fleuves-2001/atelier%204%20html/TA408%20ACKERER.htm>
- 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.

- 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>.
- Cozzarelli, I.M., Bekins B.A., Baedecker M.J., Aiken G.R., Eganhouse R.P., Tuccillo M.E., 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.
- 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.
- 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.
- Elsass P. 2004. Pollution de la nappe phréatique par le tétrachlorure de carbone au droit et à l'aval de Benfeld-Erstein - Investigations du Syndénape 2003-2004. Note BRGM ALS/NT04N35. 26p.
- 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>
- Moore B.J., 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.
- Mossmann, J.R. (2003). Atténuation naturelle – Cas des solvants chlorés. Mise en œuvre d'un protocole d'évaluation d'atténuation naturelle. Rapport CNRSSP 03/02.
- National Research Council (2000). Natural attenuation for Groundwater remediation, ISBN 0-309-06932-7, National Academies Press, 274 p.
- Newell C.J., Connoor J.A.. 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>>
- Newell C.J., Mcleod R.K., 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>>
- 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/bp111man.pdf>>

Rice D.W., Grose R.D., Michaelson 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.

Saada A., Chartier R. (2004). Modélisation de l'atténuation naturelle du CCl4 sur un site en Alsace à l'aide du logiciel BIOCHLOR. BRGM/EPI/ENV/AS/2004/537, 14p.

Sauter M., Bernert G., Kieffer C. et Wantz V. Captages d'alimentation en eau potable d'Erstein (67) - Recherche de l'origine et de l'extension d'une contamination par composés organohalogénés volatils. Octobre 1992. Rapport BRGM - B 35862 ALS 4S 92

Sauter M. Etude de la pollution de la nappe phréatique par les composés organohalogénés volatils au droit et à l'aval d'ERSTEIN (Bas-Rhin). Août 1993. Rapport BRGM/RN-00142-FR

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.

Seagren E.A., ASCE A.M.and Becker J.G.. 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.

- Slitter S.P., Crossman T.L. 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. Sayler, 1998. Assessment of the Microbiological Potential for the Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons in a Shallow Aquifer System. *Microbiological Ecology* 36:349-361.
- Suarez M.P. 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, tels que BIOCHLOR :

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

Annexe 1

Informations complémentaires concernant le site confidentiel n°1

Le complément d'informations concerne :

- **La liste des ouvrages hydrauliques à proximité du site avant la mise en place du nouveau réseau piézométrique**
- **La liste des sources potentielles de pollution sur le site**
- **Les investigations de sol et analyses d'eau de 1996**
- **Les investigations environnementales de 2002**
- **Le suivi de la qualité des eaux souterraines réalisé en 2004**
- **Les paramètres analysés pour l'évaluation du potentiel de biodégradation dans les eaux souterraines**
- **Les 7 figures suivantes :**
 - **Figure a : Piézométrie de la nappe des alluvions en février 2002**
 - **Figure b : Synthèse des concentrations en COHV détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002**
 - **Figure c : Synthèse des concentrations en BTEX détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002**
 - **Figure d : Synthèse des concentrations en HCT détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002**
 - **Figure e : Synthèse des concentrations en COHV détectées dans les environs du site dans les eaux souterraines en 2004 et 2005**
 - **Figure f : Synthèse des concentrations en BTEX détectées dans les environs du site dans les eaux souterraines en 2004 et 2005**
 - **Figure g : Synthèse des concentrations en HCT détectées dans les environs du site dans les eaux souterraines en 2004 et 2005**

LISTE DES OUVRAGES HYDRAULIQUES A PROXIMITE DU SITE AVANT LA MISE EN PLACE DU NOUVEAU RESEAU PIEZOMETRIQUE

- 5 AEP en amont hydraulique par rapport au site (30-35 mètres, nappe de la craie) ;
- 1 AEP en position latéral par rapport au sens d'écoulement (36 mètres, nappe de la craie) ;
- Puits et forages industriels, privés ou usage non défini (de 5 à 7,5 mètres) ;
- 1 puits d'eau industrielle sur le site (30 mètres, nappe de la craie), fin d'exploitation ;
- 1 puits particulier sur le site pour l'arrosage (2,5 mètres), fin d'exploitation.

LISTE DES SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION SUR LE SITE

Les zones sources potentielles sont directement fonction de l'activité exercée sur le site :

- Opération de mélange : les produits utilisés étaient des charges des solvants et des résines ;
- Opération de moulage : les produits utilisés étaient un adjuvant à base d'huile hydrosoluble. Des fuites importantes d'huile provenant des circuits hydrauliques des machines ont été notées à l'époque. L'huile était pompée, puis stockée dans une cuve de stockage, pour ensuite être éliminée. Actuellement les fosses sont rebouchées par de la terre de des cailloux en surface et par une couche de béton de 10 cm d'épaisseur environ ;
- Opérations de dégraissage : les produits utilisés étaient du TCE et du PCE (stockés dans des fûts pour le TCE et dans une cuve aérienne pour le TCE) ;
- Préparation de colles : les produits utilisés étaient du phénol, méthanol, toluène, éthanol et alcool à brûler.

Le type de stockage des produits sur le site était des stockages en cuves, en fûts, en conteneurs ou en « vrac ». Compte tenu du caractère ancien de certains stockages et de l'absence de rétention pour certaines cuves ou certaines zones de dépotage, les stockages représentent également une source potentielle de pollution.

De 1962 à 1986 les eaux des procédés industriels sont évacuées via une canalisation aérienne vers deux lagunes de décantation qui a priori n'étaient pas étanches. L'une des deux lagunes a été remblayée (sans curage préalable) entre 1985 et 1988 pour être remplacée par un nouvel ouvrage étanche. A partir de 1996, ces deux lagunes ne

sont utilisées qu'en tant que bassin de stockage des eaux usées de l'usine, puis évacuées et incinérées par une entreprise agréée.

Les eaux sanitaires du site étaient directement évacuées dans le sol par plusieurs puits jusqu'en 1965, puis par un égout se déversant dans un étang des alentours. Les eaux pluviales sont rejetées à partir de cette date par gravité dans le ruisseau alentour. Dès 1990, l'usine est connectée au tout à l'égout.

En 1996 des concentrations significatives en Chrome VI, chlorures, AOX et métaux lourds sont notées dans les rejets liquides effectués sur site. Ceux-ci, avant la mise en place des lagunes de décantation, auraient probablement été à l'origine d'une contamination des sols et des eaux souterraines. En ce qui concerne les effluents rejetés hors site (après décantation), des valeurs élevées pour les paramètres pH, DCO, MES, hydrocarbures totaux, ainsi que pour certains composés (Dichlorobenzène ; AOX ; Trichlorobenzène ; 1,2-cis-Dichloroéthylène ; 1,4-Dichloroéthylène ; Chloroforme ; AOX ; Ethylbenzène ; Toluène et Xylènes) sont notées.

Les déchets générés par l'activité du site sont mieux gérés à partir de 1991. Les déchets solides sont principalement des boues (avec des teneurs en phénol significatives) et des poussières (contenant des fibres d'amiante). Les déchets spéciaux sont stockés en fûts.

Divers incidents environnementaux ont été notés sur le site, notamment des fuites au niveau des canalisations (fuite de 4 m³ de fuel en 1986 et de 20 m³ de xylène en 1996) qui ont engendré un impact sur les sols et les eaux souterraines.

INVESTIGATIONS DE SOL ET ANALYSES D'EAU (1996)

En 1996, 18 sondages de sols dans les zones sources potentielles identifiées, ainsi que le prélèvement d'un échantillon d'eau souterraine dans un puits du site, ont été réalisés. Le gaz analysé des sols révèle une large gamme de solvants chlorés et de composés aromatiques. L'analyse au laboratoire des sols et de l'eau indique la présence de composés volatils (dont les solvants chlorés et les BTEX), d'hydrocarbures totaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de composés phénoliques, de PCB, de métaux (dont des lourds) et de cyanures.

Des concentrations en BTEX (de l'ordre de 30 000 mg/m³ dans les gaz des sols) et en xylènes (20 169 mg/m³) et en éthylbenzène (9 963 mg/m³) ont été notées sur la zone où a eu lieu une fuite en 1996.

Des concentrations élevées en solvants chlorés (concentrations maximales de 29 055 mg/m³ pour le PCE et de 170 mg/m³ pour le TCE) ont été notées dans les gaz des sols.

Des concentrations en benzène ont été détectées à des concentrations comprises entre 2,8 et 41 mg/kg dans 12 échantillons de sols sur les 16 analysés.

INVESTIGATIONS ENVIRONNEMENTALES (2002)

Les investigations de terrains suivantes ont eu lieu entre mars et juin 2002 dans le cadre de l'étape B de l'évaluation détaillée des risques entreprise sur le site :

- Forage de 73 sondages de sol entre 1,5 et 6 mètres de profondeur : prélèvement de sol et de gaz du sol (zone non saturée) ;
- Forage et installation de 14 piézomètres peu profonds (entre 7 et 10 mètres de profondeur) ;
- Forage et installation de 3 piézomètres profonds (au delà de 20 mètres de profondeur) ;
- Nivellement du sommet des tubes PVC de chaque piézomètre en vue de définir le sens d'écoulement des eaux souterraines au droit du site ;
- Prélèvement d'eau (au niveau du nouveau réseau de piézomètres mis en place et dans un puits privé) ;
- Analyse en laboratoire des échantillons de sol, de gaz, de boues et d'eau ;
- Caractérisation de la qualité environnementale des gaz de sol, des sols, des eaux souterraines et superficielles.

Le prélèvement du réseau de piézomètres a été effectué en mars 2002. Le pH (valeur moyenne de 7,11), la température (de 11 à 18,4°C) et la conductivité (de 928 à 1970 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ont été mesurés pour près de l'ensemble des piézomètres, l'oxygène dissout (de 0,5 à 8,5 mg/l) et le potentiel redox (de -177 à 108 mV) pour la moitié des ouvrages.

Le niveau piézométrique (juillet 2002) mesuré dans 5 ouvrages est de l'ordre de 40 m (NGF). Le sens d'écoulement des deux nappes captées (alluvions et sables) au droit du site est orienté sud-est avec un gradient hydraulique moyen estimé à 0,4% (cf. figure a). La nappe des alluvions serait a priori alimentée par le canal à proximité du site.

L'analyse sur site des gaz du sol et de quelques échantillons de sol s'est faite à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse équipé d'un détecteur-captateur d'électron (DELCD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour les composants suivants :

- Composés Organohalogénés Volatils (COV), sans le chlorure de Vinyle ;
- Composés du BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) ;
- Chlorobenzènes (chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène)

Les échantillons de sols et d'eau souterraine ont été analysés au laboratoire pour les paramètres suivants :

- les métaux (As, Ba, Pb, Cd, Cr total, Cu, Ni, Hg total, Zn et le Chrome VI) ;
- les Composés Organohalogénés Volatils (COV) comprenant principalement les CHOV et les BTEX ;
- les chlorobenzènes ;
- les HAP ;
- les hydrocarbures totaux (HCT) ;
- l'indice phénol ;
- les alcools ;
- le carbone organique total (COT) et la granulométrie pour 6 échantillons de manière à évaluer les vitesses de migration des contaminants éventuels en phase vapeur et en phase dissoute.

Des échantillons de boue et d'eau de surface ont été prélevés dans les deux lagunes du site et dans le fossé communal dans lequel le trop plein des lagunes a été rejeté dans le passé.

SUIVI DE LA QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES (2004)

A- Résultats de l'évaluation de la perméabilité des formations aquifères captées

L'interprétation des essais Lefranc amène à dire que les perméabilités estimées pour la nappe des alluvions et la nappe des sables du Tertiaire sont proches, environ 3×10^{-6} m/s.

Par contre, 4 zones se distinguent au niveau des alluvions :

- la partie sud-ouest du site : gradient hydraulique élevé de l'ordre de 2.9% (dû à l'alimentation de la nappe par le canal Nord) et perméabilité de 1.8×10^{-5} m/s ;
- la partie nord du site : gradient hydraulique très faible et perméabilités de l'ordre de 3×10^{-5} à 1×10^{-4} m/s ;
- la partie sud-est du site et la zone en aval du site : gradient hydraulique de l'ordre de 0.3% et perméabilités de l'ordre de 1×10^{-7} à 5.5×10^{-7} m/s ;
- La zone en aval éloigné : perméabilité de l'ordre de 4.8×10^{-5} m/s.

B- Résultats de la mesure des paramètres caractéristiques des formations rencontrées

Les mesures et paramètres physico-chimiques réalisées sont synthétisés dans le tableau ci-dessous :

Localisation	Aquifère	Valeur	Paramètres				
			pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Eh (mV)	OD (mg/l)
Sur site	Alluvions	Min	6.6	25.5	12.6	- 146	0.1
		Moyenne	7.1	580.8	14.7	- 35.4	1.9
		Max	7.6	990	17.6	143	7.1
Sur site	Thanétien	Min	7.2	866	13.1	643	0.07
		Moyenne	7.3	931	14.1	6 32.3	0.6
		Max	7.4	1 036	15.4	- 19	1.6
Hors site (amont)	Alluvions	Min	6.4	330	12.2	- 88	0.8
		Moyenne	6.9	751	13.5	- 71	0.8
		Max	7.2	993	14.7	- 39	0.8
Hors site (aval)	Alluvions	Min	6.9	219	11.2	- 5	0.4
		Moyenne	7.5	833	13.1	2.5	2.1
		Max	8.4	1 063	15.4	25	5.5

Tableau : Synthèse des mesures et paramètres physico-chimiques des formations rencontrées – Site confidentiel n°1

TABLEAU PRESENTANT LES PARAMETRES ANALYSES POUR L'EVALUATION DU POTENTIEL DE BIODEGRADATION DANS LES EAUX SOUTERRAINES DU SECTEUR

Paramètre	Amont		Ouvrages impactés par les BTEX		Ouvrages impactés par les COHV							Ouvrages impactés par les COHV/BTEX	
	MW6	MW9	MW3	E2	MW2	MW5	PMW3	E5	E7	E10	MW10	MW11	
	O ₂ (mg/l)	0,1	1,61	3,73	0,8	1,28	2,3	0,11	0,87	3,73	1,08	7,11	0,99
Red/ox (mV)	-100	-146	-63	-88	143	113	-19	-1	-1	25	-53	-4	
COD (mg/l)	1,5	3	11	9,8	4,6	7,7	3,3	3,4	3	2,1	5,5	5,6	
COT (mg/l)	2,5	2,1	21	27	6,7	7,4	1,7	30	6,8	2,8	5,9	6,1	
NO ₃ ⁻ (mg/l)	42	2	<0,44	<0,44	18	14	0,6	14	4,8	22	2,2	<0,44	
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,53	0,32	1,4	2	0,45	0,31	0,16	0,53	0,14	0,14	3,3	5,2	
N Kjeldahl (mg/l)	87	<1	2,4	1,4	29	<1	<1	<1	<1	<1	2	28	
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	100	<5	100	37	160	270	93	86	160	43	40	7	
S ²⁻ (mg/l)	<0,01	<0,01	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	<0,03	0,04	<0,03	<0,03	<0,03	0,037	<0,03	0,052	0,067	<0,03	<0,03	<0,03	
Fe ²⁺ (mg/l)	0,055	<0,05	8	0,19	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	<0,05	0,13	5,4	5,7	
Fe ³⁺ (mg/l)	<0,05	<0,05	4,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	6,9	0,44	
Fe total (mg/l)	<0,05	<0,05	13	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	12	6,2	
Cl ⁻ (mg/l)	22	<5	48	40	110	120	77	62	23	31	58	54	
K ⁺ (mg/l)	2,9	1,6	13	5,7	1,6	1,1	1,6	5,4	16	1,1	6,5	6,4	
Na ⁺ (mg/l)	21	1,2	41	28	28	32	30	26	12	12	30	26	
Methane (µg/l)	<5	<5	15	64	<5	80	43	43	<5	<5	9,2	3 500	
Ethane (µg/l)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	270	
Ethene (µg/l)	<10	<10	<10	<10	<10	37	39	<10	<10	<10	16	100	

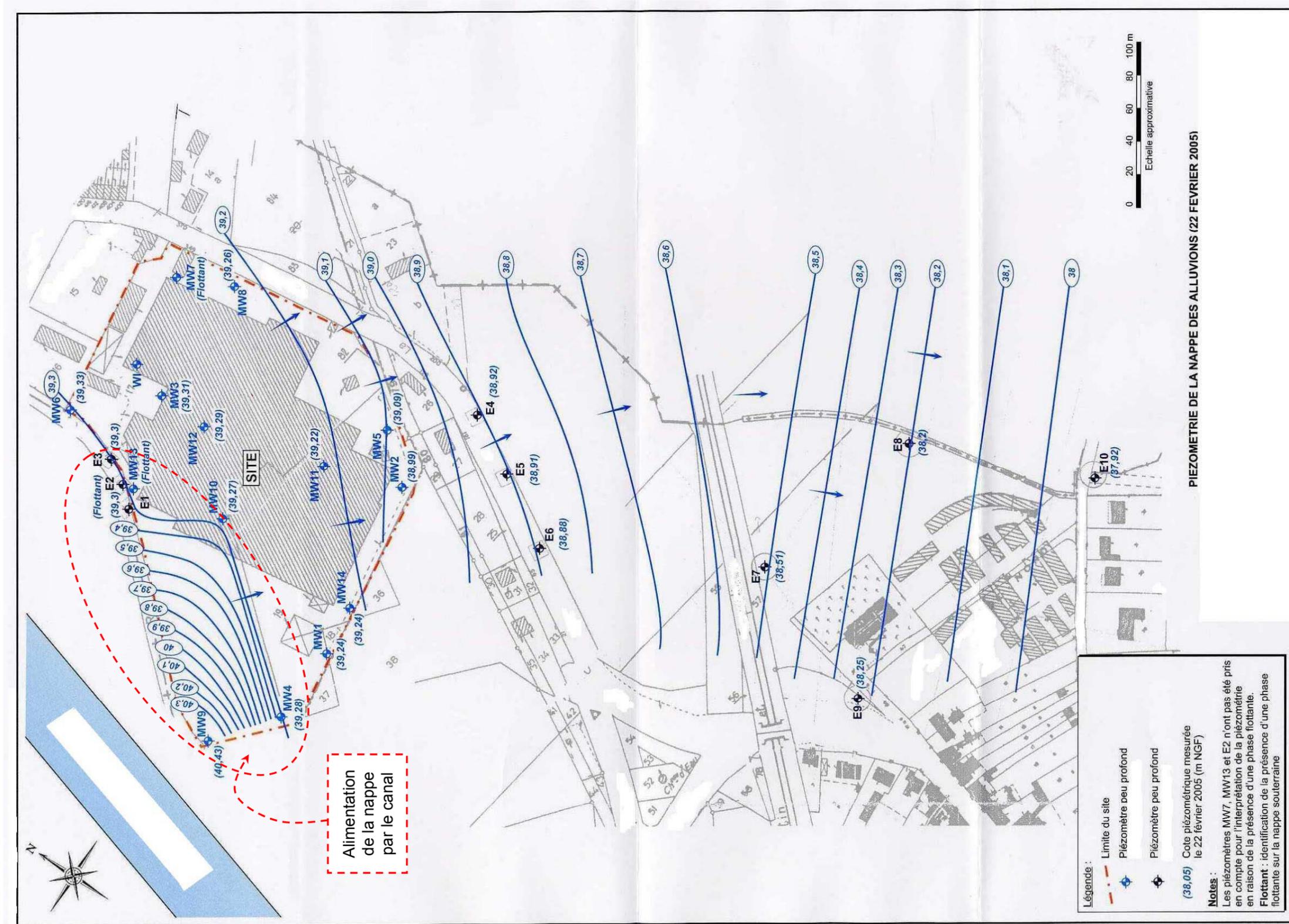


Figure a : Piézométrie de la nappe des alluvions en février 2002

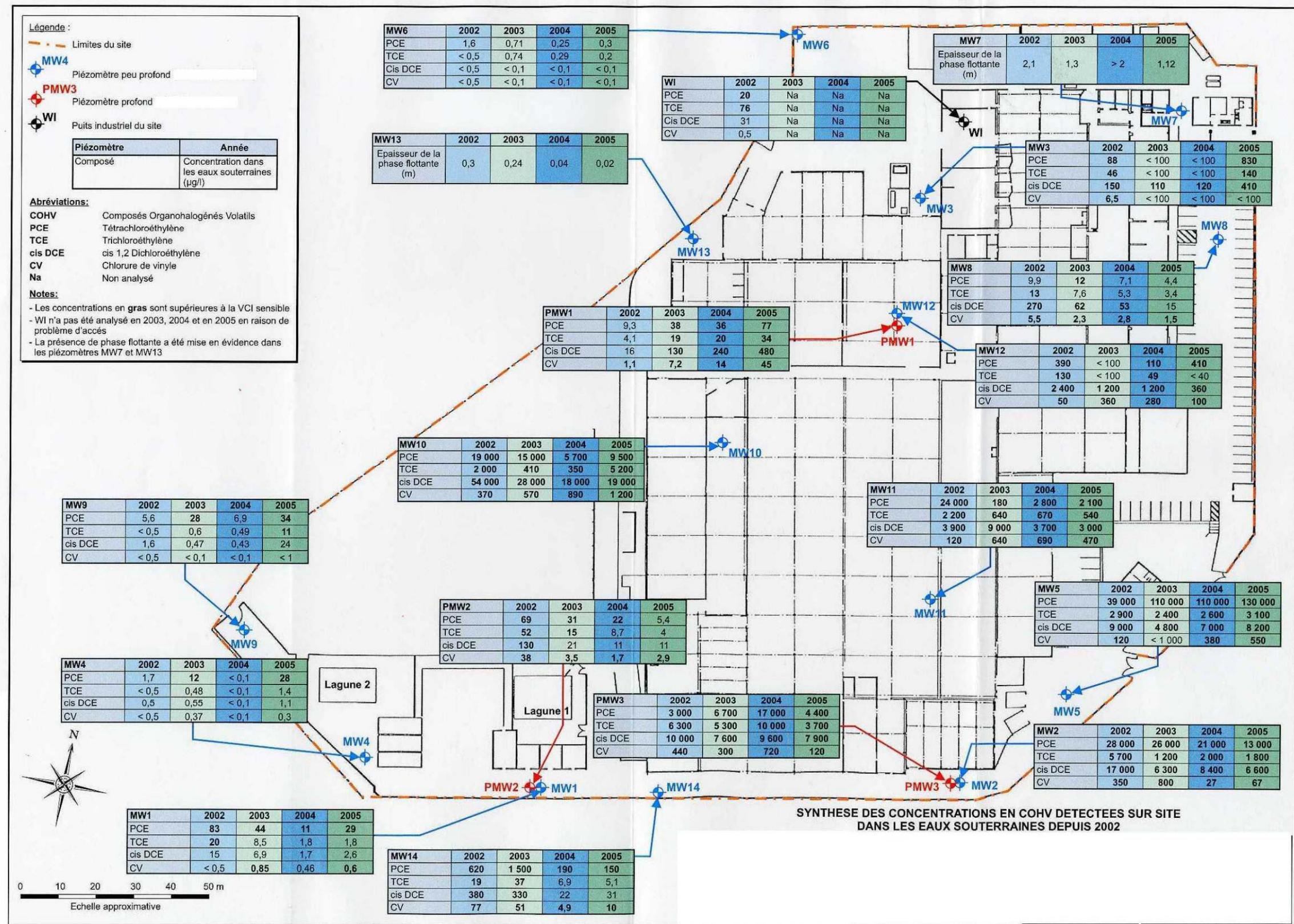


Figure b : Synthèse des concentrations en COHV détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002

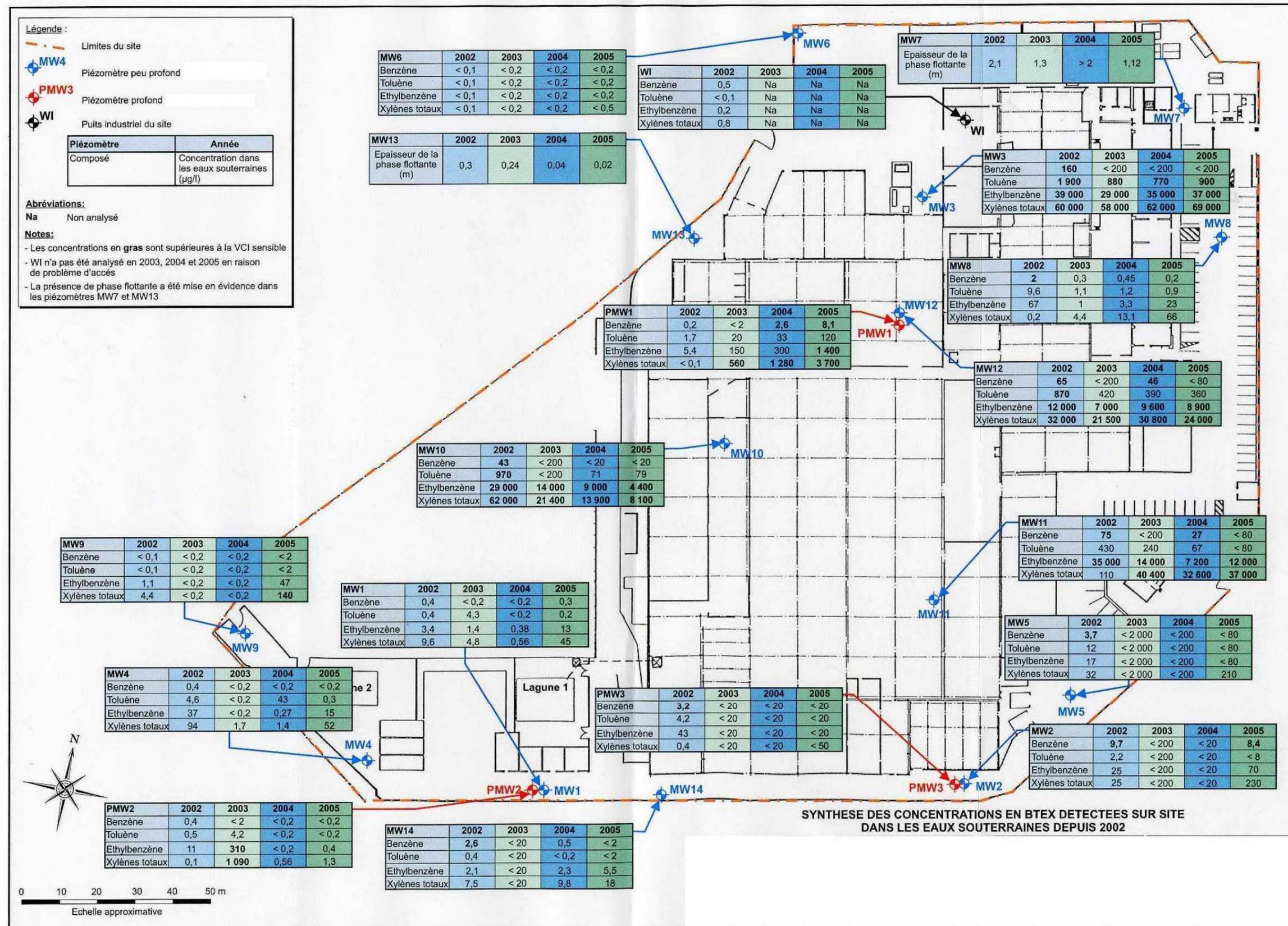


Figure c : Synthèse des concentrations en BTEX détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002

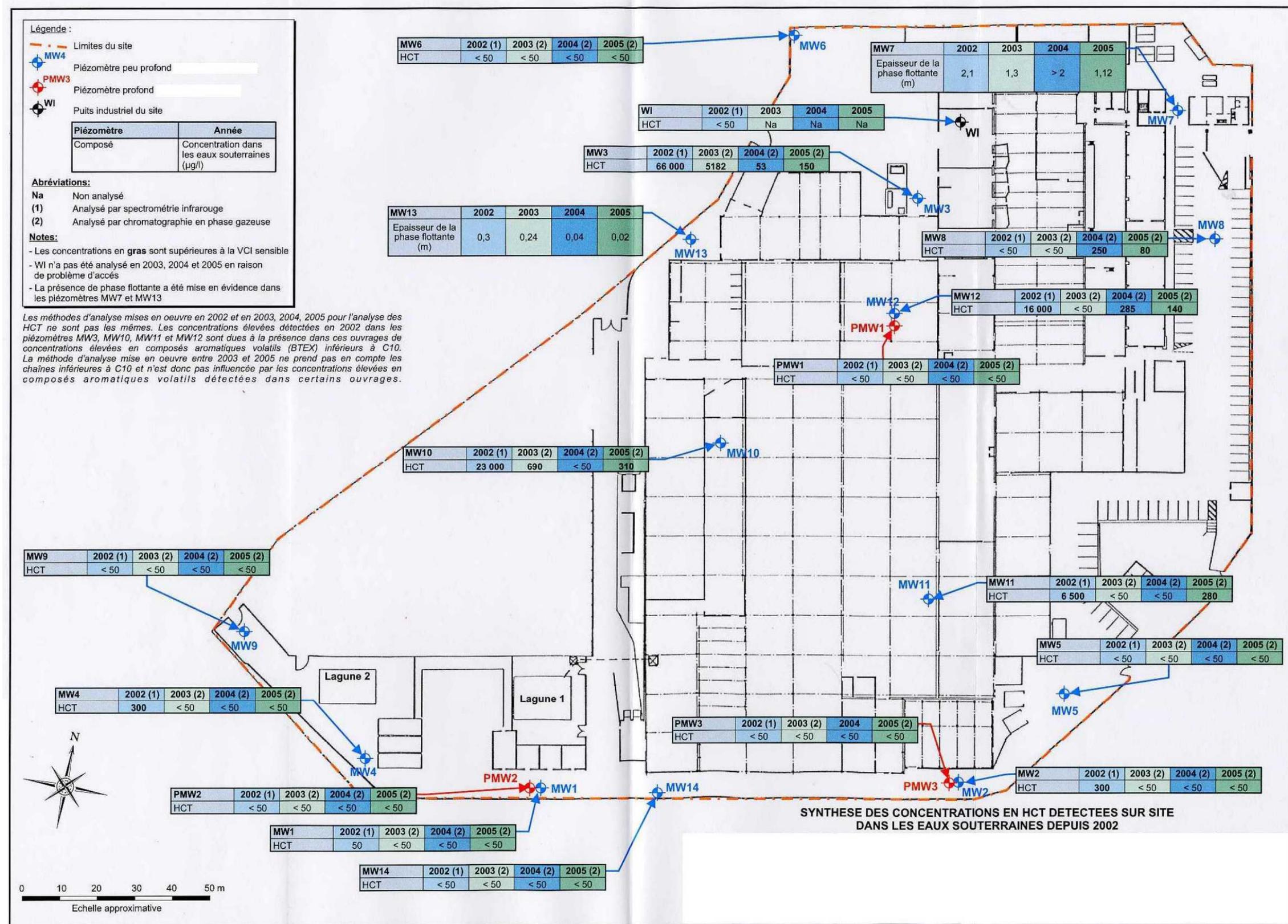


Figure d : Synthèse des concentrations en HCT détectées sur le site dans les eaux souterraines depuis 2002

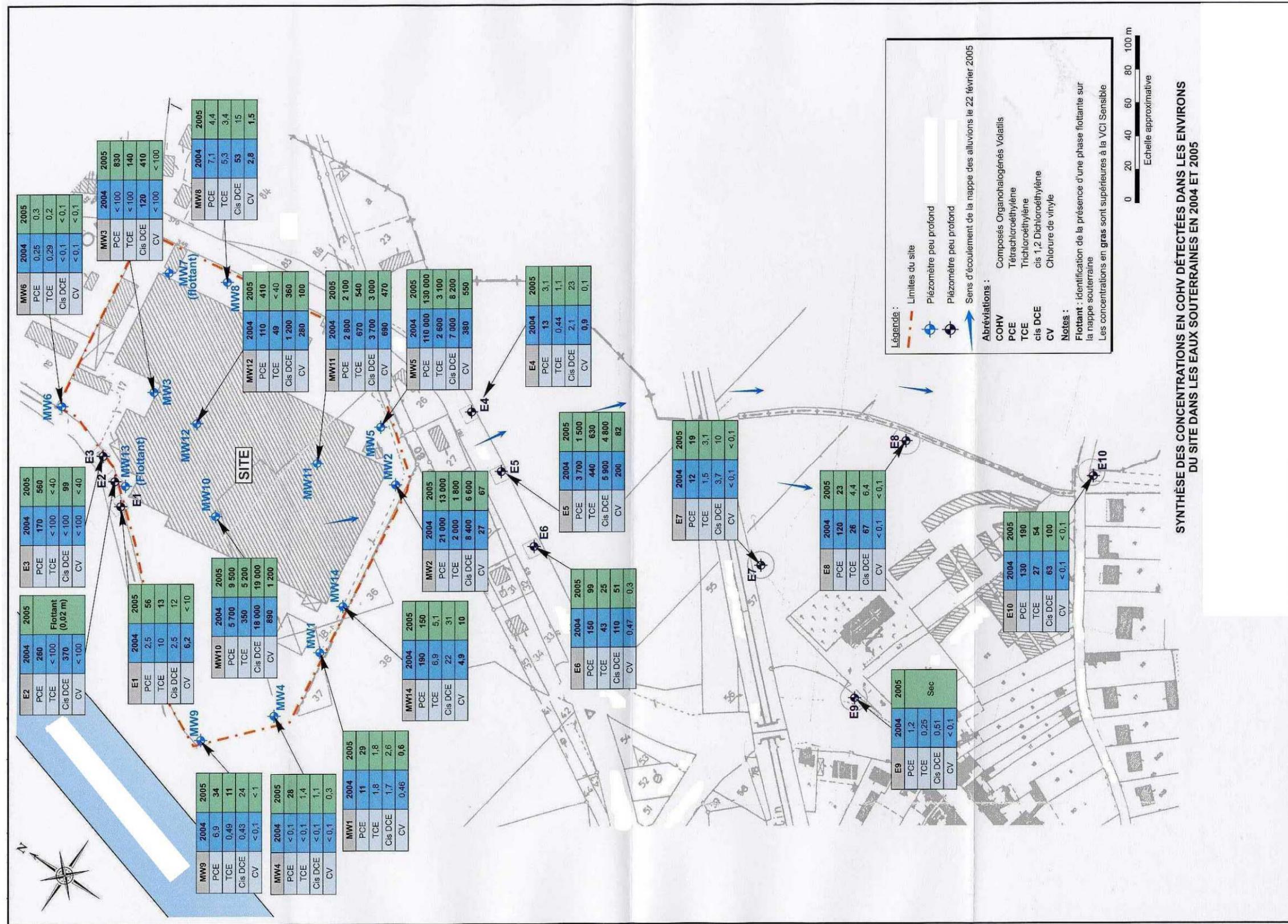


Figure e : Synthèse des concentrations en COHV détectées dans les environs du site dans les eaux souterraines en 2004 et 2005

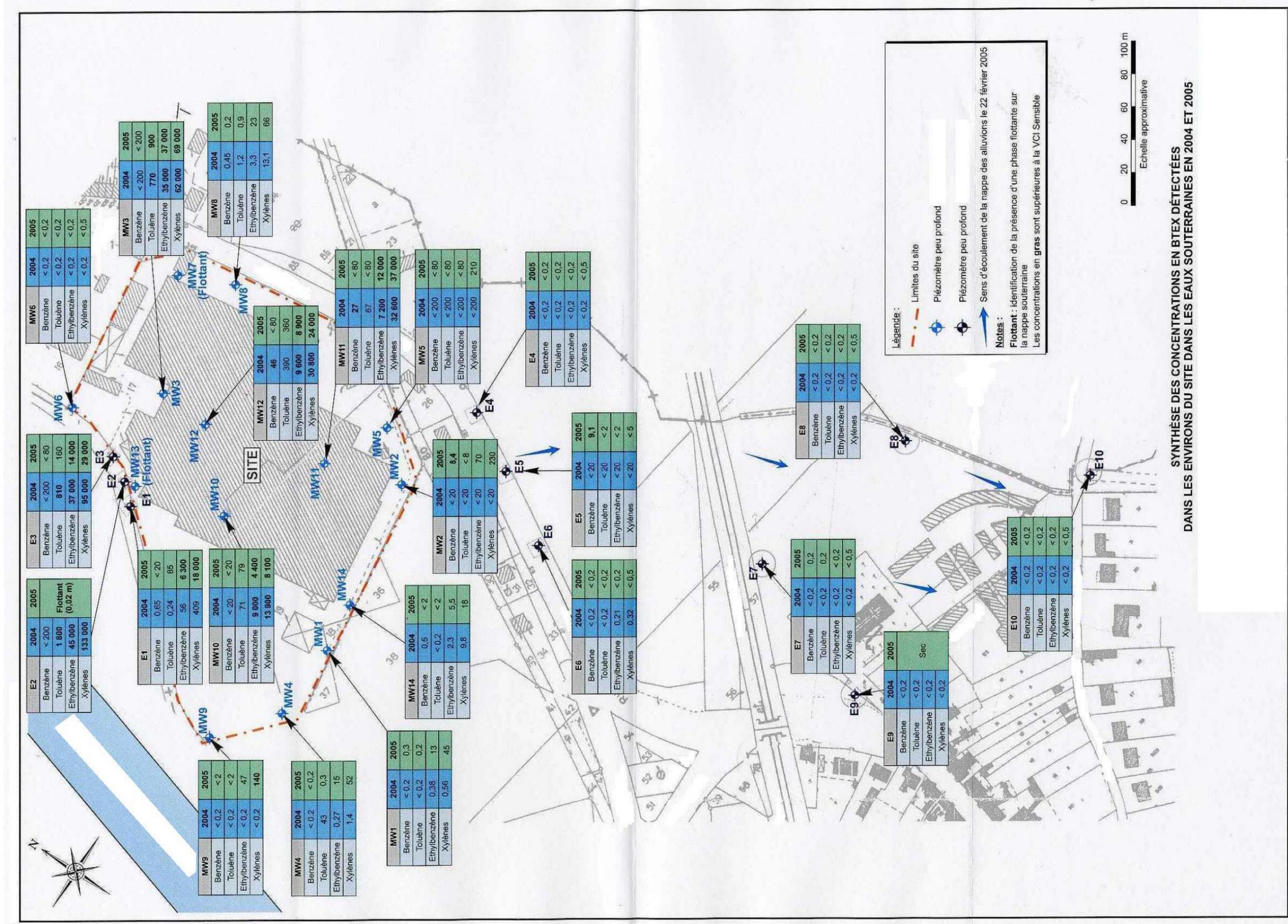


Figure f : Synthèse des concentrations en BTEX détectées dans les environs du site dans les eaux souterraines en 2004 et 2005

Annexe 2

Evolutions des concentrations en COV et BTEX sur le second site confidentiel entre 1997 et 2002

	Laboratoire d'analyses Date	N°1		N°2 août-00	N°3 janv-01	N°2 avr-01	N°3 juil-01	N°2 nov-01	N°2 mai-02		
		nov-97	mai-98							mars-99	fevr-00
Eaux souterraines au droit du site	P1	tetrachloroéthylène		21,1		<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
	trichloréthylène		25	6,4	9,3	<5	2,1	18	<0,2	6	<5
	cis 1,2dichloroéthylène										
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	111trichloroéthane			3,4		<5	<0,2	<50	<0,2	<50	<50
	11dichloroéthane										
	CCl4		1				<0,2	<100	<0,2	<100	<100
	chloroforme		1		2,8	<5	<0,2	<50	<0,2	<50	<50
	dibromochlorométhane										
	dichlorométhane										
	135triméthylbenzène										
	124triméthylbenzène										
	123triméthylbenzène										
	benzène					<5	<0,2	<2	<0,2	<2	<2
	toluène					<2	<0,2	<2	12	<2	<2
	éthylbenzène						<0,2	2			
	xylénes					<2	<0,5	<2	9	<2	<2
	P2	tetrachloroéthylène			21,9		<5	<0,2	<5	1,5	<5
trichloréthylène			3,6			<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
cis 1,2dichloroéthylène											
trans 1,2dichloroéthylène											
chlorure de vinyle											
éthylène/éthane											
111trichloroéthane			3,5		<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5	
11dichloroéthane											
CCl4											
chloroforme				1,4	<5	<0,2	<50	<0,2	<50	<50	
dibromochlorométhane											
dichlorométhane											
135triméthylbenzène											
124triméthylbenzène											
123triméthylbenzène											
benzène											
toluène					<2	<0,2	<2	0,7	<2	<2	
éthylbenzène											
xylénes					<2	<0,2	<2	0,7	<2	<2	

	Laboratoire d'analyses Date	N°1				N°2	N°3	N°2	N°3	N°2	N°2
		nov-97	mai-98	mars-99	févr-00	août-00	janv-01	avr-01	juil-01	nov-01	mai-02
Eaux souterraines au droit du site	P3 tetrachloroéthylène			21,63		<5	<0,2	<5	0,7	<5	<5
	trichloroéthylène			3,2		<5	7,2	<5	<0,2	<5	<5
	cis1,2dichloroéthylène										
	trans1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/ethane										
	111trichloroethane			3,3		<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
	11dichloroethane										
	CCl4										
	chloroforme					<5	13	<5	<0,2	<50	<50
	dibromochloromethane										
	dichloromethane										
	135trimethylbenzene										
	124trimethylbenzene										
	123trimethylbenzene										
	benzène										
	toluène					<2	<0,2	<2	0,4	<2	<2
	ethylbenzène										
	xylènes										
	P4 tetrachloroéthylène			21,9	1,1	<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
trichloroéthylène		440	243	87,8	295	60	140	82	110	250	
cis1,2dichloroéthylène		160	177		<10	31	80	110	70	130	
trans1,2dichloroéthylène					<0,2	<10	1,6	<10	<10	<10	
chlorure de vinyle					<5	<0,2	17	100	30	33	
éthylène/ethane					180	8	370	430	260	370	
111trichloroethane					<5	3,8	<5	<0,2	<5	<5	
11dichloroethane						2,8	<10	2	<10	<10	
CCl4		610			<2	<0,2	<2	<0,2	<2	<100	
chloroforme		520	13	10	<5	2,2	<5	3,5	<50	<50	
dibromochloromethane											
dichloromethane											
135trimethylbenzene											
124trimethylbenzene											
123trimethylbenzene											
benzène		15	15,4	20,4	40	4,3	30	24	16	25	
toluene					<2	4,5	<2	0,9	<2	<2	
ethylbenzene						0,5		<0,2			
xylènes					<2	2,2	<2	<0,2	<2	<2	

	Laboratoire d'analyses Date	N°1				N°2	N°3	N°2	N°3	N°2	N°2
		nov-97	mai-98	mars-99	fevr-00	août-00	janv-01	avr-01	juil-01	nov-01	mai-02
Eaux souterraines au droit du site	PU tétrachloroéthylène		10	23	7,5	<5	5,4	<5	6,8	7	6
	trichloréthylène	290	1100	634	1180	982	600	1100	1500	880	880
	cis 1,2dichloroéthylène		180			56	56	60	66	30	30
	trans 1,2dichloroéthylène						<0,2	<10	0,8	<10	<10
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	1,1,1trichloroéthane			9,5	2,2	<5	7	<50	4,7	<50	<50
	1,1dichloroéthane						5,7		8,5	<10	<10
	CCl4		830	6,3	8,1		6,5	<100	5	<100	<100
	chloroforme	826	2700	636	1170	192	790	800	790	440	400
	dibromochlorométhane										
	dichlorométhane										
	1,3,5triméthylbenzène										
	1,2,4triméthylbenzène										
	1,2,3triméthylbenzène										
	benzène		15			<5	<0,2	<2	<0,2	<2	<2
	toluène					<2	1,9	<2	1,2	<2	<2
	éthylbenzène										
	xylénes					<2	1,2	<2	<0,2	<2	<2
	PS tétrachloroéthylène					<5	<0,2	<5	2,5	<5	<5
	trichloréthylène				9,3	230	7,4	380	130	51	63
	cis 1,2dichloroéthylène					322	5,2	200	66	80	86
	trans 1,2dichloroéthylène						<0,2	<10	1,7	<10	<10
	chlorure de vinyle					78	<0,2	84	31	21	8
	éthylène/éthane					160	10	250	270	120	
	1,1,1trichloroéthane										
	1,1dichloroéthane						<0,2	<10	1,6	<10	<10
	CCl4										
	chloroforme					<5	<0,2	<50	2	<50	<50
	dibromochlorométhane										
dichlorométhane				471		<0,2	<50	<0,2	<50	<50	
1,3,5triméthylbenzène											
1,2,4triméthylbenzène											
1,2,3triméthylbenzène											
benzène				15,5	80	5,5	36	45	21	25	
toluène					3	20	<2	1,5	<2	<2	
éthylbenzène						<0,2		0,7			
xylénes					3	2,6	<2	2	<2	<2	

	Laboratoire d'analyses Date	N°1				N°2	N°3	N°2	N°3	N°2	N°2
		nov-97	mai-98	mars-99	févr-00	août-00	janv-01	avr-01	juil-01	nov-01	mai-02
Eaux souterraines au droit du site	P6 tetrachloroéthylène					<5	<0,2	<5	0,6	<5	<5
	trichloroéthylène					12	9,6	16	10	<5	<5
	cis 1,2dichloroéthylène					<10	<0,2	<10	0,3	<10	<10
	trans 1,2dichloroéthylène						<0,2		0,7	<10	<10
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane					15	27	23	44	18	20
	111trichloroéthane					<5	1,4	<50	<0,2	<50	<50
	1,1dichloroéthane						<0,2		1,3	<10	<10
	CCl4										
	chloroforme					<5	2,6	<50	1,4	<50	<50
	dibromochloromethane										
	dichloromethane										
	135triméthylbenzène				13,5						
	124triméthylbenzène				7,4		<0,2		<0,2		
	123triméthylbenzène				14,3						
	benzène				297	5	12	8	11	6	6
	toluène				134	<2	13	<2	3,1	<2	<2
	éthylbenzène				12		1,3		2,6		
xylénes				84	<2	4	4	5,4	<2	4	

	Laboratoire d'analyses Date	N°1		févr-00	N°2 août-00	N°3 janv-01	N°2 avr-01	N°3 juil-01	N°2 nov-01	N°2 mai-02	
		nov-97	mai-98								mars-99
Eaux souterraines hors du site	P7 tetrachloroéthylène										
	trichloréthylène				<5	2,9	<5	1,6	<5	<5	
	cis 1,2dichloroéthylène										
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	1,1,1trichloroéthane				1,6	<5	<0,2	<50	<0,2	<50	<50
	1,1dichloroéthane										
	CCl4										
	chloroforme										
	dibromochloromethane				1,4		<0,2		<0,2		
	dichloromethane				2230		<0,2	<50	<0,2	<50	<50
	135triméthylbenzène				13,5						
	124triméthylbenzène				77,7						
	123triméthylbenzène				14,3						
	benzène										
	toluène					<2	1,5	<2	0,5	<2	<2
	éthylbenzène				6		<0,2		<0,2		
	xylènes				25,1	<2	<0,6	<2	<0,2	<2	<2
	P8 tetrachloroéthylène				1,6	<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
	trichloréthylène					<5	1,1	<5	1,1	<5	<5
	cis 1,2dichloroéthylène										
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	1,1,1trichloroéthane										
	1,1dichloroéthane										
	CCl4										
chloroforme											
dibromochloromethane											
dichloromethane				472		<0,2	<50	<0,2	<50	<50	
135triméthylbenzène											
124triméthylbenzène											
123triméthylbenzène											
benzène											
toluène					<2	<0,2	<2	0,5	<2	<2	
éthylbenzène											
xylènes											

	Laboratoire d'analyses Date	N°1				N°2	N°3	N°2	N°3	N°2	N°2
		nov-97	mai-98	mars-99	févr-00	août-00	janv-01	avr-01	juil-01	nov-01	mai-02
Ruisseau amont	tetrachloroéthylène										
	trichloroéthylène										
	cis 1,2dichloroéthylène										
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	111trichloroéthane										
	1,1dichloroéthane										
	CCl4										
	chloroforme										
	dibromochlorométhane										
	dichlorométhane										
	135triméthylbenzène										
	124triméthylbenzène										
	123triméthylbenzène										
	benzène										
	toluène					<2	<0,2	<2	0,5	<2	<2
	éthylbenzène										
xylénes											
Ruisseau aval	tetrachloroéthylène										
	trichloroéthylène										
	cis 1,2dichloroéthylène										
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	111trichloroéthane										
	1,1dichloroéthane										
	CCl4										
	chloroforme					<5	<0,2	<50	1,2	<50	<50
	dibromochlorométhane										
	dichlorométhane										
	135triméthylbenzène										
	124triméthylbenzène										
	123triméthylbenzène										
	benzène										
	toluène					<2	<0,2	<2	0,9	<2	<2
	éthylbenzène										
xylénes											

	Laboratoire d'analyses Date	N°1				N°2	N°3	N°2	N°3	N°2	N°2
		nov-97	mai-98	mars-99	févr-00	août-00	janv-01	avr-01	juil-01	nov-01	mai-02
Sources	S1	tetrachloroéthylène				<5	<0,2	<5	<0,2	<5	<5
	trichloroéthylène		20		6,5	<5	3,4	<5	6,4	<5	<5
	cis 1,2dichloroéthylène		15			<10	8,9	<10	8,4	<10	<10
	trans 1,2dichloroéthylène										
	chlorure de vinyle										
	éthylène/éthane										
	1,1,1trichloroéthane										
	1,1dichloroéthane										
	CCl4						<0,2		<0,2		
	chloroforme		36		12	<5	11	<50	11	<50	<50
	dibromochloromethane										
	dichloromethane										
	1,3,5triméthylbenzène										
	1,2,4triméthylbenzène										
	1,2,3triméthylbenzène										
	benzène										
	toluène					<2	<0,2	<2	1,5	<2	<2
	éthylbenzène										
	xylénes					<2	<0,5	<2	0,4	<2	<2
	S4	tetrachloroéthylène									
trichloroéthylène											
cis 1,2dichloroéthylène											
trans 1,2dichloroéthylène											
chlorure de vinyle											
éthylène/éthane											
1,1,1trichloroéthane											
1,1dichloroéthane											
CCl4											
chloroforme											
dibromochloromethane											
dichloromethane											
1,3,5triméthylbenzène											
1,2,4triméthylbenzène											
1,2,3triméthylbenzène											
benzène											
toluène					<2	<0,2	<2	1,6	<2	<2	
éthylbenzène											
xylénes					<2	<0,2	<2	0,6	<2	<2	



**Centre scientifique et technique
Service EPI**

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