

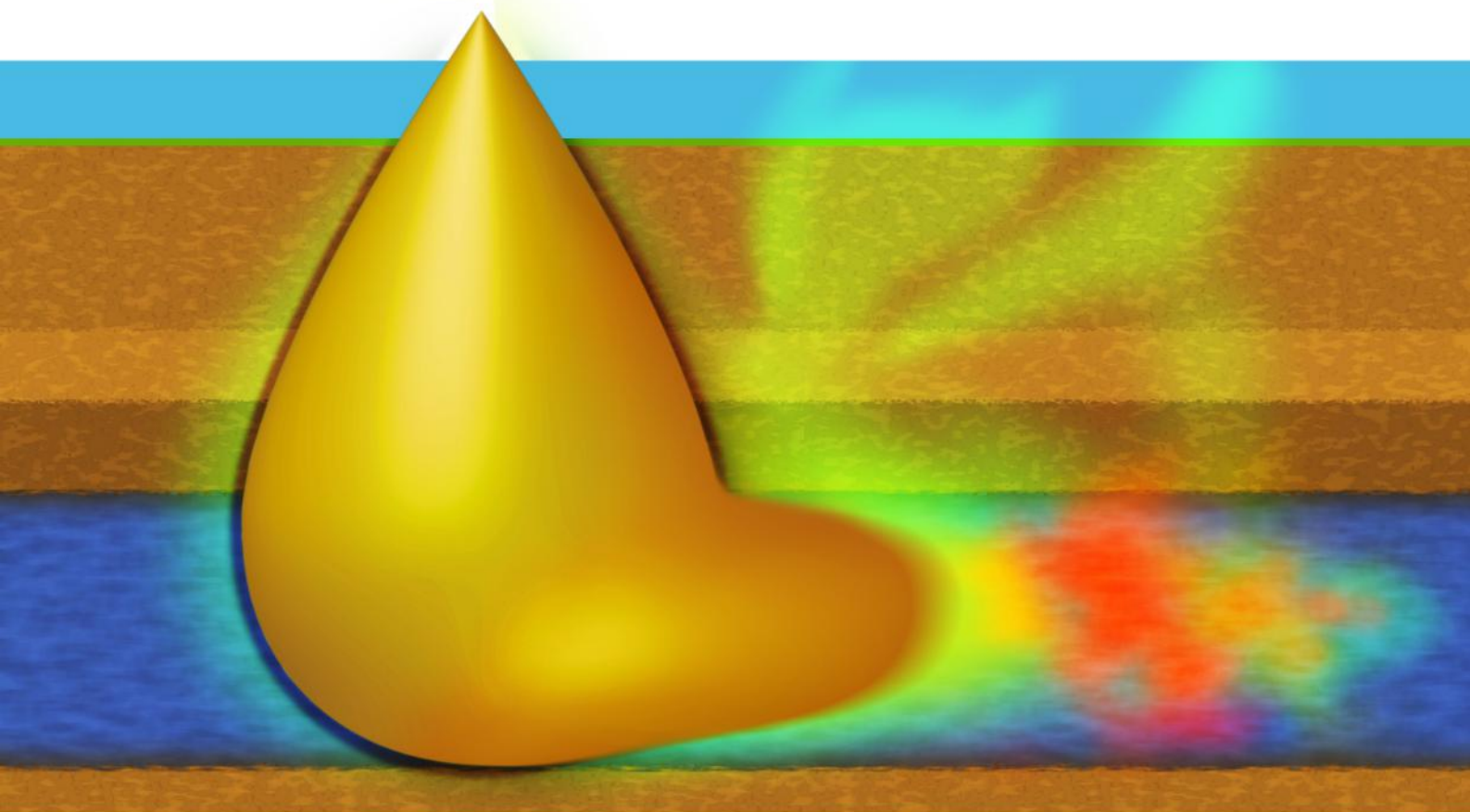


Programme R&D MACAOH (2001-2006)

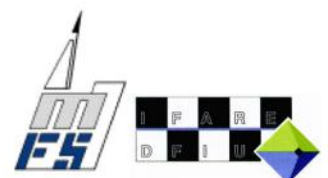
(Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des composés Organo-Halogénés)

ATTÉNUATION NATURELLE DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LES AQUIFÈRES

GUIDE MÉTHODOLOGIQUE



CONNAÎTRE POUR AGIR



Crédit illustration de couverture et maquette intérieure : V-TECHNOLOGIES pour l'ADEME

Coordination technique : Claude MOUTON – Département Sites et Sols Pollués – ADEME Angers

Suivi communication : Agnès HEYBERGER – Service Communication Professionnelle et Éditions – ADEME Angers

A consulter également :

Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH.

Pour télécharger : www.ademe.fr/publications (document en téléchargement)

Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Programme R&D MACAOH.

Pour télécharger : www.ademe.fr/publications (document en téléchargement)



L'ADEME en bref

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Elle participe à la mise en oeuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines (la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit) et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

www.ademe.fr



© ADEME 2007

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

Le présent ouvrage a été élaboré par :

- ▲ **Jean-Marie CÔME** (BURGÉAP, Directeur Recherche & Développement)
Coordonnateur du programme MACAOH
- ▲ **Sébastien KASKASSIAN** (BURGÉAP, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Marcel ROPARS** (Institut Français du Pétrole, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Michel QUINTARD** (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, Directeur de Recherche CNRS)
Expert scientifique du programme MACAOH
- ▲ **Timothy M. VOGEL** (Université Claude Bernard Lyon I, Professeur)
- ▲ **Olivier RAZAKARISOA** (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Fabien NEX** (BURGÉAP, Ingénieur de Recherche)
- ▲ **Gerhard SCHÄFER** (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, Professeur de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, Directeur de l'IFARE)
- ▲ **Frank HAESELER** (Institut Français du Pétrole, Chef du département géochimie, Chef de Projet Sites Pollués)

Responsable du programme MACAOH pour l'ADEME :

- ▲ **Claude MOUTON**, Ingénieur au Département Sites et Sols Pollués

L'interprétation des résultats issus de la mise en œuvre des recommandations du guide est de la seule responsabilité des utilisateurs du présent document.
Les mentions de noms commerciaux ne constituent pas une recommandation à leur utilisation.

Le présent document s'inscrit dans une collection d'ouvrages relatifs au programme MACAOH :

Rapports d'études

Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg. Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., 2006, 262 p.

[Mots-clés : milieu poreux, aquifère, saturation résiduelle, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, déconvolution, traçage bisoluble]

Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison. Rapport final ADEME, Volume II, Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Quintard M., Schäfer G., Côme J.M., Mosé R., Kaskassian S., Delaplace P., Nex F., Haeseler F.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Guides méthodologiques

Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Kaskassian, S., Ropars M., Razakarisoa O., Quintard M., Schäfer G., Haeseler F., 142 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu poreux, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Ropars M., Kaskassian, S., Quintard M., Vogel T., Razakarisoa O., Nex F., Schäfer G., Haeseler F., 230 p.

[Mots-clés : aquifère, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dichloroéthylène, chlorure de vinyle, éthène, éthane, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation numérique, atténuation naturelle, bilan de masse]

Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères - Guide méthodologique ADEME - Collection ADEME « Connaître pour Agir » - Programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), Côme J.M., Quintard M., Schäfer G., Mosé R., Delaplace P., Haeseler F., 191 p.

[Mots-clés : modélisation numérique, benchmark, milieu souterrain, aquifère, écoulement triphasique, saturation résiduelle, composé organo-chloré aliphatique, chloroéthène, dissolution, volatilisation, sorption, biodégradation]

Les trois guides méthodologiques sont téléchargeables sur le site Internet de l'ADEME (www.ademe.fr).

Par ailleurs, une thèse de Doctorat co-dirigée par G. SCHÄFER (IMFS/IFARE) et T. VOGEL (U. Lyon I), et co-financée par l'ADEME et BURGÉAP, a été réalisée en synergie avec le programme MACAOH :

Nex F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.

SOMMAIRE

■	RÉSUMÉ	9
■	1 INTRODUCTION	13
	1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH.....	13
	1.2 Contexte.....	13
	1.3 Objectifs et contenu du guide méthodologique.....	16
■	2 L'ATTÉNUATION NATURELLE : CONCEPTS CLÉS, PROTOCOLES DISPONIBLES ET MÉTHODOLOGIE PROPOSÉE	19
	2.1 Les concepts d'« Atténuation Naturelle » et d' « Atténuation Naturelle sous Surveillance ».....	19
	2.1.1 Etats-Unis.....	19
	2.1.2 Europe.....	20
	2.2 Protocoles pris en compte par le groupement MACAOH.....	21
	2.2.1 Historique.....	21
	2.2.2 Protocole de l'USEPA (Etats-Unis).....	22
	2.2.3 Protocole de l'Environment Agency (Angleterre/Pays de Galles).....	23
	2.2.4 Protocole du programme R&D NOBIS (Pays-Bas).....	23
	2.3 Retours d'expérience.....	24
	2.4 Critique des approches existantes.....	28
	2.5 Méthodologie proposée.....	29
■	3 MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS L'ATTÉNUATION NATURELLE : CONCEPTS, FORMULATIONS MATHÉMATIQUES ET MÉTHODES D'ACQUISITION DES PARAMÈTRES	32
	3.1 Effets d'échelle.....	33
	3.1.1 Echelles d'observation et de modélisation.....	33
	3.1.2 Description microscopique	34
	3.1.3 Description macroscopique.....	34
	3.1.4 Descriptions mésoscopique et mégascopique.....	35
	3.2 Equations fondamentales d'écoulement et de transport de masse.....	35
	3.2.1 Equation de conservation de la masse en système multiphasique.....	35
	3.2.2 Ecoulement des fluides non miscibles.....	36
	3.2.3 Lois de Darcy généralisées.....	37
	3.3 Mécanismes de dispersion hydrodynamique.....	38
	3.3.1 Dispersion mécanique.....	39
	3.3.2 Diffusion moléculaire	41
	3.4 Mécanismes de transferts de masse entre phases (dissolution, volatilisation, adsorption).....	41
	3.4.1 Modèle équilibre local et modèle non-équilibre local.....	41
	3.4.2 Transfert de masse phase organique / eau (dissolution).....	43
	3.4.3 Transfert de masse eau/gaz et phase organique/gaz (volatilisation).....	47
	3.4.4 Transfert de masse entre la phase eau et la phase solide (adsorption).....	48
	3.5 Mécanismes destructifs (biodégradation et dégradation abiotique).....	50
	3.5.1 Biodégradation des organo-chlorés aliphatiques par voie métabolique ou cométabolique - illustration pour les chloroéthènes.....	50

3.5.2	Dégradations abiotique et biologique des chloroéthanés et chlorométhanés.....	61
3.5.3	Dégradation biologique : les différences fondamentales entre les organo-chlorés aliphatiques et les hydrocarbures pétroliers	65
3.5.4	Synthèse des réactions de dégradation des principaux organo-chlorés aliphatiques.....	65
3.5.5	Cinétiques de dégradation.....	67
3.6	« Dilution ».....	76
3.7	Acquisition des paramètres	76
3.7.1	Convection.....	76
3.7.2	Dispersion hydrodynamique	78
3.7.3	Dissolution.....	80
3.7.4	Volatilisation	81
3.7.5	Adsorption.....	82
3.7.6	Dégradation biologique et abiotique	83
3.7.7	« Dilution ».....	94
4	ÉTAPE 1 : ANALYSE PRÉLIMINAIRE DES DONNÉES	94
4.1	Synthèse des données disponibles.....	94
4.2	Evolution dans le temps des concentrations en polluants.....	95
4.3	Schéma conceptuel initial.....	97
5	ETAPE 2 : EVALUATION QUALITATIVE DE LA BIODÉGRADATION	97
5.1	Problématique d'une approche qualitative de la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques.....	97
5.1.1	La question des pondérations et des scores.....	97
5.1.2	Méthodologie retenue pour l'évaluation qualitative de la biodégradation.....	98
5.2	Zone Saturée : paramètres à mesurer pour évaluer la dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques.....	99
5.2.1	Composés organo-chlorés aliphatiques, intermédiaires métaboliques et produits « finals »	100
5.2.2	Conditions redox de l'aquifère.....	101
5.2.3	Sources de carbone.....	102
5.2.4	Paramètres généraux.....	103
	Synthèse sur les paramètres à mesurer.....	103
5.2.5	Définition de « packs analytiques » pour la mesure des paramètres.....	106
5.2.6	Paramètres non retenus.....	111
5.3	Zone Non Saturée : paramètres à mesurer pour évaluer la dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques.....	114
5.4	Expertise des données pour la zone saturée.....	116
5.5	Exemples d'applications (sites industriels MACAOH)	120
5.5.1	Site A (sables, biodégradation forte).....	120
5.5.2	Site B (limons, volatilisation forte, biodégradation faible).....	123
5.5.3	Site C (Plate-forme expérimentale SCERES à Strasbourg).....	126
6	ETAPE 3 : EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE	128
6.1	Objectifs et méthodes.....	128
6.2	Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans la zone source (zone saturée et zone non saturée)	129
6.2.1	Démarche générale.....	129
6.2.2	Evaluation du flux massique de composés dissous issus de la zone source.....	131
6.2.3	Evaluation du flux massique de composés volatilisés issus de la zone source.....	133
6.2.4	Prise en compte de la biodégradation des organo-chlorés dans la zone source.....	134
6.2.5	Exemple d'application (site B du programme MACAOH).....	136

6.3	Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache de composés dissous (zone saturée)	142
6.3.1	Pré-requis pour une évaluation dans un panache 2D-homogène.....	142
6.3.2	Bilan de masse et démarche générale dans le panache 2D-homogène.....	144
6.3.3	Estimation du flux massique associé à chaque mécanisme dans le panache 2D-homogène.....	149
6.3.4	Exemple d'application (site A du programme MACAOH).....	158
6.4	Evaluation quantitative des mécanismes d'atténuation naturelle dans le panache de vapeurs (zone non saturée)	177
6.4.1	Panache de vapeurs générées par une zone source localisée dans la zone non saturée.....	177
6.4.2	Panache de vapeurs générées par des composés dissous dans la nappe.....	179
6.5	Discretisation 2D / 3D des données dans les panaches	181
7	ETAPE 4 : PRÉVISION DE L'ÉVOLUTION DES SATURATIONS (ZONE SOURCE) ET DES CONCENTRATIONS (PANACHES DISSOUS ET GAZEUX)	183
7.1	Typologie des situations à modéliser.....	183
7.2	Evolution de la zone source (zone saturée et zone non saturée).....	184
7.3	Evolution du panache de composés dissous (zone saturée).....	185
7.4	Evolution du panache de vapeurs (zone non saturée).....	185
8	ETAPE 5 : SURVEILLANCE À LONG TERME DES EAUX SOUTERRAINES (ATTÉNUATION NATURELLE SOUS SURVEILLANCE)	186
8.1	Objectifs.....	186
8.2	Réseau de points de mesure.....	187
8.3	Paramètres à mesurer et fréquence des campagnes de mesure.....	188
8.3.1	Phase I : suivi à court terme.....	188
8.3.2	Phase II : suivi à long terme	188
8.4	Interprétation des données.....	189
9	BIBLIOGRAPHIE	192
10	NOMENCLATURE	198
11	GLOSSAIRE	201
12	ABRÉVIATIONS	205
13	RÉFÉRENCES NORMATIVES	207
14	LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES	210
	ANNEXE I	
	PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES	214
	ANNEXE II	
	SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES CONSTANTES DE DÉGRADATION DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES	218
	PRESENTATION DES PARTENAIRES	224
	LES AUTEURS	227

RÉSUMÉ

Dans le contexte des sites et sols pollués par des composés organo-chlorés aliphatiques, l'Atténuation Naturelle est une thématique récente aux enjeux scientifiques, techniques et économiques importants. Les concepts d'« Atténuation Naturelle » et d'« Atténuation Naturelle sous Surveillance » (proposition de traduction française du terme anglophone de « *Monitored Natural Attenuation* » (MNA)) revêtent un contenu différent selon les Etats, ce qui nécessite de clarifier leur sens. A l'heure actuelle, la France n'a pas énoncé officiellement de définition concernant ces concepts.

Concepts et protocoles de référence

Les travaux méthodologiques proposés dans ce guide se sont appuyés sur les définitions de la Directive USEPA/OSWER n°9200.4-17P de 1999 :

- le terme « **Atténuation Naturelle** » (AN) englobe une variété de mécanismes physiques, chimiques ou biologiques qui, sous des conditions favorables, réduisent sans intervention humaine la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des polluants dans les sols ou les eaux souterraines. Ces mécanismes in situ comprennent la biodégradation, la dispersion, la dilution, la sorption, la volatilisation, ainsi que la stabilisation, la transformation ou la destruction des polluants par voie chimique ou biologique ;
- le terme « **Atténuation Naturelle sous Surveillance** » (ANS) traduit la capacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle (dans le contexte d'une approche de réhabilitation « attentivement » contrôlée et suivie) à atteindre les objectifs de réhabilitation spécifiques du site dans un délai considéré comme raisonnable comparé à ceux des méthodes « actives » (méthodes impliquant une action anthropique sur la pollution tels que le pompage/traitement, le stripping, la biodégradation in situ...).

Dans cette Directive, l'USEPA reconnaît que l'Atténuation Naturelle sous Surveillance est une **méthode de dépollution** qui peut être appropriée sur certains sites. Cette méthode n'est cependant pas synonyme de « *no action* » ou de « *walk away* », c'est une méthode dite « passive » qui exige des études préalables approfondies pour évaluer la capacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle à atteindre les objectifs de dépollution dans le délai fixé. Au terme de ces études, la mise en œuvre de cette méthode se traduit par une **surveillance à long terme du site** pour vérifier l'adéquation des données mesurées aux prévisions. Un critère important pour l'acceptation de l'ANS concerne la **durée maximale octroyée à l'Atténuation Naturelle pour atteindre les objectifs de dépollution**. Cette durée maximale n'est pas fixée par la Directive, elle est à discuter pour chaque site dans l'étape de comparaison de l'ANS avec des techniques « actives ».

L'Atténuation Naturelle des composés organiques (essentiellement les hydrocarbures pétroliers et plus récemment les composés organo-chlorés aliphatiques) dans les aquifères est étudiée depuis les années 1980. Les applications de l'Atténuation Naturelle sous Surveillance aux organo-chlorés aliphatiques sont récentes (fin des années 1990) et limitées (quelques centaines de sites en 2004, en majorité aux Etats-Unis).

La documentation concernant l'ANS est organisée sous forme de guides méthodologiques et diverses documentations techniques associées, en majorité d'origine américaine. Le document de référence considéré par la plupart des acteurs (et également par le groupement MACAOH) est le **protocole de l'USEPA de 1998 « *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128* »**.

Spécificités de la démarche proposée

Vis-à-vis des définitions de la Directive OSWER et des protocoles existants (en particulier celui de l'USEPA), les principales spécificités de la démarche adoptée pour ce guide concernent les points suivants :

- ▲ **les mécanismes en jeu** : l'évaluation de l'Atténuation Naturelle concerne **l'ensemble des mécanismes et compartiments** dans le milieu souterrain, et pas seulement le panache de composés dissous. Les mécanismes considérés sont ceux de la Directive OSWER mais également la **dissolution**, qui est le mécanisme fondateur de la pollution des eaux souterraines. Le classement de ces mécanismes en fonction du compartiment du milieu souterrain est le suivant :
 - **l'atténuation de la zone source** : les mécanismes principaux sont les échanges phase organique/eau (dissolution) et phase organique/gaz (volatilisation) ainsi que la biodégradation (phase eau) dans certaines situations. Ces mécanismes génèrent deux panaches (composés dissous et gazeux) interagissant l'un avec l'autre,
 - **l'atténuation du panache de composés dissous** par différents mécanismes : convection, dispersion (et éventuellement diffusion), adsorption, volatilisation, dégradation abiotique et biotique, « dilution » ;
 - **l'atténuation du panache de composés gazeux** par différents mécanismes : diffusion (et éventuellement convection), adsorption, dégradation abiotique et biotique, « dilution » (en particulier dissolution des vapeurs par la pluie) ;
- ▲ **l'évaluation qualitative de la biodégradation** : nous n'avons pas retenu de méthode des scores, jugée trop réductrice de la complexité d'un site. L'évaluation est conduite sous forme d'**expertise sur les données**, celles-ci étant issues d'une liste de paramètres physico-chimiques à analyser associés à un seuil de concentration ;
- ▲ **l'évaluation quantitative des mécanismes impliqués dans l'Atténuation Naturelle** : une méthode de type **bilan de masse** a été développée pour estimer la part de chacun des mécanismes impliqués dans l'Atténuation Naturelle (pour les trois compartiments du milieu souterrain) ;
- ▲ **la prévision à terme des saturations en phase organique et des concentrations aqueuses et gazeuses** : des propositions méthodologiques sont formulées pour les travaux de modélisation. Une attention particulière est portée sur les approches prenant en compte la phase organique, sans laquelle il n'est formellement pas possible de rendre compte de la diminution des concentrations dans le temps en limite amont du panache de composés dissous ou gazeux.

Méthodologie proposée

La méthodologie proposée pour évaluer les mécanismes d'Atténuation Naturelle des organo-chlorés aliphatiques dans un aquifère comprend quatre étapes successives, au terme desquelles les différents acteurs de la gestion d'un site pollué doivent décider si l'ANS peut être retenue comme solution de dépollution (étape 5).

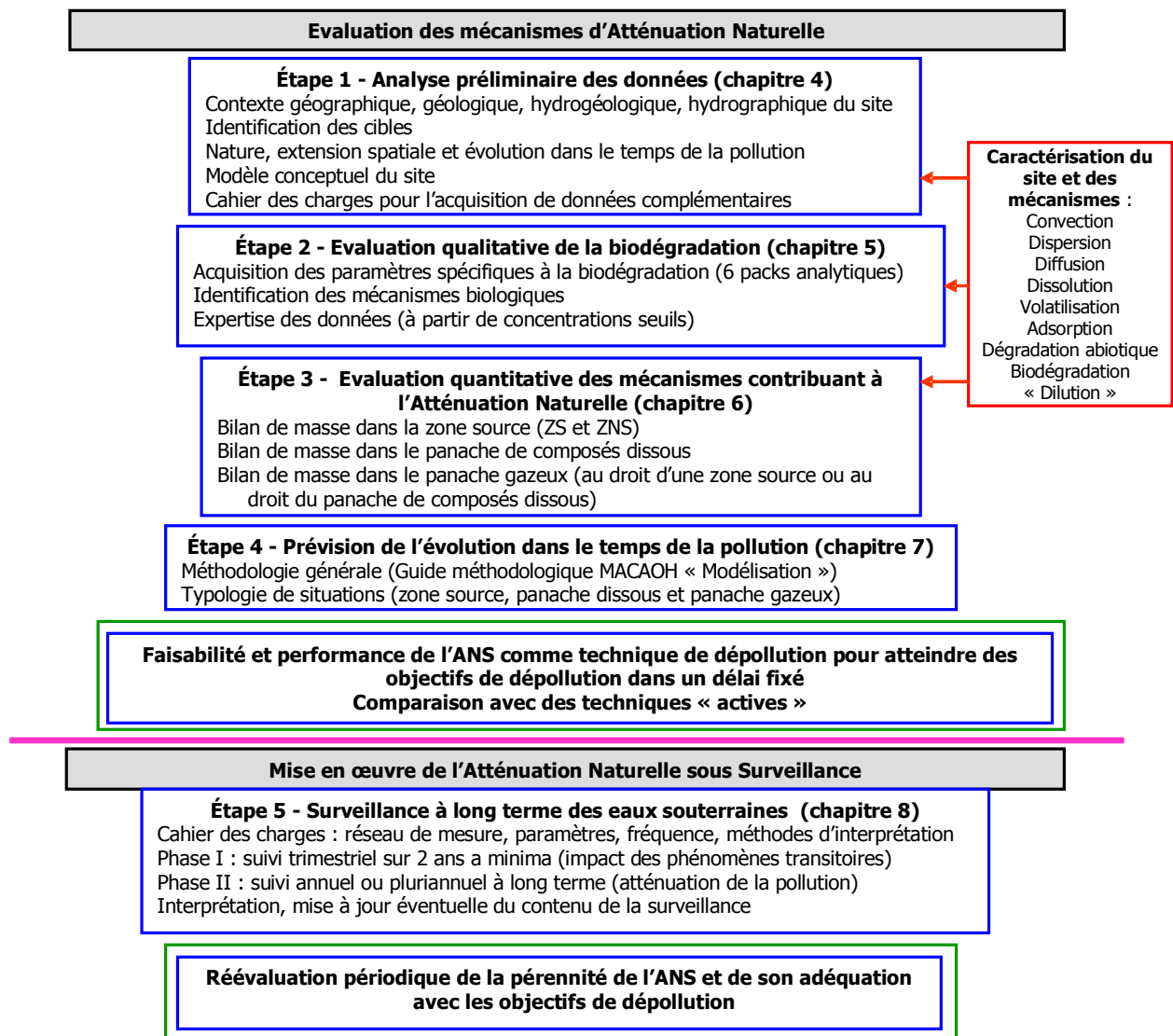
Etape 1 : analyse préliminaire des données

L'objectif de cette étape est de préciser la structure du (des) panache(s) (géométrie, évolution stable/en progression/en régression) en fonction des cibles identifiées.

Etape 2 : évaluation qualitative de la biodégradation

Cette étape comprend l'identification des mécanismes biologiques en jeu, la description des paramètres à acquérir, ainsi que des recommandations pour guider l'expertise des données.

La liste des paramètres proposée est issue des travaux menés dans le cadre de MACAOH (mise en œuvre et évaluation critique des méthodes des scores USEPA et NOBIS, élaboration et mise en œuvre d'une méthode alternative des scores). Par commodité pratique, la liste des paramètres est structurée en « packs analytiques » correspondant à des groupes de paramètres analysés selon des techniques similaires (2 packs « terrain » et 4 packs « laboratoire »). Pour chacun des paramètres, un seuil de concentration est défini pour guider l'expertise des données.



Étape 3 : évaluation quantitative des mécanismes contribuant à l'Atténuation Naturelle

L'évaluation quantitative des mécanismes est fondée sur une approche de type bilan de masse :

- pour la zone source : les flux de composés dissous (pour la zone saturée) et gazeux (zone non saturée) sont estimés par une approche analytique à travers des sections représentatives des dimensions de la zone source. Les données utilisées sont la composition de la phase organique, les concentrations en composés dissous et/ou gazeux ;
- pour le panache de composés dissous (zone saturée) : un bilan de flux est calculé entre deux sections d'aquifère délimitées par des isopièzes et représentées par une ligne de piézomètres perpendiculaire à l'écoulement. L'approche est 2D, pour quantifier la dispersion hydrodynamique transversale, et éventuellement 3D (si les données sont disponibles) pour quantifier la dispersion hydrodynamique verticale. Le principe consiste à évaluer de manière analytique la part des mécanismes de convection, volatilisation et lessivage, puis de déduire la part de la dispersion hydrodynamique, de la « dilution » et de la biodégradation dans la diminution des concentrations ;
- pour le panache de composés gazeux (zone non saturée) : l'approche est similaire à celle proposée pour le panache de composés dissous, en postulant que le panache de composés gazeux est lié uniquement à la pollution de la nappe. Dans ce cas, le bilan de flux est réalisé entre deux sections représentées par des piez-air ou des cannes gaz. Une autre situation considère le panache gazeux issu d'une zone source localisée dans la zone non saturée. Dans ce cas, la méthode est similaire à celle décrite pour le bilan sur la zone source.

Etape 4 : prévision de l'évolution des saturations en phase organique (zone source) et des concentrations dans les panaches de composés dissous et gazeux

Compte tenu des mécanismes en jeu, l'approche recommandée nécessite généralement des travaux de modélisation numérique. En fonction de la situation à modéliser, les données nécessaires et les outils de calcul seront différents. Le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères » propose un certain nombre de recommandations concernant le choix des outils de calcul, les données nécessaires, la mise en œuvre des codes numériques ainsi que les informations à restituer dans le rapport d'étude.

Au terme de l'étape 4, les différents acteurs (prestataire, donneur d'ordre, administrations) doivent décider si l'ANS peut être retenue comme solution de dépollution du site, seule ou éventuellement en complément d'une technique « active ».

Etape 5 : surveillance à long terme des eaux souterraines (Atténuation Naturelle sous Surveillance)

La surveillance d'un site est dédiée aux eaux souterraines car les cibles sont généralement dans ce compartiment.

Le cahier des charges de la surveillance comprend le réseau des points de mesures, les protocoles d'échantillonnage, les paramètres à analyser et les techniques analytiques, la fréquence des mesures ainsi que les méthodologies d'interprétation des données.

Les données mesurées sont périodiquement confrontées aux simulations prévisionnelles. En fonction des situations, une mise à jour du modèle est effectuée et le contenu de la surveillance modifié (nombre/ position des points de prélèvement, paramètres analysés, fréquence de mesure). Si le résultat du suivi montre que l'ANS ne permet pas d'atteindre les objectifs de dépollution dans les délais fixés, une technique alternative ou complémentaire devra être mise en œuvre.

Le présent guide méthodologique est destiné d'une part à des prestataires (bureaux d'études, organismes de recherche, ...) et d'autre part à des donneurs d'ordre (industriels, ...). Dans ce contexte, deux niveaux de lecture sont proposés. Le chapitre 3 (concepts) est destiné plus spécifiquement aux prestataires.

S'agissant d'un domaine mettant en œuvre des compétences techniques pointues dans de nombreux domaines scientifiques, il apparaît par ailleurs important de souligner que ce guide méthodologique ne peut se substituer à l'expertise du prestataire.

1 INTRODUCTION

1.1 Le programme de Recherche & Développement MACAOH

L'ADEME a engagé en 2001 un important programme d'études et de recherches sur le comportement et le devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères. Dénommé MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), ce programme a été réalisé par un groupement composé d'un bureau d'études, BURGÉAP, et de trois organismes de recherche, l'IFP (Institut Français du Pétrole), l'IMFS/IFARE (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) et l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse). Réalisé sur 5 ans (10/2001-09/2006), il est structuré en quatre thèmes :

- ◆ **Thème 1 - Etat des connaissances** sur le devenir et le comportement des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères ;
- ◆ **Thème 2 - Localisation et caractérisation des zones sources** (zones d'aquifère comprenant de la phase organique mobile et/ou immobile). Ce thème est décliné sous forme d'expérimentations en colonne de laboratoire, de travaux sur le bassin expérimental SCERES¹ et sur deux sites industriels² (alluvions sablo-graveleuses et alluvions limono-argileuses). Différentes méthodologies ont été mises en œuvre : échantillonnage de sols multi-niveaux, échantillonnage d'eau multi-niveaux, utilisation de traceurs à solubilité partagée phase organique/eau ;
- ◆ **Thème 3 - Atténuation naturelle** : mise en évidence et quantification des différents mécanismes d'atténuation des zones sources et des panaches (composés dissous et composés gazeux), avec un accent particulier porté sur les mécanismes de biodégradation. Comme pour le thème 2, des expérimentations ont été menées aux 3 échelles, avec estimation des mécanismes de transfert entre phases (dissolution, volatilisation, sorption), des mécanismes de biodégradation (évaluation des protocoles existants, microcosmes, identification de bactéries par PCR (Polymerase Chain Reaction)) et une approche par bilan de masse ;
- ◆ **Thème 4 - Modélisation** : prédiction du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques à l'aide d'outils de calcul. Les travaux comprennent une analyse critique des différentes approches et outils de calcul (pour l'essentiel des codes numériques mais également quelques solutions analytiques), l'élaboration d'une typologie des situations à modéliser avec définition des fonctionnalités et des données nécessaires, des tests de performance des outils de calcul dans le cadre d'un programme d'inter-comparaison associant les partenaires de MACAOH et 8 équipes de modélisateurs provenant d'organismes publics et privés.

Les objectifs visés étaient, d'une part, de contribuer à combler les lacunes en matière de compréhension et de connaissances appliquées et, d'autre part, d'élaborer trois guides méthodologiques relatifs aux thèmes « Caractérisation d'une zone source », « Atténuation naturelle » et « Modélisation ».

1.2 Contexte

Depuis les années 1950, suite à une industrialisation croissante, les cas de pollution de sites par des composés organo-halogénés se sont multipliés en Europe et en Amérique du Nord. Parmi ces composés, la famille la plus souvent rencontrée est celle des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chlorométhane, les chloroéthane et les chloroéthène. Les composés organo-chlorés aliphatiques sont très largement utilisés comme solvants dans l'industrie chimique et mécanique (nettoyage à sec des vêtements, dégraissage de pièces métalliques, extraction des huiles et des graisses, fabrication de peintures, de vernis, de colles, etc.). Parmi les autres familles, les aromatiques

¹ Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols, situé à l'IFARE à Strasbourg (bassin enterré et instrumenté de dimensions 25 m x 12 m x 3 m reconstituant un aquifère alluvial).

² Un « site industriel » est défini comme un lieu de stockage et/ou de manipulation de composés organo-chlorés. Si les sites industriels, au sens strict du terme, sont les premiers concernés, d'autres utilisateurs tels que les activités de services (blanchisseries, ...), sont également concernés.

chlorés, les polychlorobiphényles et les chlorophénols sont à citer plus particulièrement, mais elles représentent des proportions sensiblement moindres que les organo-chlorés aliphatiques en terme d'occurrence d'aquifères pollués. En conséquence, **seule la famille des organo-chlorés aliphatiques a été étudiée dans le cadre du programme MACAOH**. Dans la suite du guide méthodologique, le terme **organo-chloré** sera utilisé pour désigner les composés organo-chlorés aliphatiques.

Les composés organo-chlorés aliphatiques correspondent à des **liquides non miscibles dans l'eau et plus denses que l'eau** (à l'exception notable du chlorure de vinyle, du chlorométhane et du chloroéthane). De ce fait, lors d'un déversement d'organo-chlorés sur le sol, les mécanismes de propagation peuvent être décrits en deux processus distincts et successifs (Figure 1) :

◆ **un déplacement multiphasique dans le milieu souterrain** (triphase dans la zone non saturée et diphasique dans la zone saturée). Le milieu souterrain est un milieu poreux³ dans lequel les phénomènes capillaires jouent un rôle prépondérant. Lors d'un écoulement multiphasique dans un milieu poreux, la **phase organique** (phase liquide non aqueuse constituée par un ou plusieurs composés organo-chlorés aliphatiques) se déplace par gravité dans le sol laissant derrière elle une zone à **saturation résiduelle** (absence de mobilité de la phase organique). L'écoulement s'arrêtera si le volume de polluant est insuffisant pour maintenir une saturation supérieure à la saturation résiduelle. Cela conduit au sein du milieu poreux à une **zone source**⁴ (dénommée également corps d'imprégnation) de dimension limitée par rapport aux dimensions caractéristiques de l'aquifère. Elle comprend des lentilles fortement dispersées (du fait de la **faible viscosité** des organo-chlorés) de faible dimension et éventuellement des lentilles de plus grande dimension à l'interface entre des niveaux présentant des contrastes élevés de perméabilité (Figure 1).

Etant donné que la densité des organo-chlorés est généralement supérieure à 1, une phase organique a comme spécificité de s'écouler gravitairement sous le niveau de la nappe, d'où la terminologie anglophone de DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) utilisée couramment pour différencier cette classe de composés de celles des LNAPL⁵ (Light Non Aqueous Phase Liquid) ;

◆ **le développement d'un panache de composés dissous dans l'eau de nappe par solubilisation du (ou des) composés présent(s) dans la zone source et le développement d'un panache de composés gazeux dans l'air de la zone non saturée par volatilisation du (ou des) polluant(s) présent(s) dans la zone source et/ou présent(s) dans l'eau de nappe**. Du fait de la lenteur des transferts par dissolution et volatilisation, la disparition de la zone source est un mécanisme très long (plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années) en regard du déplacement multiphasique (quelques jours à quelques semaines dans un milieu sableux).

Le panache de composés dissous, en général d'extension largement plus grande que la dimension caractéristique de la zone source, se développe dans la nappe essentiellement par convection. Le niveau de concentration dans le panache est déterminé par les propriétés hydrodispersives de l'aquifère, les propriétés physico-chimiques des phases et composés considérés, les hétérogénéités de la répartition du polluant et du milieu poreux, mais également par des aspects dynamiques : cinétiques de dissolution, de volatilisation, de sorption et éventuellement réactions chimiques et biochimiques. Les différents mécanismes en jeu conduisent à une atténuation naturelle des concentrations dans la nappe.

Le panache de composés gazeux se développe principalement à la verticale de la zone source et est essentiellement contrôlé par la diffusion. On observe néanmoins un transfert progressif par volatilisation des composés dissous (transportés par la nappe) vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère et inversement (en particulier par lessivage des gaz par la pluie).

³ Le programme MACAOH est dédié uniquement aux milieux poreux.

⁴ Une zone source comprend de la phase organique immobile et éventuellement de la phase organique mobile

⁵ Les 2 termes LNAPL et DNAPL sont inclus dans le terme plus général de NAPL (Non Aqueous Phase Liquid)

Les principales propriétés physico-chimiques des organo-chlorés aliphatiques sont présentées de façon synthétique dans le Tableau 1 et de façon détaillée en Annexe I.

Migration dans le milieu souterrain des composés organo-chlorés aliphatiques

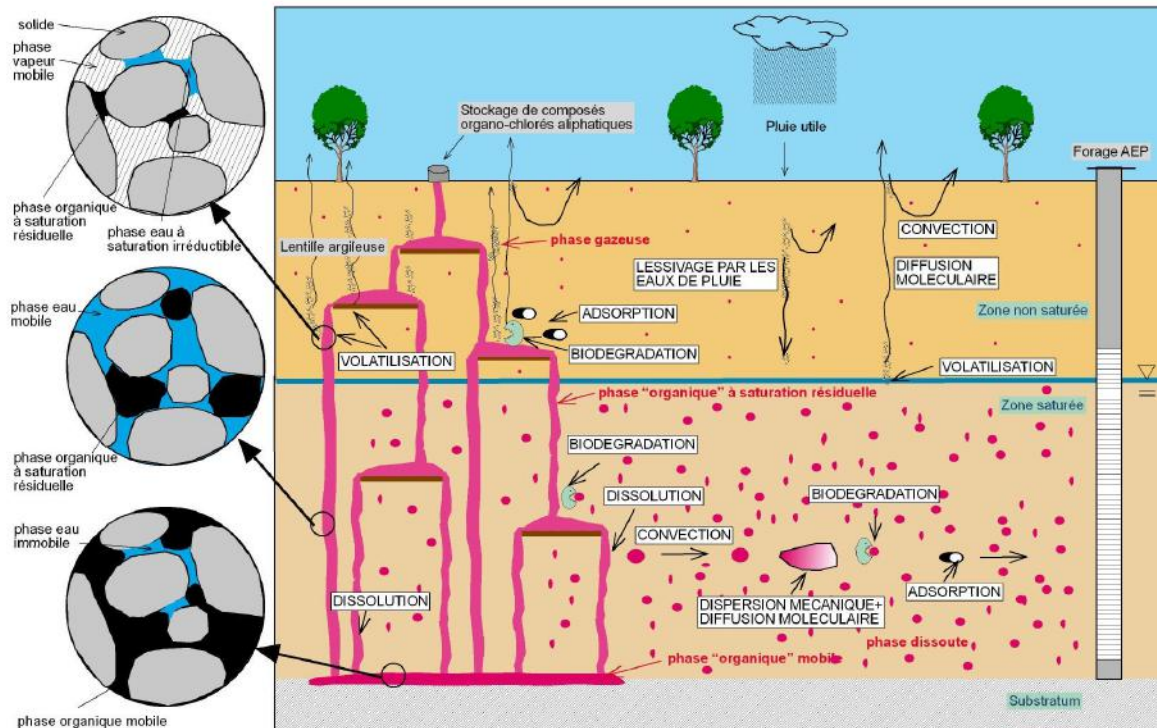


FIGURE 1 - MÉCANISMES EN JEU DANS LE DEVENIR D'UNE POLLUTION DE TYPE ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LE MILIEU SOUTERRAIN

Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques (chlorométhanés, chloroéthanés, chloroéthènes)

- Densité (à l'état liquide) : plus dense que l'eau (entre 1,1 et 1,6), à l'exception des CV, CM et CA (environ 0,9)
- Viscosité dynamique : plus faible que celle de l'eau (entre 0,18 et 0,97 cP à T=20°C), hormis le 112-TCA (1,69 cP), le 1122-PCA (1,77 cP) et le PeCA (2,45 cP)
- Température d'ébullition : 3 composés sont à l'état gazeux à température ambiante (-24°C pour le CM, -14°C pour le CV, 12°C pour le CA). Les autres composés sont à l'état liquide à température ambiante tout en présentant un caractère volatil marqué (35°C < Te < 162°C)
- Solubilité (dans l'eau) : les valeurs sont élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec 2 ordres de grandeur entre le composé le moins soluble (PCE, 150 mg/L) et le plus soluble (DCM, 19 400 mg/L). La plupart des valeurs sont comprises entre 1 000 et 5 000 mg/L (T=25°C)
- Pression de vapeur saturante : les valeurs sont également élevées vis-à-vis d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau avec 3 ordres de grandeur entre le composé le moins volatil (PeCA, 0,47 KPa) et le plus volatil (CM, 574 KPa, T=25°C)
- Constante de Henry : les valeurs sont comparables à celles des hydrocarbures monoaromatiques, mais avec une plus forte variabilité : 2 ordres de grandeur entre le composé ayant le plus d'affinité pour l'eau (1122-PCA, 0,04 KPa.m³/mol) et celui qui en a le moins (CT, 2,97 KPa.m³/mol, T=25°C)
- Coefficient de partage carbone organique / eau : les valeurs sont globalement plus faibles que celles d'autres familles de composés organiques non miscibles à l'eau, avec des valeurs généralement comprises entre 1,3 et 2,0 (Log Koc). Ces valeurs indiquent une faible capacité des organo-chlorés à s'adsorber sur la matrice solide.

TABLEAU 1 - PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES

Les composés organo-chlorés aliphatiques présents dans les aquifères ont longtemps été négligés malgré leur toxicité, et leur prise en compte quantitative dans les décrets concernant la qualité des eaux et de l'air est relativement récente. La prévision du comportement des organo-chlorés dans les aquifères se heurte à une triple difficulté :

- ◆ **la caractérisation de la zone source**, laquelle comprend formellement la localisation du corps d'imprégnation, l'estimation du volume de phase organique et la détermination de la composition de cette phase organique. Compte tenu de la répartition fortement dispersée de la phase organique, l'évaluation du volume de la zone source et de sa localisation spatiale sont des questions auxquelles il est particulièrement difficile de répondre. La littérature est peu prolixe sur ce sujet, à la fois sur les outils métrologiques et les méthodologies disponibles ;
- ◆ **l'évaluation du potentiel d'atténuation naturelle**. Des interrogations fortes subsistent quant à la quantification des mécanismes d'échanges entre phases (aspects cinétiques, prise en compte des hétérogénéités) et de la biodégradation (dégradation séquentielle fonction des conditions redox, rôle des facteurs limitants et des autres composés organiques, outils disponibles pour estimer les cinétiques dans un milieu naturel) ;
- ◆ **la modélisation**. Les approches quantitatives et prospectives (évolution des concentrations dans l'espace et dans le temps) exigées par les diagnostics de pollution s'appuient généralement sur la modélisation. Cette démarche nécessite dans certains cas des modélisations plus complexes que les modélisations hydrogéologiques classiques (généralement monophasiques) pratiquées en routine par les bureaux d'études. Ainsi, une clarification des mécanismes en jeu et des fonctionnalités minimales associées en fonction des typologies de problèmes est nécessaire. Des questions récurrentes demeurent posées quant aux données nécessaires au modèle et à leur mode d'acquisition (terrain, laboratoire, ...). Par ailleurs, l'adéquation de l'outil de calcul à une problématique donnée constitue l'une des questions majeures du donneur d'ordre qui n'a généralement ni la culture technique spécifique, ni un argumentaire suffisant dans l'offre du prestataire, pour juger de la validité et de la pertinence de l'outil de calcul proposé. Enfin, face à l'absence de guides de bonnes pratiques et au déficit de traçabilité des travaux effectués, la rédaction d'un guide méthodologique s'avère nécessaire, à la fois pour les donneurs d'ordre mais également pour les prestataires.

1.3 Objectifs et contenu du guide méthodologique

Ce guide méthodologique a trait à la mise en évidence et à la quantification des mécanismes contribuant à l'Atténuation Naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères ainsi qu'à la prévision de l'évolution de ces mécanismes et au suivi éventuel de l'efficacité de l'Atténuation Naturelle pour atteindre des objectifs de dépollution.

Les **mécanismes d'Atténuation Naturelle** considérés dans ce guide peuvent être classés en trois catégories :

- ◆ **les mécanismes non destructifs** : convection, dispersion mécanique, diffusion moléculaire, dissolution, volatilisation (phase organique/gaz et eau/gaz) et adsorption ;
- ◆ **les mécanismes destructifs** : dégradation biologique, dégradation abiotique. Dans la plupart des cas, la biodégradation est le mécanisme prépondérant ;
- ◆ **la « dilution »** : ce terme quelque peu « fourre-tout » ne correspond pas à un mécanisme tel que ceux décrits précédemment. De façon générale, la dilution décrit le mélange d'eau (ou de gaz) polluée avec de l'eau (ou du gaz) non polluée sous l'action de divers phénomènes. Ces phénomènes peuvent être d'origine naturelle (recharge par la pluie, variations de la direction des écoulements d'eau, ...) ou anthropique (pompage, réinjection, variation de niveau d'eau dans un cours d'eau, ...). La liste de ces phénomènes ne peut être fixée a priori, elle est fonction de chaque situation.

Un autre classement de ces mécanismes peut se faire par compartiment (Figure 2 et Figure 3) :

- **l'atténuation de la zone source** : les mécanismes principaux sont les échanges phase organique/eau (dissolution) et phase organique/gaz (volatilisation) ainsi que la biodégradation (phase eau et gaz) dans certaines situations. Ces mécanismes génèrent deux panaches (composés dissous et gazeux) interagissant l'un avec l'autre,
- **l'atténuation du panache de composés dissous** par différents mécanismes : convection, dispersion (et éventuellement diffusion), adsorption, volatilisation, dégradation abiotique et biotique, « dilution » ;
- **l'atténuation du panache de composés gazeux** par différents mécanismes : diffusion (et éventuellement convection), dispersion, adsorption, dégradation abiotique et biotique (eau capillaire de la ZNS), « dilution » (en particulier dissolution des vapeurs par la pluie).

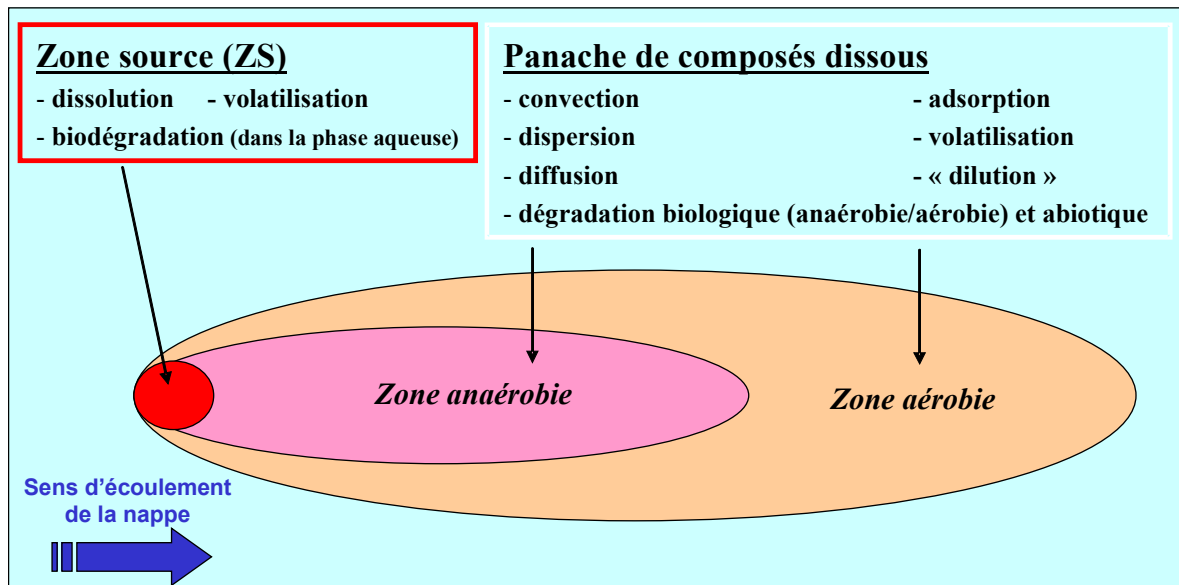


FIGURE 2 - MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE DANS LA ZONE SOURCE ET LE PANACHE DE COMPOSÉS DISSOUS DANS LA NAPPE (VUE DANS LE PLAN XY)

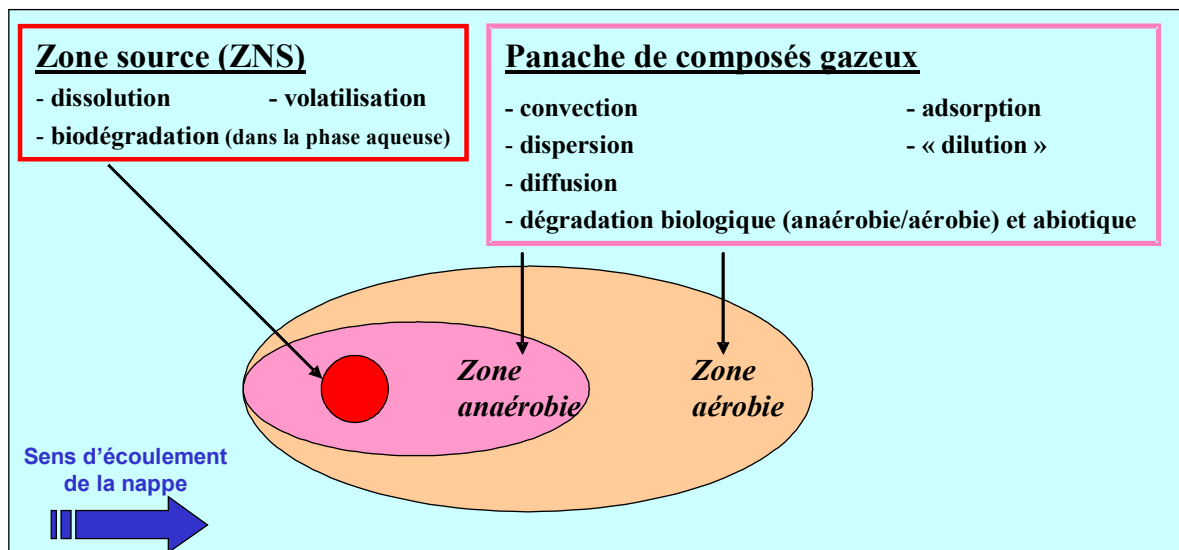


FIGURE 3 - MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE DANS LA ZONE SOURCE ET LE PANACHE DE COMPOSÉS GAZEUX DANS LA ZONE NON SATURÉE (VUE DANS LE PLAN XY)

La méthodologie proposée dans ce guide s'est appuyée sur les travaux menés dans le cadre du programme MACAOH, en particulier pour tester et ajuster les méthodes à partir des données de site industriel. Ce guide s'est également appuyé sur le protocole de référence de l'USEPA (« Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128 »), en particulier pour la mise en évidence qualitative de la biodégradation. Il s'en distingue cependant sur trois aspects :

- ◆ **la prise en compte de façon couplée de la zone source, du panache dissous et du panache gazeux**, ce qui se traduit en termes de mécanismes par la prise en compte de la dissolution et de la volatilisation à partir de la phase organique ;
- ◆ la non prise en compte d'une méthode des « scores » pour l'évaluation qualitative de la biodégradation : après une tentative d'élaboration d'une telle méthode (dont la liste des paramètres, plus restreinte que celle du guide de l'USEPA, a été retenue dans ce guide) et son application sur deux sites industriels, il a été préféré retenir une expertise argumentée des données plutôt qu'un « score » sujet à critique compte tenu de sa sensibilité aux choix des paramètres, des pondérateurs et des piézomètres ;
- ◆ **l'estimation quantitative des mécanismes en jeu** : pour chacun des trois compartiments (zone source et panaches), **une méthode analytique de type bilan de masse** a été élaborée pour quantifier les flux associés aux différents mécanismes. L'objectif est d'estimer la part de chacun des mécanismes dans la réduction des saturations en phase organique dans la zone source et des concentrations dans les panaches dissous et gazeux.

Les **objectifs** de ce guide méthodologique sont les suivants :

- ◆ **rappeler les concepts clés et protocoles disponibles** concernant l'Atténuation Naturelle des organo-chlorés aliphatiques ;
- ◆ **présenter les différents mécanismes en jeu**, en particulier la biodégradation, mécanisme complexe dans lequel intervient de nombreux paramètres à mesurer ;
- ◆ **définir une méthodologie** pour évaluer les mécanismes d'Atténuation Naturelle, celle-ci comprenant 4 étapes successives :
 - analyse préliminaire des données : piézométrie, paramètres hydrodynamiques, structure et évolution des panaches, schéma conceptuel initial (étape 1) ;
 - évaluation qualitative de la biodégradation : identification des mécanismes en jeu, description des paramètres à acquérir, expertise des données et recommandations pratiques, exemples de mise en œuvre (étape 2) ;
 - évaluation quantitative des mécanismes contribuant à l'Atténuation Naturelle : méthode analytique de type bilan de masse pour chacun des trois compartiments, avec des exemples d'application (étape 3) ;
 - prévision de l'évolution dans le temps des saturations (zone source) et des concentrations (panaches de composés dissous et gazeux) : approche par modélisation (généralement numérique) en fonction d'une typologie de situations proposées (étape 4) ;
- ◆ **proposer le contenu de la surveillance à long terme** d'un site à réhabiliter par Atténuation Naturelle (étape 5).

2 L'ATTÉNUATION NATURELLE : CONCEPTS CLÉS,

PROTOCOLES DISPONIBLES ET MÉTHODOLOGIE PROPOSÉE

2.1 Les concepts d'« Atténuation Naturelle » et d'« Atténuation Naturelle sous Surveillance »

Les concepts d'« Atténuation Naturelle » et d'« Atténuation Naturelle sous Surveillance » sont fondateurs pour ce guide méthodologie⁶. Ils méritent d'être explicités car leur traduction peut être différente selon les Etats et même selon les institutions nationales. **Mentionnons qu'à l'heure actuelle, la France n'a pas énoncé officiellement de définition concernant ces concepts.**

2.1.1 Etats-Unis

Les principaux travaux de recherche concernant l'Atténuation Naturelle des composés organiques dans les aquifères ont été menés aux Etats-Unis. Le document réglementaire de référence en usage est la **Directive OSWER⁷ n°9200.4-17P de 1999** [98] qui a pour objet de clarifier la politique de l'USEPA concernant l'utilisation de l'Atténuation Naturelle sous Surveillance. Cette Directive précise en particulier les concepts d'Atténuation Naturelle et d'Atténuation Naturelle sous Surveillance.

Atténuation Naturelle (AN). L'Atténuation Naturelle englobe une variété de mécanismes physiques, chimiques ou biologiques qui, sous des conditions favorables, réduisent sans intervention humaine la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des polluants dans les sols ou les eaux souterraines. Ces mécanismes in situ comprennent la biodégradation, la dispersion, la dilution, la sorption, la volatilisation, ainsi que la stabilisation, la transformation ou la destruction des polluants par voie chimique ou biologique⁸.

Atténuation Naturelle sous Surveillance (ANS), proposition de traduction française du terme anglophone de « Monitored Natural Attenuation » (MNA). Le terme « Atténuation Naturelle sous Surveillance » traduit la capacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle (dans le contexte d'une approche de réhabilitation « attentivement » contrôlée et suivie) à atteindre les objectifs de réhabilitation spécifiques du site dans un délai considéré comme raisonnable comparé à ceux des méthodes « actives ».

Dans cette Directive, l'USEPA reconnaît que l'Atténuation Naturelle sous Surveillance est une **méthode de dépollution** qui peut être appropriée sur certains sites. Cette méthode n'est cependant pas synonyme de « *no action* » ou de « *walk away* », c'est une méthode dite « passive » qui exige des études préalables approfondies pour évaluer la capacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle à atteindre des objectifs de dépollution dans un délai fixé. Au terme de ces études, la mise en œuvre de cette méthode se traduit par une **surveillance à long terme du site** sur un nombre important de points de mesures pour vérifier l'adéquation des données mesurées aux prévisions. Compte tenu des incertitudes liées à la capacité de l'ANS à atteindre des objectifs de dépollution, l'USEPA recommande en parallèle un **traitement de la zone source** (confinement, dépollution in situ, ...).

⁶ Mentionnons qu'un autre concept lié à l'Atténuation Naturelle commence à être utilisé : il s'agit de l'Atténuation Naturelle Stimulée ou la Réhabilitation Passive Stimulée (*Enhanced Passive Remediation - EPR*) consistant en une action anthropique visant à stimuler les mécanismes d'Atténuation Naturelle (généralement la biodégradation).

⁷ Office of Solid Waste and Emergency Response (l'USEPA est constituée d'une quinzaine de Directions, dont l'OSWER). La première version de la Directive a été publiée en 1997.

⁸ La décroissance radioactive est également citée dans la Directive OSWER qui concerne tout type de polluant présent dans les sols et les eaux souterraines (composés organiques et inorganiques).

Les mécanismes d'Atténuation Naturelle cités dans la Directive OSWER sont généralement présents sur un site pollué. Leur mise en évidence *qualitative* constitue une première étape de la démarche, mais elle n'est pas suffisante pour prouver l'efficacité des mécanismes pour atteindre les objectifs de dépollution dans le délai fixé.

Dans la Directive, l'évaluation de cette efficacité nécessite plusieurs étapes : (i) une caractérisation détaillée 3D du site, (ii) l'élaboration d'un schéma conceptuel, (iii) une estimation des cinétiques d'atténuation de la pollution, (iv) une évaluation des risques pour la santé et l'environnement, (v) une prévision du temps nécessaire à l'atteinte des objectifs de dépollution, (vi) la comparaison de l'ANS avec d'autres solutions de dépollution.

Parmi les mécanismes précités, la Directive OSWER indique **qu'elle préfère ceux qui détruisent ou dégradent les polluants**, ce qui exige de faire la part entre les mécanismes destructifs et les mécanismes non destructifs. Il convient de noter que **la Directive ne mentionne pas le mécanisme de dissolution**, alors que le traitement des zones sources est un point d'attention de l'ANS et que la caractérisation du site tout comme le schéma conceptuel doivent prendre en compte la phase organique (identification des « sources de pollution à long terme »).

La Directive mentionne également une approche en 3 étapes constituée de **faisceaux d'indices** (« *lines of evidence* ») :

- ◆ faisceau d'indices n°1 : tendances historiques indiquant par des analyses d'eau souterraine et/ou de sols une diminution des concentrations ou de la masse des polluants dans le temps ;
- ◆ faisceau d'indices n°2 : données hydrogéologiques et géochimiques démontrant *indirectement* l'existence de processus d'Atténuation Naturelle actifs sur le site et permettant d'estimer la vitesse à laquelle ces processus vont réduire les concentrations en polluants jusqu'à atteinte des objectifs de dépollution ;
- ◆ faisceau d'indices n°3 : données issues d'essais in situ ou en microcosmes démontrant *directement* l'existence de mécanismes de dégradation et leur capacité à dégrader les polluants.

Cette approche, reprise par certains protocoles techniques [31,97] et travaux de démonstration [81], a cependant une portée opérationnelle limitée.

Un critère important pour l'acceptation de l'ANS concerne **la durée maximale octroyée à l'Atténuation Naturelle pour atteindre les objectifs de dépollution**. Cette durée maximale n'est pas fixée par la Directive, elle est à discuter pour chaque site dans l'étape de comparaison de l'ANS avec des techniques actives.

Si l'ANS est retenue comme méthode de dépollution du site, l'évolution de la pollution devra être suivie dans le temps par un **dispositif de surveillance « performant »** dont l'objectif sera de détecter les variations spatio-temporelles des concentrations en polluants jusqu'à atteinte des objectifs de dépollution. Une fois les objectifs atteints, il est recommandé de poursuivre la surveillance sur quelques années pour s'assurer du maintien des concentrations résiduelles en polluants en-dessous des objectifs fixés.

2.1.2 Europe

En Europe, les quelques définitions disponibles de l'Atténuation Naturelle sont voisines de celles de la Directive OSWER. Par contre, les traductions du concept d'Atténuation Naturelle sous Surveillance diffèrent parfois de la définition américaine :

- ◆ Angleterre et Pays de Galles : l'acceptation de l'ANS nécessite une réduction de la masse ou de la concentration du polluant, en prenant en compte tous les mécanismes de la Directive OSWER sauf la dilution lors d'un pompage dans un forage ou par mélange de l'eau de nappe avec une eau de surface. Les objectifs de dépollution doivent être atteints dans un délai raisonnable ne dépassant « typiquement pas 30 ans ou une génération » [31] ;
- ◆ Pays-Bas : les objectifs de dépollution des eaux souterraines doivent être atteints en moins de 30 ans et au moyen de la dégradation (essentiellement biologique) des polluants [82] ;

- ◆ Belgique (région flamande) : l'ANS n'est pas retenue pour des panaches en expansion et les objectifs de dépollution doivent être atteints en 30 ans [84] ;
- ◆ Allemagne : à défaut de définition légale, le concept d'ANS est généralement traduit par « dégradation et rétention naturelle des polluants » [39]. Les acteurs de la gestion des sites pollués s'appuient généralement sur la définition de l'OSWER mais excluent les mécanismes de dilution, « l'objectif d'une dépollution devant être de détruire, de concentrer ou d'encapsuler la pollution et non de la diluer ou de l'étaler » [110]. Cette approche impose de démontrer l'existence de mécanismes de dégradation ou d'échanges entre phases (sorption, volatilisation) contribuant à réduire la concentration ou la masse des polluants dans l'eau souterraine ;
- ◆ autres pays européens : à notre connaissance, il n'existe pas de définition officielle de l'AN et de l'ANS dans les autres pays européens. Les pays du Nord de l'Europe semblent réticents à l'utilisation de l'ANS comme méthode de dépollution d'un site.

2.2 Protocoles pris en compte par le groupement MACAOH

2.2.1 Historique

L'Atténuation Naturelle des composés organiques (essentiellement les hydrocarbures pétroliers et les composés organo-chlorés aliphatiques) dans les aquifères est étudiée depuis les années 1980. L'application de l'Atténuation Naturelle sous Surveillance aux hydrocarbures pétroliers, qui a débuté à la fin des années 1980, est très largement répandue (plus de 5000 cas dans le monde). Par contre, les applications aux organo-chlorés aliphatiques sont plus récentes et limitées, quelques centaines de sites en 2004, en majorité aux Etats-Unis [78].

La documentation concernant l'ANS est organisée sous forme de guides méthodologiques et diverses documentations techniques associées, en majorité d'origine américaine. L'AFCEE⁹ a élaboré les premiers protocoles, d'abord pour les hydrocarbures pétroliers (1994) puis pour les organo-chlorés aliphatiques (1997). Parmi la douzaine de protocoles américains concernant les organo-chlorés aliphatiques, une étude comparative [68] a clairement montré que les différents documents étaient tous voisins du **protocole USEPA de 1998 « Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128 »** [97]. Ce document est considéré par la plupart des acteurs (et également par le groupement MACAOH) comme le protocole américain de référence pour les organo-chlorés aliphatiques, probablement parce qu'il s'agit du document le plus complet.

En Europe, deux protocoles ont été considérés :

- ◆ Pays-Bas : protocole du programme R&D **NOBIS « A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy. Draft final v2.0, 2001 »**, avec un draft en 1998 finalisé en 2001 [82, 83]. Ce document concerne les organo-chlorés aliphatiques et les hydrocarbures pétroliers. Disponible uniquement en version hollandaise (hormis un résumé étendu en anglais [80]), sa diffusion demeure confidentielle et il n'a pas été traduit pour les besoins de ce guide ;
- ◆ Angleterre et Pays de Galles : protocole de l'Environment Agency « **Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. R&D Publication 95, 2000** » [31]. Il concerne tous les polluants avec une large place faite aux organo-chlorés aliphatiques. Contrairement au document NOBIS qui est un guide méthodologique, celui de l'Environment Agency constitue un document réglementaire.

⁹ Air Force Center for Environmental Excellence (Etats-Unis)

Le protocole de référence retenu est celui de l'USEPA de 1998 [97]. Mentionnons par ailleurs que le protocole américain bénéficie d'une abondante documentation technique associée, en particulier le rapport de 2004 « **Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water, EPA/600/R-04/027** » [101] qui précise le contenu de la surveillance à long terme, alors que le protocole de 1998 porte davantage sur les études préalables à la mise en œuvre de l'ANS.

2.2.2 Protocole de l'USEPA (Etats-Unis)

Le protocole USEPA de 1998 « **Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128** » [97] s'inscrit dans le cadre de la Directive OSWER. Cependant, s'il considère que l'Atténuation Naturelle des organo-chlorés est la résultante d'un ensemble de mécanismes physiques, chimiques et biologiques, il précise dès l'introduction que l'objectif essentiel du document est de produire un support technique pour la collecte et l'analyse des paramètres permettant d'évaluer les (seuls) mécanismes biologiques. Par ailleurs, ce guide concerne uniquement le compartiment eaux souterraines. Les polluants concernés sont les organo-chlorés aliphatiques (pour l'essentiel les chloroéthènes) et les mélanges organo-chlorés aliphatiques / hydrocarbures pétroliers.

Le document présente les 8 étapes du protocole, mais seules les 3 premières étapes sont décrites de façon détaillée :

- ◆ Etape 1 : synthèse des données disponibles sur le site et élaboration du schéma conceptuel initial ;
- ◆ Etape 2 : caractérisation préliminaire du site et interprétation des données : identification des mécanismes de biodégradation, détermination des vitesses d'écoulement et des paramètres de transport, localisation des zones sources et des cibles, estimation des cinétiques de biodégradation, comparaison des cinétiques de biodégradation avec les cinétiques d'atténuation des mécanismes non destructifs (solutions analytiques) ;
- ◆ Etape 3 : caractérisation complémentaire du site (en fonction des résultats de l'étape précédente)
- ◆ Etape 4 : mise à jour du modèle conceptuel et pré-modélisation ;
- ◆ Etape 5 : modélisation des processus d'Atténuation Naturelle à l'aide de codes de transport (panache de composés dissous) ;
- ◆ Etape 6 : identification des cibles, évaluation des expositions, évaluation de la faisabilité de l'ANS ;
- ◆ Etape 7 : mesures éventuelles de traitement de la zone source ;
- ◆ Etape 8 : élaboration du plan de surveillance à long terme du site.

Les annexes du guide présentent par ailleurs de façon détaillée des méthodologies de caractérisation des sites (techniques de sondages, prélèvement d'échantillons de sols et d'eau, détermination des caractéristiques de l'aquifère), la description quantitative des mécanismes en jeu dans l'AN des panaches de composés dissous (équations 1D, monophasique, échanges à l'équilibre), des indications pratiques pour l'interprétation des données ainsi que des méthodes pour calculer les paramètres nécessaires à la modélisation.

L'une des spécificités du guide USEPA est de proposer une pondération des paramètres liés à la biodégradation (concentrations en organo-chlorés, accepteurs d'électrons, COT, hydrogène, ...) pour évaluer qualitativement le mécanisme de biodégradation. Cette « *méthode des scores* », qui procure une aide à la lecture des indicateurs biologiques, est applicable aux trois familles de composés organo-chlorés aliphatiques pour le mécanisme de déchloration réductrice (mécanisme prépondérant de biodégradation).

Concernant l'utilisation des microcosmes préconisée par la Directive OSWER, le protocole indique sa réticence à son utilisation pour produire des constantes de biodégradation mais mentionne son intérêt pour mettre en évidence des schémas réactionnels lorsque les données sur site ne permettent pas de conclure avec suffisamment de certitude.

2.2.3 Protocole de l'Environment Agency (Angleterre/Pays de Galles)

Le protocole « **Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. R&D Publication 95, 2000** » [31] préconise une démarche en 4 étapes :

- ◆ Etape 1 : évaluation initiale visant à préciser si l'ANS est une option envisageable ;
- ◆ Etape 2 : caractérisation du site et évaluation de l'Atténuation Naturelle, visant à démontrer que des mécanismes d'AN sont actifs sur le site ;
- ◆ Etape 3 : modélisation prévisionnelle dont l'objet est de préciser si l'ANS est capable d'atteindre les objectifs de dépollution du site dans un délai fixé ;
- ◆ Etape 4 : surveillance à long terme du site et vérification de la conformité des prévisions avec les données observées.

Ce protocole reprend les faisceaux d'indices de la Directive OSWER mais n'inclut pas de méthode des scores.

2.2.4 Protocole du programme R&D NOBIS (Pays-Bas)

Le protocole « **A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy. Draft final v2.0, 2001** » [83] a été élaboré par un consortium comprenant TNO¹⁰ et les bureaux d'études IWACO et TAUW. Il comprend une démarche en 4 étapes :

- ◆ Etape 1 : évaluation succincte des données historiques ;
- ◆ Etape 2 : modélisation du devenir du panache (composés dissous) ;
- ◆ Etape 3 : étape de concertation concernant la mise en œuvre de l'ANS sur le site ;
- ◆ Etape 4 : surveillance à long terme du site.

Le document propose également une méthode des scores pour évaluer qualitativement la biodégradation. Vis-à-vis du protocole de l'USEPA, celle-ci comprend un nombre nettement plus limité de paramètres et des pondérations différentes. Elle introduit par ailleurs une notion de performance de la déchloration réductrice des chloroéthènes par le biais d'un taux de déchloration.

Comme pour le guide de l'USEPA, les microcosmes ne sont pas reconnus comme un critère pertinent de l'évaluation.

¹⁰ Organisme néerlandais pour la recherche scientifique appliquée

2.3 Retours d'expérience

Newell et al. [78] ont proposé une synthèse très concrète de l'application de l'ANS sur des sites pollués par des organo-chlorés. La synthèse est une exploitation statistique de questionnaires envoyés à 230 experts de la réhabilitation de sites pollués. 34 réponses ont été reçues concernant 191 sites traités par ANS sur la période 1998-2004. 45 panaches de composés dissous sont très bien documentés dont 10 situés en Europe. Les données de cette large enquête sont également commentées dans un rapport de la WSRC (Westinghouse Savannah River Company) pour le compte du DOE (US Department Of Energy) [113]. Les principaux résultats sont synthétisés ci-après.

Quelle est la taille des panaches ?

42% des panaches ont une longueur comprise entre 300 et 1500 m (Figure 4).

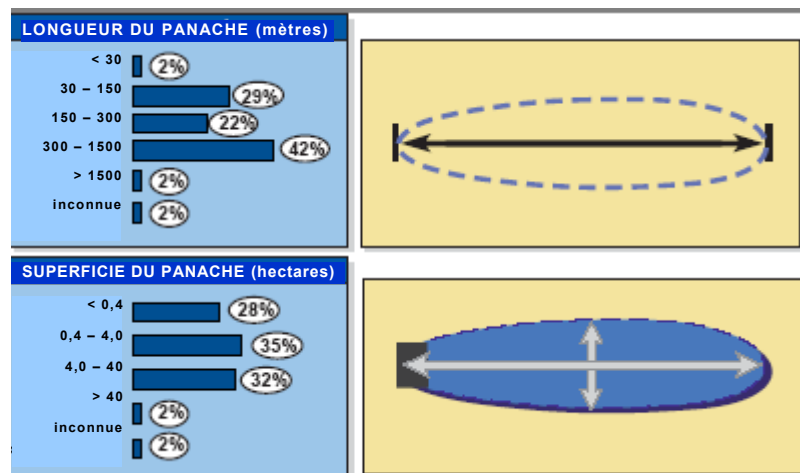


FIGURE 4 – TAILLE DES PANACHES (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Quelle est la dynamique d'évolution des panaches ?

60% des panaches sont stables alors que seulement 16% sont en régression et 9% en extension (Figure 5).

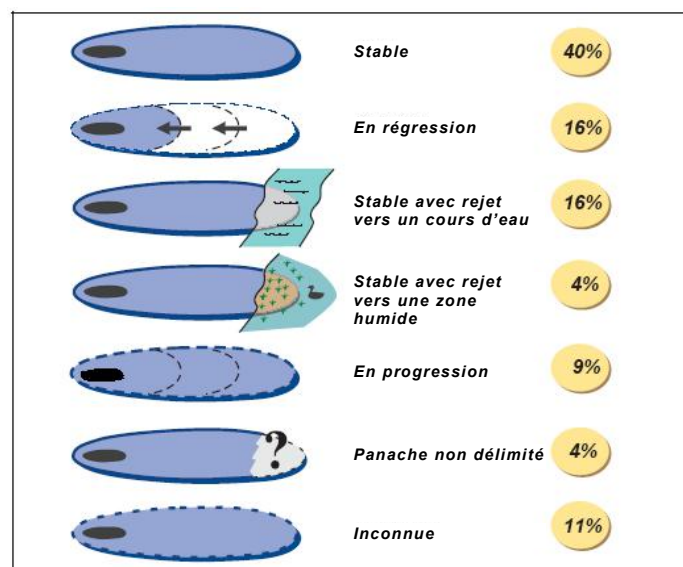


FIGURE 5 – EVOLUTION DE LA STABILITÉ DES PANACHES (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Combien ça coûte ?

Les coûts varient sensiblement selon les sites : entre 10 000 et 750 000 \$ (moyenne 177 000 \$) pour les études de faisabilité de l'ANS, entre 3 000 et 150 000 \$ (moyenne 33 000 \$) pour un suivi annuel.

Quels sont les protocoles utilisés ?

Les protocoles de référence sont en priorité celui de l'USEPA (36% des cas) et un protocole spécifique au site (27% des cas).

Quels sont les mécanismes prépondérants ?

La biodégradation est le mécanisme principal d'Atténuation Naturelle. Dans 70% des cas, c'est la déchloration réductrice anaérobie qui est le principal processus biologique de dégradation (Figure 6). Cependant, dans 25% des cas, la conversion biologique aboutit à une accumulation de cis-1,2-dichloroéthylène.

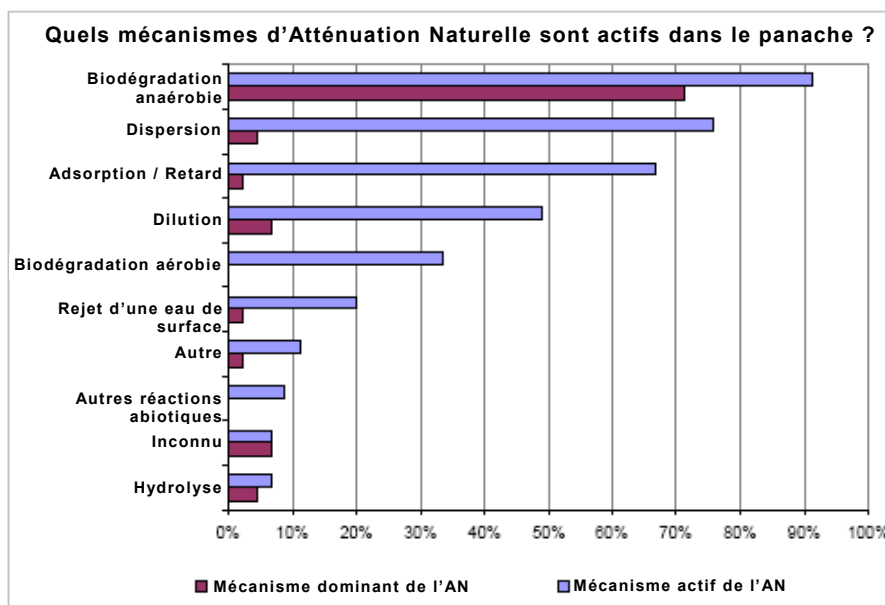


FIGURE 6 – MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE EN JEU (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Quels sont les paramètres mesurés pour évaluer la biodégradation ?

Les indicateurs les plus pertinents sont la présence d'intermédiaires de dégradation (cis-DCE et CV pour les chloroéthènes) et la réduction des concentrations dans le temps et l'espace (Figure 7). Par contre, les mesures de l'hydrogène et des acides gras volatils (proposés en option dans le protocole de l'USEPA) ne sont pas fréquemment réalisées. De même, la détermination de populations bactériennes spécifiques telles que Dehalococcoides ethenogenes n'a été évaluée que sur deux des sites concernés par l'enquête.

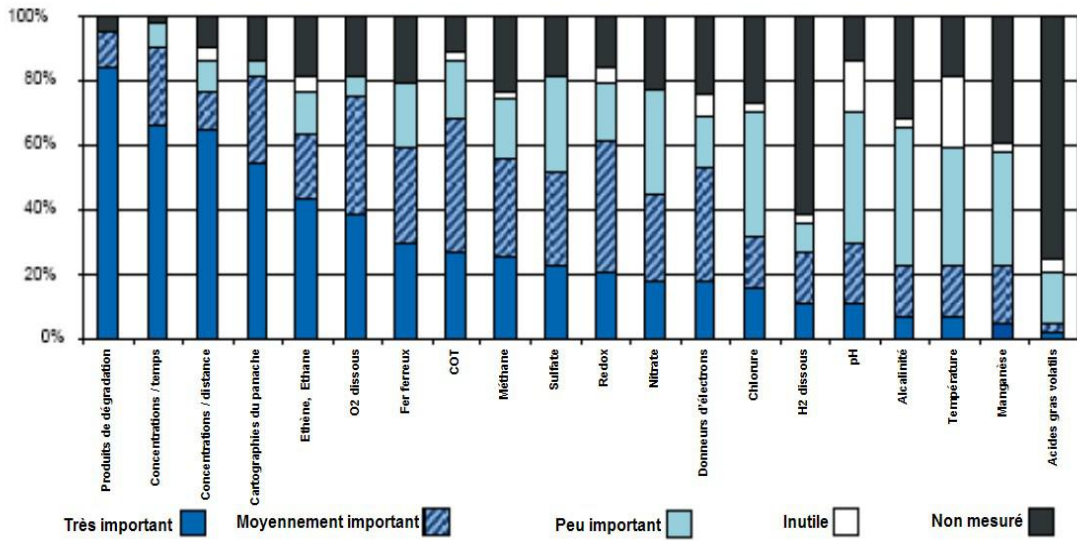


FIGURE 7 – IMPORTANCE RELATIVE DES PARAMÈTRES MESURÉS (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Dans quelle proportion l'ANS est-elle mise en œuvre ?

L'ANS est mise en œuvre dans 77% des cas, seule ou combinée à des techniques actives. Dans 23% des cas, l'ANS n'est donc pas retenue au terme des études de faisabilité (Figure 8).

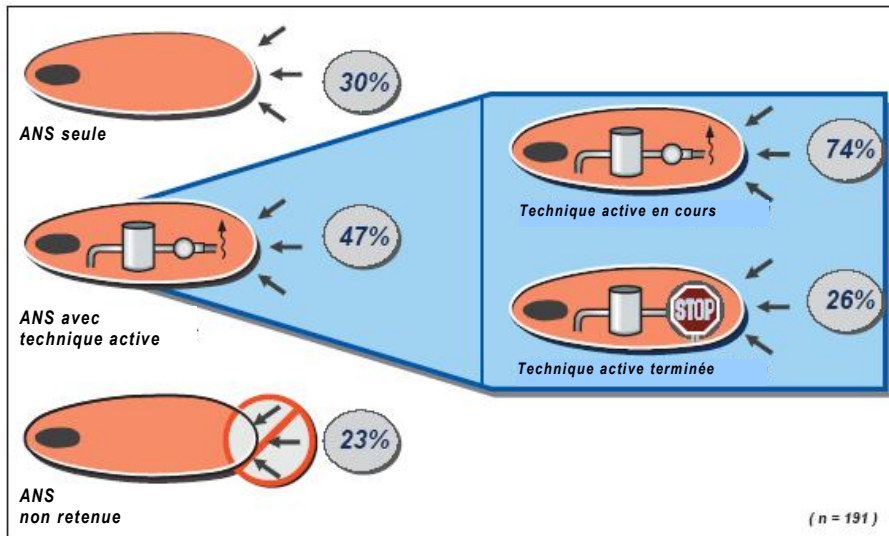


FIGURE 8 – EVALUATION DE LA FAISABILITÉ DE L'ANS (191 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Pourquoi l'ANS n'est-elle pas retenue ?

Les raisons pour lesquelles l'ANS n'est pas retenue sont majoritairement un panache en extension et une durée de dépollution trop longue (Figure 9).

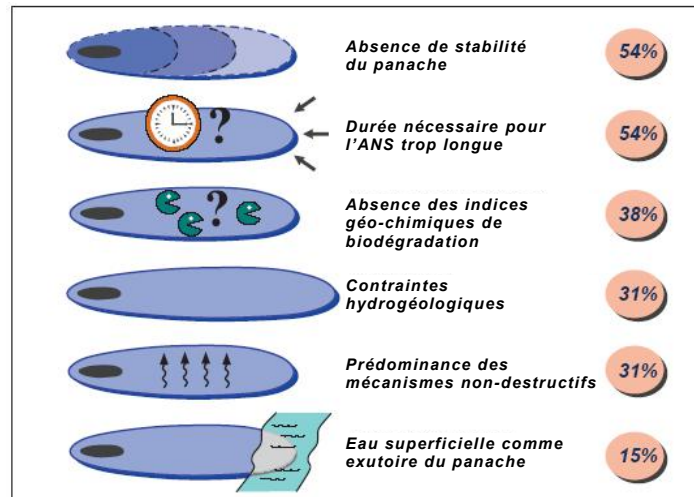


FIGURE 9 – FACTEURS D'EXCLUSION DE L'ANS COMME SOLUTION DE DÉPOLLUTION (23 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Comment l'ANS est-elle mise ne œuvre ?

L'ANS est appliquée comme seule technique de dépollution sur seulement 30% des sites. Elle est associée à un traitement de la zone source dans 42% des cas et à un traitement du panache dans 13% des cas (Figure 10).

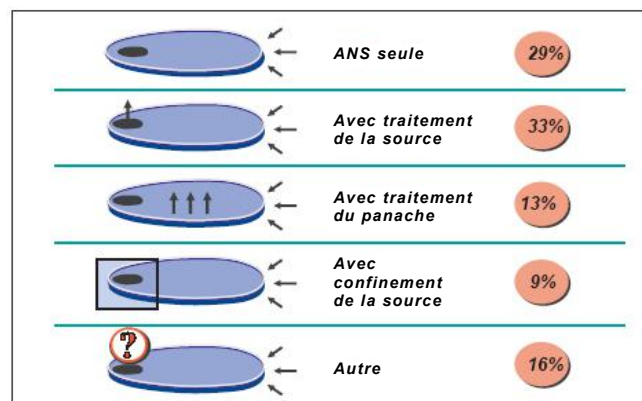


FIGURE 10 – L'ANS UTILISÉE COMME TECHNIQUE DE DÉPOLLUTION (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

Combien de piézomètres pour la surveillance à long terme ?

Le réseau de surveillance comprend au moins 20 piézomètres sur 50% des sites (Figure 11).

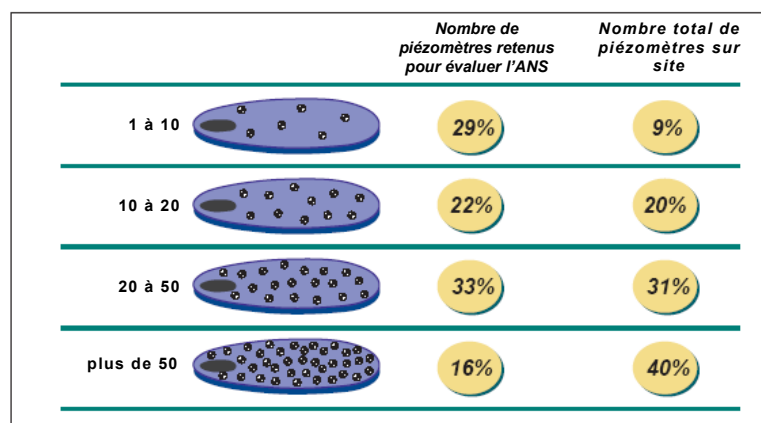


FIGURE 11 – NOMBRE DE PIÉZOMÈTRES DANS LE CADRE DE L'ANS (45 SITES) - D'APRÈS WSRC [113]

2.4 Critique des approches existantes

La confrontation de la schématisation des mécanismes en jeu (Figure 1), des définitions de l'AN et de l'ANS de la Directive OSWER [98] et des protocoles existants (en particulier celui de l'USEPA [97]) met en lumière un certain nombre de lacunes et de divergences de points de vue :

- ▲ concernant la définition de l'Atténuation Naturelle de l'OSWER : **la dissolution**, qui est le mécanisme fondateur de la pollution des eaux souterraines, **n'est pas mentionnée** ;
- ▲ concernant les protocoles (et plus particulièrement celui de l'USEPA) :
 - l'accent est porté essentiellement sur le mécanisme de biodégradation et sur les composés dissous dans la nappe. Ainsi, **l'évaluation de l'atténuation de la zone source et du panache de vapeurs n'est pas abordée**. De même, peu de recommandations sont proposées sur les méthodes pour qualifier et quantifier les mécanismes autres que la biodégradation ;
 - concernant l'évaluation qualitative de la biodégradation, **nous n'avons pas retenu de méthode des scores**. Ce choix a été fait au vu des résultats de l'application sur deux sites des scores USEPA et NOBIS et d'un score développé dans le cadre de MACAOH, ces méthodes étant jugées trop réductrices de la complexité d'un site ;
 - **l'évaluation quantitative des mécanismes impliqués dans l'Atténuation Naturelle est sans doute l'étape clé de la démarche mais en même temps la plus délicate à mener**. Les débats actuels aux Etats-Unis et en Europe sur la prise en compte ou l'exclusion de tel mécanisme dans l'ANS rend nécessaire une quantification des cinétiques des différents mécanismes et une approche de type bilan de masse pour estimer la part de chacun des mécanismes (en particulier la « dilution » et la biodégradation). Le protocole de l'USEPA propose quelques méthodes pour évaluer les cinétiques de biodégradation, mais pas d'approche de type bilan de masse ni de méthode pour estimer chacun des mécanismes (volatilisation en particulier) ;
 - la dernière étape de l'évaluation de la faisabilité de l'Atténuation Naturelle comme technique de dépollution, qui consiste à prévoir les concentrations dans le temps, n'est pas abordée de façon détaillée dans les protocoles. En particulier il n'existe **pas de méthodologie pour les travaux de modélisation**. En outre, les outils de calculs cités [31, 99] prennent en compte **uniquement un écoulement monophasique eau** qui ne peut formellement rendre compte de la diminution des concentrations dans le temps en limite amont du panache de composés dissous.

Mentionnons cependant que les méthodologies concernant l'Atténuation Naturelle évolueront probablement compte tenu des nombreux travaux de R&D en cours sur cette thématique, en particulier aux Etats-Unis¹¹, au Royaume-Uni¹², en Allemagne¹³ et Pays-Bas¹⁴. Les thèmes de recherche concernent en particulier :

- ▲ l'estimation des constantes de biodégradation,
- ▲ le développement d'outils de biologie moléculaire,
- ▲ les bilans de flux massiques pour évaluer l'AN (notamment sur les accepteurs et donneurs d'électrons),
- ▲ la mise au point d'outils de mesure de terrain (mesure multi-niveaux des concentrations, mesure directe du flux massique).

¹¹ Programme "Monitored Natural Attenuation and Enhanced Attenuation for Chlorinated Solvents Technology Alternative Project" piloté par le DOE

¹² Programme SIREN "Site for Innovative Research into Monitored Natural Attenuation"

¹³ Programme KORA "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden"

¹⁴ Programmes SKBodem "Stichting Kennisontwikkeling Kennisoverdracht Bodem"

Parmi les programmes R&D récemment finalisés, mentionnons le programme CORONA initié par l'Union Européenne¹⁵ qui s'est achevé en 2005 [27]. CORONA a pour objet le développement d'outils et de méthodes permettant une meilleure prévision de l'Atténuation Naturelle dans les panaches de composés dissous (6 sites étudiés avec divers polluants : organo-chlorés aliphatiques, phénols, hydrocarbures pétroliers, pesticides). L'un des outils d'interprétation repose sur un bilan d'accepteurs et de donneurs d'électrons dans des sections 2D représentatives du panache, pour représenter les mécanismes de biodégradation, couplé à la modélisation analytique des mécanismes non destructifs (principalement la dispersion et la « dilution », mais la volatilisation et l'adsorption sont également prises en compte). Sauf cas particulier, cette méthode n'est cependant pas applicable aux organo-chlorés aliphatiques, car elle postule que les principaux processus contrôlant l'évolution du panache sont ceux qui agissent dans la frange périphérique réactive, laquelle est sous des conditions oxydantes.

Précisons que les résultats de ce programme viendront enrichir la prochaine version du protocole de l'Environment Agency et qu'ils serviront de base pour la mise en place d'une législation spécifique à l'ANS en Allemagne.

2.5 Méthodologie proposée

La méthodologie proposée pour évaluer les mécanismes d'Atténuation Naturelle des organo-chlorés aliphatiques dans un aquifère comprend quatre étapes successives :

- ◆ **étape 1** : analyse préliminaire des données,
- ◆ **étape 2** : évaluation qualitative de la biodégradation dans les panaches de composés dissous et gazeux,
- ◆ **étape 3** : évaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans la zone source et les panaches, sur la base de bilans de masse,
- ◆ **étape 4** : prévision de l'évolution des saturations en phase organique (zone source) et des concentrations dans les panaches dissous et gazeux.

Au terme de ces quatre étapes, les différents acteurs de la gestion d'un site pollué doivent décider si l'ANS peut être retenue comme solution de dépollution. Dans l'hypothèse d'une acceptation de l'ANS, la surveillance du site sera alors mise en œuvre jusqu'à atteinte des objectifs de dépollution (**étape 5**). Mentionnons que si la démarche peut s'arrêter au terme de l'étape 4, elle peut également s'arrêter plus tôt au vu des résultats des étapes 1 à 3 et du contexte de l'évaluation.

Les étapes 1 à 4 d'évaluation de la faisabilité de l'Atténuation Naturelle correspondent de fait à une valorisation de plus en plus poussée des données. Formellement, la méthodologie proposée comprend également une étape d'acquisition des données. Néanmoins, chronologiquement, l'acquisition des données et les étapes d'interprétation de celles-ci sont largement imbriquées, avec de fréquents allers-retours entre acquisition et interprétation. Par exemple, l'étape 1 peut être menée (au moins partiellement) dans le cadre de l'élaboration d'une offre à partir de chroniques de suivi réglementaire de la qualité de la nappe. De même, si les incertitudes sur les résultats du bilan de masse sont jugées trop importantes, une caractérisation complémentaire de la pollution sera réalisée. En conséquence, les aspects concernant l'acquisition des données sont présentés de façon distincte chapitre 3). Ils s'appliquent à chaque étape selon le besoin d'enrichissement de la caractérisation.

La démarche est illustrée par le logigramme présenté Figure 12.

¹⁵ Programme CORONA "Confidence in forecasting of Natural Attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy"

Etape 1 : analyse préliminaire des données

Elle comprend une analyse préliminaire des données, en particulier sur les volets suivants :

- ◆ le contexte géologique, hydrogéologique et hydrographique du site,
- ◆ l'identification des cibles,
- ◆ la nature de la pollution, son extension spatiale et son évolution,
- ◆ un examen critique de la qualité des données,
- ◆ une première schématisation.

L'objectif de cette première étape est de préciser la structure du (des) panache(s) (géométrie, évolution stable/en progression/en régression) en fonction des cibles identifiées. Le rendu comprend en particulier des cartographies du (des) panache(s) et éventuellement de la zone source ainsi que des chroniques de concentrations en organo-chlorés dissous dans la nappe et/ou gazeux dans la zone non saturée.

Etape 2 : évaluation qualitative de la biodégradation

Cette étape comprend l'identification des mécanismes biologiques en jeu, la description des paramètres à acquérir, ainsi que des recommandations pour guider l'expertise des données. La liste des paramètres proposée est issue des travaux menés dans le cadre de MACAOH (mise en œuvre et évaluation critique des méthodes des scores USEPA et NOBIS, élaboration et mise en œuvre d'une méthode alternative des scores). Par commodité pratique, la liste des paramètres est structurée en « packs analytiques » (vocabulaire en usage dans les laboratoires commerciaux) correspondant à des groupes de paramètres analysés selon des techniques similaires (2 packs « terrain » et 4 packs « laboratoire »). Pour chacun des paramètres, un seuil de concentration est associé (notion reprise des méthodes des scores) pour guider l'expertise des données.

La réalisation d'études en microcosmes pour la mise en évidence des schémas dégradatifs ou pour estimer des constantes de dégradation n'est pas retenue.

Etape 3 : évaluation quantitative des mécanismes contribuant à l'Atténuation Naturelle

L'évaluation quantitative des mécanismes est fondée sur une approche de type bilan de masse :

- ◆ pour la zone source : les flux de composés dissous (pour la zone saturée) et gazeux (zone non saturée) sont estimés par une approche analytique à travers des sections représentatives des dimensions de la zone source. Les données utilisées sont la composition de la phase organique (et éventuellement les saturations en zone source), les concentrations en composés dissous (composés primaires ou somme des composés d'une même famille pour tenir compte de la biodégradation, souvent active dans la zone source), les concentrations en composés gazeux ou les flux gazeux à l'interface sol/atmosphère ;
- ◆ pour le panache de composés dissous (zone saturée) : un bilan de flux est calculé entre deux sections d'aquifère délimitées par des isopièzes et représentées par des lignes de piézomètres perpendiculaires à l'écoulement. L'approche est 2D, pour quantifier la dispersion hydrodynamique transversale, et éventuellement 3D (si les données sont disponibles) pour quantifier la dispersion hydrodynamique verticale. Le principe consiste à évaluer de manière analytique la part des mécanismes de convection, volatilisation et lessivage, puis de déduire la part de la dispersion hydrodynamique, de la « dilution » et de la biodégradation dans la diminution des concentrations ;
- ◆ pour le panache de composés gazeux (zone non saturée) : l'approche est similaire à celle proposée pour le panache de composés dissous, en postulant que le panache de composés gazeux est lié uniquement à la pollution de la nappe (au vu des dimensions caractéristiques du panache dissous et de la zone source, l'interférence générée par la phase organique dans la zone non saturée est négligée). Dans ce cas, le bilan de flux est réalisé entre 2 sections représentées par des piez-air ou des cannes gaz. Une autre situation considère le panache gazeux issu d'une zone source localisée dans la zone non saturée. Dans ce cas, la méthode est similaire à celle décrite pour le bilan sur la zone source.

Etape 4 : prévision de l'évolution des saturations en phase organique (zone source) et des concentrations dans les panaches de composés dissous et gazeux

Compte tenu des mécanismes en jeu, l'approche recommandée nécessite généralement des travaux de modélisation numérique. En termes de fonctionnalités, la problématique peut être schématisée en trois situations type :

- ◆ zone saturée
- ◆ zone non saturée
- ◆ couplage de la zone saturée et de la zone non saturée.

Ces trois situations génériques peuvent ensuite comprendre des fonctionnalités spécifiques (par exemple une condition aux limites de sortie vers l'atmosphère, la prise en compte d'une phase supplémentaire immobile ou mobile, ...). En fonction de la situation de modélisation, les données nécessaires et les outils de calcul seront différents. Le Guide méthodologique MACAOH « Organochlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères » propose un certain nombre de recommandations concernant le choix des outils de calcul, les données nécessaires, la mise en œuvre des codes numériques ainsi que les informations à restituer dans le rapport d'étude.

La prévision de l'évolution des concentrations dans les panaches de composés dissous et gazeux impose de simuler l'évolution des saturations en phase organique dans la zone source. Ce qui se fait généralement par des codes numériques multiphasiques ou éventuellement (de façon nettement plus grossière) de façon analytique (tableur). Dans ce dernier cas, une chronique de concentration est ensuite implémentée dans un code monophasique.

Au terme de l'étape 4, les différents acteurs (prestataire, donneur d'ordre, administrations) doivent décider si l'ANS peut être retenue comme solution de dépollution du site, seule ou éventuellement en complément d'une technique « active ».

Un bilan coût/avantages sera alors réalisé pour chaque solution de réhabilitation du site (seule ou combinée avec une autre technique) en tenant compte des contraintes techniques, réglementaires, de protection de la santé et de l'environnement (évaluation des risques) ainsi que de l'impact social (riverains, ...).

Etape 5 : surveillance à long terme des eaux souterraines (Atténuation Naturelle sous Surveillance)

La surveillance d'un site est dédiée aux eaux souterraines car les cibles sont généralement dans ce compartiment.

La mise en œuvre de l'ANS comme technique de dépollution des eaux souterraines se traduit par la surveillance à long terme du site, en principe jusqu'à atteinte des objectifs de dépollution.

Le cahier des charges de la surveillance comprend le réseau des points de mesures, les protocoles d'échantillonnage, les paramètres à analyser et les techniques analytiques, la fréquence des mesures ainsi que les méthodologies d'interprétation des données.

Les paramètres seront mesurés à la fois dans le panache de composés dissous et dans la zone source. En fonction des situations et des besoins d'interprétation des données (bilans de masse, ...) des mesures pourront être effectuées sur d'autres compartiments (zone non saturée, eaux de surface). Les données mesurées seront périodiquement confrontées aux simulations prévisionnelles. En fonction des situations, une mise à jour du modèle devra être effectuée et le contenu de la surveillance modifié (nombre/position des points de prélèvement, paramètres analysés, fréquence de mesure).

Si le résultat du suivi montre que l'ANS ne permet pas d'atteindre les objectifs de dépollution dans les délais fixés, une technique alternative ou complémentaire devra être mise en œuvre.

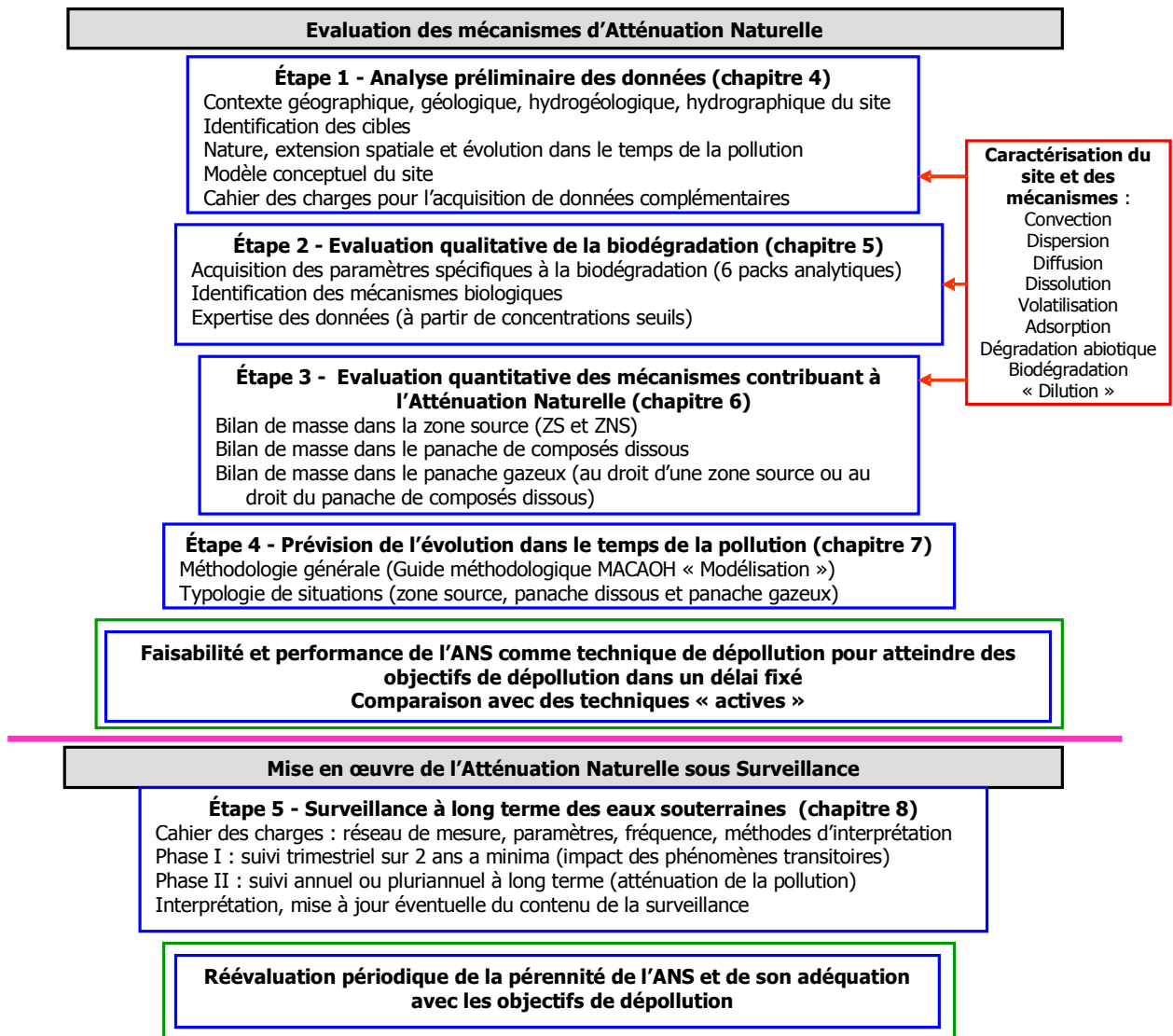


FIGURE 12 - LOGIGRAMME MÉTHODOLOGIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'AN ET LA MISE EN ŒUVRE DE L'ANS. (EN BLEU : ÉTAPES RÉALISÉES PAR LE PRESTATAIRE (BUREAU D'ÉTUDES, ..), EN VERT : ÉTAPES RÉALISÉES PAR LE DONNEUR D'ORDRE ET L'ADMINISTRATION)

3 MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS L'ATTÉNUATION NATURELLE : CONCEPTS, FORMULATIONS MATHÉMATIQUES ET MÉTHODES D'ACQUISITION DES PARAMÈTRES

Dans ce chapitre sont présentés les concepts et équations mathématiques qui sous-tendent chacun des mécanismes en jeu dans l'Atténuation Naturelle des organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères, ainsi que les méthodes d'acquisition des paramètres permettant d'évaluer ces mécanismes.

Ces mécanismes peuvent être classés en quatre catégories :

- ◆ **des mécanismes non destructifs ne modifiant pas la masse des polluants dans un compartiment** (par exemple l'eau souterraine) : il s'agit de la **convection, la dispersion, la diffusion moléculaire**. La convection, qui est le « moteur du transport » des composés dissous dans l'eau souterraine n'engendre cependant pas à lui seul une réduction de la concentration ;
- ◆ **des mécanismes non destructifs modifiant la masse des polluants dans un compartiment** : il s'agit de l'ensemble des mécanismes de transferts entre phases : **dissolution, volatilisation (transfert phase organique/gaz et eau/gaz) et adsorption** ;
- ◆ **des mécanismes destructifs** : il s'agit essentiellement de la **biodégradation** et marginalement de la **dégradation chimique** (en particulier pour le 1,1,1 TCA).
- ◆ **des phénomènes regroupés dans le terme « dilution »**. Ce terme ne correspond pas à un mécanisme tel que ceux décrits précédemment. De façon générale, il comprend différents phénomènes conduisant généralement à réduire les concentrations ou les flux de polluants (recharge par la pluie, pompage, ...).

Avant d'aborder à proprement parler les différents mécanismes en jeu, une présentation de l'aspect multi-échelle est faite, car c'est une problématique récurrente dans les milieux poreux qui conditionne à la fois les méthodes de caractérisation de la pollution, l'interprétation des données et les formalismes mathématiques employés pour décrire les mécanismes.

Les mécanismes sont ensuite décrits, avec leurs formalismes mathématiques associés, l'accent étant porté sur la biodégradation. Des développements complémentaires sur ces aspects sont proposés dans le guide méthodologique « Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères ».

Au terme du chapitre sont proposées quelques méthodes pratiques d'acquisition des paramètres, orientées principalement sur la détermination des paramètres cinétiques pour la biodégradation.

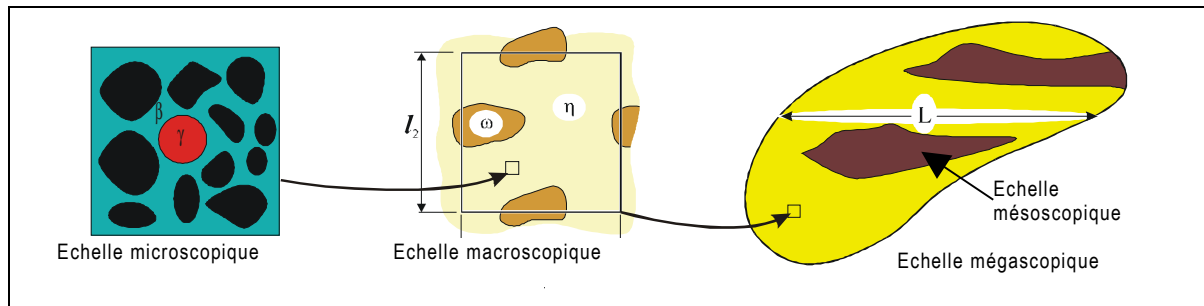
3.1 Effets d'échelle

3.1.1 Echelles d'observation et de modélisation

Bien que de nombreuses échelles, parfois imbriquées, peuvent être considérées, quatre échelles fondamentales sont distinguées comme cela est schématisé sur la Figure 13 :

- ◆ échelle microscopique ou échelle du pore,
- ◆ échelle macroscopique ou de Darcy, généralement quelques dimensions caractéristiques du pore,
- ◆ échelle mésoscopique ou échelle des hétérogénéités macroscopiques du milieu poreux, qui correspondent à des variations de faciès,
- ◆ échelle mégascopique ou échelle de l'aquifère.

La description physique aux deux premières échelles a fait l'objet de nombreux travaux. Bien que certains problèmes restent mal connus, des modèles considérés comme acceptables en regard des précisions demandées sont disponibles. La prise en compte de l'effet des hétérogénéités, lorsque l'échelle de description dans le modèle utilisé est trop grande (par exemple maille d'un modèle numérique trop grande par rapport aux hétérogénéités), pose de nombreux problèmes souvent non résolus. **Nous nous focaliserons ici sur la présentation de la modélisation macroscopique classique telle qu'elle est prise en compte dans la totalité des modèles existants.**



Echelle microscopique : β=phase eau, γ=phase organique, en noir=les grains solides

Echelle macroscopique : le milieu poreux η comprend plusieurs hétérogénéités ω.

l_2 = dimension caractéristique de l'échelle macroscopique

Echelle mégascopique (de longueur L) : le milieu comprend ici 2 hétérogénéités de taille mésoscopique

FIGURE 13 - EXEMPLE D'UN SYSTÈME MULTI-ÉCHELLE

Dans un milieu poreux, les équations de la mécanique des milieux continus permettent de décrire les processus de transport au sein des pores. Pour un grand nombre de pores, la description détaillée microscopique des processus devient en général pratiquement impossible. Il est donc nécessaire de passer d'une description microscopique à l'échelle du pore vers une description macroscopique à l'échelle d'un certain volume de milieu poreux englobant un grand nombre de pores.

3.1.2 Description microscopique

La description microscopique s'intéresse au comportement d'un grand nombre de molécules des phases en présence (par exemple phase organique et phase eau sur la Figure 13). Les équations décrivant leur transport sont celles de la mécanique des milieux continus. L'écoulement d'une phase est ainsi décrit par les équations suivantes :

- ◆ les équations de bilan de masse pour tous les composés présents dans la phase considérée. Ces équations peuvent faire apparaître, outre les termes d'accumulation, de convection et de diffusion, des termes de réactions chimiques dites homogènes car elles se déroulent au sein même de cette phase,
- ◆ l'équation de Navier-Stokes, décrivant le bilan de quantité de mouvement,
- ◆ éventuellement l'équation de l'énergie s'il existe des gradients de température dans le système,
- ◆ les conditions aux limites sur les interfaces avec les autres phases : par exemple vitesse nulle du fluide sur les interfaces fluide/solide, saut de pression à l'interface entre deux fluides à cause des effets de tension interfaciale, équilibre thermodynamique,... Parmi ces conditions aux interfaces, les bilans de masse vont faire apparaître éventuellement des échanges entre phases (dissolution, adsorption,...) ou des réactions chimiques sur ces surfaces, dites réactions chimiques hétérogènes.

3.1.3 Description macroscopique

La résolution directe des équations microscopiques sur des volumes contenant un petit nombre de pores est le plus souvent possible et intéressante pour des raisons de recherche fondamentale (par exemple justification des modèles macroscopiques). Cependant, il est en général impossible de résoudre ces équations microscopiques sur des volumes de grandes dimensions. En pratique, il est recherché une

description macroscopique représentant le comportement effectif du milieu poreux pour un **volume élémentaire représentatif (VER)** contenant de nombreux pores. De nombreuses techniques ont été utilisées pour passer de l'échelle du pore à l'échelle du VER : par exemple, l'intégration sur le VER (appelée prise de moyenne) des équations de conservation microscopiques permet d'obtenir des équations macroscopiques valables pour des variables moyennes dites variables macroscopiques [, 86]. Ainsi, au bilan de masse d'un composé, sera associée une équation, appelée équation de « dispersion », permettant de calculer une concentration macroscopique obtenue par moyenne sur le VER.

A l'échelle macroscopique, la description de l'écoulement des phases en présence introduit des équations nouvelles qui sont la transposition des équations microscopiques de bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. Par exemple, l'équation de Darcy correspond au bilan de quantité de mouvement à l'échelle macroscopique. Dans ces équations macroscopiques apparaissent des **propriétés effectives**, comme la perméabilité dans la loi de Darcy, les perméabilités relatives et les pressions capillaires dans le cas multiphasique. Les propriétés effectives peuvent être en théorie déduites des propriétés microscopiques en utilisant les techniques de changement d'échelle. Le plus souvent, elles sont estimées à partir de mesures effectuées à l'échelle macroscopique. Le problème de l'estimation de ces propriétés n'est cependant pas simple, à cause des hétérogénéités du milieu.

3.1.4 Descriptions mésoscopique et mégascopique

Les propriétés macroscopiques sont rarement les mêmes en tout point de l'aquifère (Figure 13). En effet, les milieux naturels sont en général hétérogènes. Il est parfois possible de prendre en compte directement l'effet de ces hétérogénéités en résolvant les équations macroscopiques avec des maillages de dimension inférieure à la dimension caractéristique des hétérogénéités. Si cela n'est pas possible, la situation est similaire à celle déjà rencontrée pour le passage microscopique/macroscopique : il faut mettre en place une description valable à l'échelle mésoscopique ou mégascopique (souvent déterminée par la taille des maillages utilisés dans les modèles numériques). Ce nouveau changement d'échelle pose de nombreux problèmes qui sont loin d'être tous résolus pour les applications envisagées.

Conclusion

De cette discussion il ressort que les modèles de transport en milieu poreux sont relatifs à une échelle de description. Par la suite, seuls les mécanismes et modèles mathématiques couramment admis à ce jour pour décrire, à l'échelle macroscopique, le transport des composés dans un système multiphasique poreux seront décrits.

Concernant la caractérisation de la pollution sur un site, il est possible de distinguer au moins trois échelles caractéristiques :

- ◆ l'échelle du pas d'échantillonnage vertical dans les sols ou dans les eaux (en multi-niveaux), de l'ordre de quelques décimètres,
- ◆ l'échelle de la zone source, de longueur généralement comprise entre quelques mètres et quelques dizaines de mètres,
- ◆ l'échelle des panaches de composés dissous ou gazeux, de longueur généralement comprise entre quelques centaines de mètres et quelques kilomètres.

3.2 Equations fondamentales d'écoulement et de transport de masse

Les équations générales traduisant le principe de conservation de la masse dans un système multiphasique ainsi que la Loi de Darcy généralisée sont présentées succinctement ci-après.

3.2.1 Equation de conservation de la masse en système multiphasique

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (VER) de milieu poreux, le transport de polluant en système multiphasique est généralement décrit par l'équation de conservation de la masse pour le composé β présent dans la phase α [1, 71] :

<i>variation temporelle de la masse de composé β dans la phase α au sein du VER</i>	<i>transport de masse par convection</i>	<i>flux dispersif du composé β dans la phase α dû à la diffusion moléculaire et à la dispersion mécanique</i>
--	--	--

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \omega_{\alpha\beta}] + \text{div} [\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \omega_{\alpha\beta} \vec{U}_\alpha] - \text{div} [\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \overline{\overline{D_{\alpha\beta}}} \overrightarrow{\text{grad}} \omega_{\alpha\beta}] + Q_{\alpha\beta} + I_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta} = 0 \quad (1)$$

$\omega_{\alpha\beta}$	fraction massique du composé β dans la phase α [-]
ε_α	fraction volumique occupée par la phase α dans le VER du milieu poreux [-]
ρ_α	masse volumique de la phase α [ML ⁻³]
\vec{U}_α	vitesse interstitielle (vitesse moyenne de pore) de la phase α [LT ⁻¹]
$Q_{\alpha\beta}$	terme puits/ source du composé β dans la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]
$I_{\alpha\beta}$	terme de transfert de masse interphase du composé β dans la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]
$R_{\alpha\beta}$	terme de réaction biochimique du composé β dans la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]
$\overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}$	tenseur de dispersion [L ² T ⁻¹] [8]

Dans l'équation (1), α symbolise d'une façon générale toute phase présente dans le VER du milieu poreux. La plupart des modèles conceptuels désignent 4 phases : l'eau (indice w pour « water »), la phase organique (o pour « oil »), le gaz (g pour « gas »), le solide (s pour « solid »). Mais il peut être nécessaire de rajouter des phases supplémentaires (par exemple des biofilms pour prendre en compte la présence de bactéries développant une phase à part entière). Par la suite, le milieu poreux sera considéré comme rigide. Il reste donc **trois phases fluides potentiellement mobiles dans le VER** (eau, phase organique, gaz), la phase solide n'intervenant que pour le terme de transfert de masse interphase (adsorption).

La vitesse interstitielle U_α est définie par :

$$\vec{U}_\alpha = \vec{V}_\alpha / \varepsilon_\alpha \quad (2)$$

et la fraction volumique ε_α est en général substituée par :

$$\varepsilon_\alpha = \phi S_\alpha \quad (3)$$

ϕ	porosité totale du milieu poreux [-]
S_α	saturation de la phase α [-]
\vec{V}_α	vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT ⁻¹]

Le terme « composé » symbolise une espèce chimique : composé organo-chloré aliphatique, métabolite, accepteur d'électrons inorganique, ... Le nombre de composés peut être très élevé, en fonction des scénarios réactionnels à simuler.

L'équation de conservation de la masse pour chaque composé présent dans un système multiphasique est obtenue en sommant les équations pour chaque phase. On obtient ainsi :

<i>variation temporelle de la masse de composé β dans toutes les phases</i>	<i>transport de masse par convection</i>	<i>flux dispersif du composé β dans toutes les phases dû à la diffusion moléculaire et à la dispersion mécanique</i>	<i>terme puits / source du composé β</i>	<i>terme de réactions biochimiques du composé β</i>
--	--	---	---	--

$$\sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_{\alpha} S_{\alpha} \omega_{\alpha\beta}] + \text{div} [\rho_{\alpha} \omega_{\alpha\beta} \vec{V}_{\alpha}] - \text{div} [\rho_{\alpha} \phi S_{\alpha} \overline{\overline{D_{\alpha\beta}}} \cdot \text{grad} \omega_{\alpha\beta}] \right\} + Q_{\beta} + R_{\beta} = 0 \quad (4)$$

ϕ	porosité totale du milieu poreux [-]
ρ_{α}	masse volumique de la phase α [M L ⁻³]
S_{α}	saturation de la phase α [-]
$\omega_{\alpha\beta}$	fraction massique du composé β dans la phase α [-]
ϵ_{α}	fraction volumique occupée par la phase α dans le VER du milieu poreux [-]
\vec{V}_{α}	vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT ⁻¹]
$\overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}$	tenseur de dispersion [L ² T ⁻¹] [8]

L'équation (4) représente la formulation mathématique connue sous le terme « formulation compositionnelle » qui est généralement utilisée pour modéliser le transport du (ou des) composé (s) en système multiphasique.

3.2.2 Ecoulement des fluides non miscibles

Les équations générales de l'écoulement simultané de plusieurs fluides non miscibles dans un milieu poreux sont obtenues à partir de l'équation (1) en sommant sur tous les composés présents dans une phase α . Sachant que la somme des termes de dispersion s'annule parce qu'ils décrivent le mouvement relatif des composés au sein d'une phase et en définissant $Q_{\alpha} \equiv \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta}$, $I_{\alpha} \equiv \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}$, et

$R_{\alpha} \equiv \sum_{\beta} R_{\alpha\beta}$ l'équation (1) permet d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_{\alpha} S_{\alpha}) + \text{div} (\rho_{\alpha} \vec{V}_{\alpha}) + Q_{\alpha} + I_{\alpha} + R_{\alpha} = 0 \quad (5)$$

ϕ	porosité totale du milieu poreux [-]
ρ_{α}	masse volumique de la phase α [ML ⁻³]
S_{α}	degré de saturation de la phase α [-]
\vec{V}_{α}	vitesse de filtration (ou vitesse de Darcy) de la phase α [LT ⁻¹]
Q_{α}	terme puits/ source pour la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]
I_{α}	terme de transfert de masse interphase pour la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]
R_{α}	terme de réaction biochimique pour la phase α [ML ⁻³ T ⁻¹]

L'équation (5) peut décrire l'écoulement des trois phases fluides non miscibles considérées ici : eau, phase organique, gaz. Ce système d'équations est parfois réduit à deux équations dans la zone non-saturée en supposant que la pression du gaz est constante et égale à la pression atmosphérique.

3.2.3 Lois de Darcy généralisées

Le bilan de masse est complété par la forme macroscopique du bilan de quantité de mouvement qui relie perte de charge et vitesse de la phase. Dans le cas monophasique, la loi de Darcy est valable pour des vitesses suffisamment faibles. Dans le cas multiphasique, la formulation usuelle, dite de **Darcy généralisée** [75] est retenue dans le présent document. La vitesse de Darcy pour la phase α est donnée par :

$$\vec{V}_\alpha = - \frac{\overline{K} k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \cdot (\text{grad } p_\alpha - \rho_\alpha \vec{g}) \quad (6)$$

\overline{K} tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux [L^2]

$k_{r\alpha}$ perméabilité relative de la phase α [-]

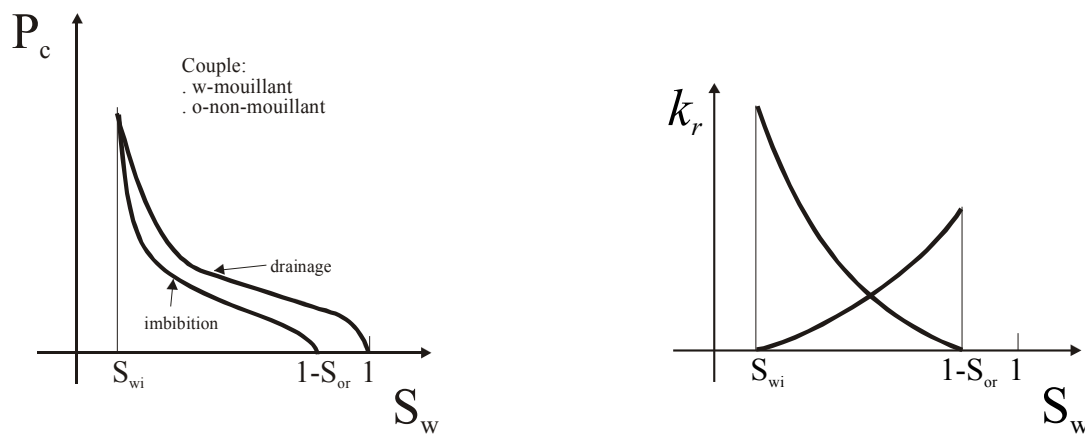
μ_α viscosité dynamique de la phase α [$ML^{-1}T^{-1}$],

p_α pression moyenne intrinsèque de la phase α [$MT^{-2}L^{-1}$]

ρ_α masse volumique de la phase α [$M L^{-3}$]

\vec{g} accélération gravitationnelle [LT^{-2}]

Les équations de conservation de la masse et de vitesse de Darcy sont complétées par des **relations pression capillaire/saturation et perméabilité relative/saturation**. Ces relations sont des fonctions non-linéaires de la saturation, comme illustré sur la Figure 14. Elles mettent également en évidence un effet important qui se traduit par l'existence de **saturation résiduelles** (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide non-mouillant) ou de **saturation irréductibles** (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide mouillant).



P_c : pression capillaire entre le polluant (o) et l'eau (w)

S_w : saturation en eau,

k_r : perméabilité relative pour le polluant (o) et l'eau (w),

S_{wi} et S_{or} : saturation irréductible en eau et saturation résiduelle en phase organique

FIGURE 14 - EXEMPLE DE COURBE DE PRESSION CAPILLAIRE (À GAUCHE) ET DE PERMÉABILITÉ RELATIVE (À DROITE) EN FONCTION DE LA SATURATION EN EAU

3.3 Mécanismes de dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique caractérise, pour une phase fluide donnée (phase aqueuse, mais aussi gazeuse et organique), la dispersion des vitesses à l'échelle du pore des différentes molécules constituant la phase considérée autour de la vitesse moyenne de la phase (vitesse de convection). Cette dispersion "hydrodynamique" comprend deux composantes : la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire.

En ce qui concerne la phase aqueuse, la dispersion mécanique est le mécanisme dominant dans les conditions courantes d'écoulement de la nappe. Cependant, pour des vitesses d'eau très faibles, la diffusion moléculaire devient alors un phénomène non négligeable.

Dans le cas du transport de polluant dans la phase gazeuse, la diffusion moléculaire est un mécanisme essentiel : il constitue le moteur principal du transfert vers la surface du sol des molécules gazeuses lorsque la convection de la phase gazeuse est absente (ce qui est le cas assez souvent).

De façon pratique, la dispersion hydrodynamique se traduit par un étalement du front de concentration du composé dissous transporté par la nappe, comme illustré sur la Figure 15.

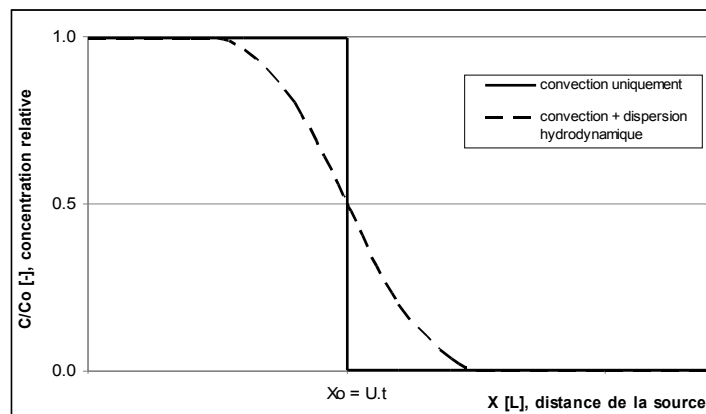


FIGURE 15 - EFFET DE LA DISPERSION HYDRODYNAMIQUE SUR UN FRONT DE CONCENTRATION DANS LA NAPPE POUR UNE SOURCE CONTINUE

Sur le plan de la formulation mathématique, le tenseur de dispersion qui intervient dans l'équation (1) dépend de la structure des écoulements, de la saturation et de la géométrie du milieu poreux. Ces mécanismes étant mal connus pour le cas multiphasique, la dispersion dans un milieu poreux isotrope (tenseur symétrique) est le plus souvent décrite par l'approximation suivante [8] :

$$\left(\overline{D}_{\alpha\beta} \right)_{ij} = \delta_{ij} \frac{D_0^{\alpha\beta}}{\tau_\alpha} + \alpha_T |U_\alpha| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{U_{\alpha i} U_{\alpha j}}{|U_\alpha|} \quad (7)$$

α_L	dispersivité longitudinale [L]
α_T	dispersivité transversale [L]
$U_{\alpha i}$	composante dans la direction i ($= x, y$ ou z) de la vitesse interstitielle de la phase α [LT^{-1}]
$U_{\alpha j}$	composante dans la direction j ($= x, y$ ou z) de la vitesse interstitielle de la phase α [LT^{-1}]
δ_{ij}	symbole de Kronecker [0 ou 1]
$D_0^{\alpha\beta}$	coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α [L^2T^{-1}]
τ_α	facteur de tortuosité pour la phase α [-]

3.3.1 Dispersion mécanique

La dispersion mécanique est définie comme étant le mélange résultant de variations locales de la vitesse des molécules autour d'une vitesse moyenne [8]. Ainsi, au cours du temps, un volume donné de soluté (cas de la phase aqueuse) va progressivement se disperser au fur et à mesure du déplacement de certaines portions du volume initial à des vitesses différentes. Les hétérogénéités du milieu poreux sont la cause de ces variations de vitesse. Ces hétérogénéités sont présentes à toutes les échelles : microscopique (les pores), macroscopique (entre les piézomètres) et mégascopique (aquifère).

Au niveau microscopique, trois mécanismes sont concernés :

- la variation de la vitesse d'écoulement au sein d'un pore à cause de la condition d'adhérence aux parois : vitesse maximale au centre du pore, minimale à la périphérie (mécanisme appelé dispersion de Taylor),
- la variation de la vitesse d'écoulement à travers des pores de tailles différentes,
- la variation de la vitesse due à la tortuosité : différents chemins plus ou moins tortueux (longs) sont empruntés avec des temps de parcours différents.

Aux échelles supérieures, les hétérogénéités et discontinuités du milieu poreux (stratification, lentilles, fissurations, ...) vont également générer des variabilités dans la vitesse d'écoulement de l'eau et de transport des solutés, ce qui provoquera une dispersion à ces échelles.

La dispersion mécanique est donc essentiellement le résultat de l'existence d'un champ de vitesse extrêmement complexe, à l'échelle du pore ou aux échelles supérieures. C'est donc un paramètre difficile à quantifier, notamment aux échelles macroscopiques et supérieures.

En pratique, et comme indiqué dans l'équation (8), la notion de **dispersivité** pour une phase donnée est introduite et la dispersion mécanique (en supposant un écoulement monodimensionnel) et pour un milieu poreux isotrope s'exprime par la relation suivante :

$$D_{xx}^* = \alpha_x \cdot U_x \quad \text{et} \quad D_{yy}^* = D_{zz}^* = \alpha_T \cdot U_x \quad (8)$$

D_{xx}^* dispersion mécanique longitudinale (écoulement monodimensionnel selon l'axe Ox) [L^2T^{-1}]
 D_{yy}^* et D_{zz}^* dispersion mécanique transversale (une même valeur selon chaque axe transversal) [L^2T^{-1}]
 α_x dispersivité longitudinale (dans la direction x de la vitesse interstitielle monodimensionnelle) [L]
 α_T dispersivité transversale (ou dans le plan YZ de manière indifférencié par rapport à l'axe) [L]
 U_x vitesse interstitielle de la phase en écoulement dans la direction x [LT^{-1}]

Ces formulations sont valables dans le cas d'un milieu poreux dont la géométrie est **isotrope**, ce qui constitue un cas idéal. La dispersion mécanique est alors constituée de deux composantes : la **dispersion longitudinale** (dans la direction de l'écoulement) et la **dispersion transversale** (dans les directions verticale et horizontale perpendiculaires à l'écoulement), la dispersion transversale étant généralement plus faible que la dispersion longitudinale. Là, les composantes « dépareillées » (celles où la direction i est différente de la direction j dans l'équation (8)) du tenseur de dispersion sont nulles.

Dans le cas non-isotrope, cas de la plupart des aquifères, il est courant d'observer des valeurs de dispersivités différentes dans le plan transversal selon que l'on se place dans la direction verticale (axe Oz) ou horizontale (Oy). Les formalismes mathématiques dans ce cas sont plus complexes et non encore totalement décrits. En pratique, lorsque l'écoulement est principalement dans un plan horizontal (variations possibles dans le plan XY seulement), un formalisme similaire au précédent permet de définir des dispersivités dans chacun des 3 axes, soit les valeurs α_x , α_y et α_z .

3.3.2 Diffusion moléculaire

Il s'agit du phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Cet effet est statistiquement nul lorsque la concentration du fluide est homogène dans l'espace. Par contre, lorsqu'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, l'agitation moléculaire va provoquer un transfert de molécules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible.

Dans le cas d'un système binaire, ou d'une solution avec des traceurs, on obtient à l'échelle macroscopique une loi de Fick effective. Le flux massique de composés dissous ou gazeux est proportionnel au gradient de concentration, le facteur de proportionnalité étant le **coefficient de diffusion effectif** :

$$\overrightarrow{\Phi}_{\alpha\beta}^{diff} = \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} D_{eff}^{\alpha\beta} \overrightarrow{grad}\omega_{\alpha\beta} \quad (9)$$

$\overrightarrow{\Phi}_{\alpha\beta}^{diff}$ flux massique diffusif du composé β dans la phase α dans la direction du gradient de concentrations [MT⁻¹]

ρ_{α} masse volumique de la phase α [MT⁻¹]

ε_{α} fraction volumique occupée par la phase α [-]

$D_{eff}^{\alpha\beta}$ coefficient de diffusion effectif du composé β dans la phase α [L²T⁻¹]

$\omega_{\alpha\beta}$ fraction massique du composé β dans la phase α [-]

Les lignes de flux de diffusion au sein des pores étant compliquées par la géométrie complexe de l'espace poral (effet de tortuosité), il en résulte un coefficient de diffusion effectif plus faible que le coefficient de diffusion moléculaire, que l'on exprime par :

$$D_{eff}^{\alpha\beta} = \frac{D_0^{\alpha\beta}}{\tau_{\alpha}} \quad (10)$$

$D_{eff}^{\alpha\beta}$ coefficient de diffusion effectif du composé β dans la phase α [L²T⁻¹]

$D_0^{\alpha\beta}$ coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α [L²T⁻¹]

τ_{α} tortuosité (ou facteur de tortuosité) pour la phase α ($\tau > 1$) [-]

Dans le cas d'un écoulement monophasique (eau seule par exemple), la tortuosité est fonction de la géométrie du milieu poreux (taille et agencement des grains solides).

Dans le cas d'un écoulement multiphasique, la tortuosité dépend également de la saturation de la phase considérée.

3.4 Mécanismes de transferts de masse entre phases (dissolution, volatilisation, adsorption)

Les mécanismes de transfert de masse entre phases comprennent les échanges phase organique / eau (dissolution), phase organique / gaz (volatilisation), eau/gaz (volatilisation) et eau / solide (adsorption). Formellement, l'adsorption comprend également les échanges phase organique / solide, même si ce mécanisme n'est généralement pas évalué sur les sites pollués.

3.4.1 Modèle d'équilibre local et modèle non-équilibre local

Le terme de transfert de masse interphase $I_{\alpha\beta}$ qui intervient dans l'équation (1) représente l'ensemble des échanges du composé β , présent dans la phase α , avec les autres phases.

Ce terme d'échange, qui a l'allure mathématique d'un terme source volumique dans l'équation macroscopique provient en réalité de mécanismes complexes. Pour un volume de milieu poreux V , il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \iint_A \vec{n} \cdot \vec{j} dA \quad (11)$$

$I_{\alpha\beta}$ terme de transfert de masse interphase du composé β présent dans la phase α [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

A surface au sein du volume V de l'interface entre les deux phases [L^2]

$\vec{n} \cdot \vec{j}$ densité de flux échangé avec l'autre phase [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$]

La Figure 16 illustre ce terme d'échange dans le cas eau/solide.

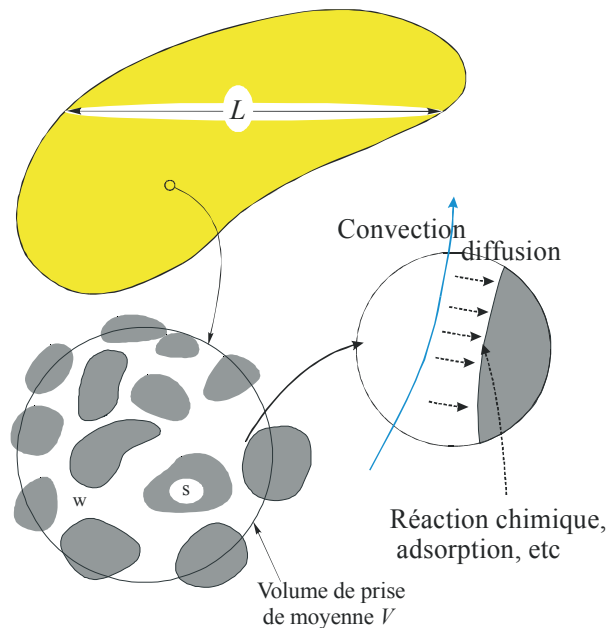


FIGURE 16 - EXEMPLE D'ÉCHANGE ENTRE PHASES (L : DIMENSION CARACTÉRISTIQUE DE L'ÉCHELLE MÉGASCOPIQUE, W ET S, PHASES EAU ET SOLIDE À L'ÉCHELLE MACROSCOPIQUE)

Le champ de concentration qui détermine ce flux au sein du VER peut être extrêmement complexe, il dépend en effet des mécanismes de transport (convection, diffusion) au sein des pores et des mécanismes thermodynamiques ou chimiques se produisant à l'interface (réaction chimique, équilibre thermodynamique, ...). En pratique, l'interprétation du terme $I_{\alpha\beta}$ peut poser problème.

Afin d'illustrer ces difficultés dans le cas d'une pollution par une phase non miscible, le cas de l'échange à l'interface eau/phase organique (dissolution), pour un système binaire contenant deux composés chimiques (eau et polluant) est considéré. Sur l'interface, donc à l'échelle microscopique, la condition d'équilibre thermodynamique impose que la concentration en polluant soit égale à la concentration d'équilibre, notée C_{sat} . Pour simplifier la notation, nous introduisons la **concentration macroscopique** du composé β dissous dans l'eau par :

$$C_{w\beta} = \rho_w \omega_{w\beta} \quad (12)$$

$C_{w\beta}$ concentration macroscopique du composé β dissous dans l'eau [ML⁻³]

ρ_w masse volumique de la phase eau [ML⁻³]

$\omega_{w\beta}$ fraction massique du composé β dans la phase eau [-]

La **concentration microscopique** sera notée c . La condition microscopique à satisfaire par le champ c sur l'interface eau/phase organique s'écrit :

$$c = C_{sat,\beta} \quad \text{sur } A_{wo} \quad (13)$$

A_{wo} surface de l'interface eau/phase organique [L²]

$C_{sat,\beta}$ concentration d'équilibre [ML⁻³]

Si les gradients de concentration au sein du VER sont petits, c est très proche de C_{sat} au sein des pores, ce qui permet alors d'écrire à l'échelle macroscopique l'approximation suivante :

$$C_{w\beta} = C_{sat,\beta} \quad (14)$$

Une telle approximation est appelée situation d'**équilibre local** : elle est caractérisée par le fait que les conditions d'équilibre microscopiques sur les interfaces se retrouvent transposées à l'échelle macroscopique en tout point du milieu poreux. L'équation de bilan de masse peut alors être utilisée pour calculer éventuellement le terme d'échange, puisque la concentration est alors connue (égale à C_{sat}).

Dans le cas contraire, soit,

$$C_{w\beta} \leq C_{sat,\beta} \quad (15)$$

appelé situation de **non-équilibre local**, il faut une relation pour $I_{\alpha\beta}$ décrivant la dynamique complexe des échanges. Cette relation permet alors de résoudre l'équation de transport et de calculer le champ de concentration macroscopique. Un modèle non-équilibre local inclut le cas d'équilibre local comme cas limite, l'inverse n'étant pas vrai.

Quelles sont les conditions qui conduisent à l'équilibre local ? Comme indiqué ci-dessus, cela suppose que les gradients de concentration au sein du VER soient petits, ce qui est obtenu si les mécanismes de diffusion au sein des pores sont très importants, à cause d'un coefficient de diffusion très élevé ou d'une dimension de l'espace poral petite.

Les formulations mathématiques pour décrire les principaux transferts de masse interphase sont décrites ci-après.

3.4.2 Transfert de masse phase organique / eau (dissolution)

La dissolution de la phase organique traduit le transfert de composés de la phase organique (en zone non saturée comme en zone saturée) vers la phase aqueuse. Pour les organo-chlorés aliphatiques, il s'agit généralement du principal mécanisme de pollution de la nappe, par apport continu de composés solubilisés tant que perdure la phase organique.

L'hypothèse de l'équilibre local est souvent utilisée dans la littérature pour décrire le transfert de masse de la phase organique vers la phase aqueuse [1, 26, 57]. Cette approche de calcul n'est cependant pas toujours valable pour des VER suffisamment grands ou à l'échelle du terrain [42]. Ce constat a initié un grand nombre de travaux scientifiques ayant pour objectif le développement de modèles mathématiques pour décrire la cinétique de dissolution [17, 42, 70, 87, 88, 95].

Les modèles développés utilisent généralement une cinétique du premier ordre s'exprimant par la relation suivante [56] :

$$I_{w\beta} = -\varepsilon_w M (C_{sat,\beta} - C_{w\beta}) \quad (16)$$

$I_{w\beta}$ flux de transfert de masse phase organique/eau pour le composé β [$ML^{-3}T^{-1}$]

ε_w fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]

M coefficient cinétique de transfert de masse [T^{-1}]

$C_{sat,\beta}$ concentration à l'équilibre du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

$C_{w\beta}$ concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML^{-3}]

Les différences qui existent entre les divers modèles conceptuels se manifestent surtout au niveau de la quantification du coefficient cinétique de transfert de masse. L'évaluation du coefficient cinétique de transfert est proposée dans la littérature soit à partir de corrélations expérimentales [45, 56, 60, 70, 87] soit à partir de développements théoriques avec des changements d'échelle [2, 3, 88].

Pour un corps pur, la valeur de la concentration d'équilibre n'est autre que la **solubilité** du corps pur à une température donnée. Les choses sont plus complexes lorsque l'on a à faire à une phase organique constituée de plusieurs composés. Dans ce cas, la prédiction des concentrations d'équilibre dans l'eau pour chaque espèce est plus délicate. On peut écrire en première approximation (**loi de Raoult**) :

$$C_{sat,\beta} = CS_{\beta} \cdot x_{o\beta} \quad (17)$$

$C_{sat,\beta}$ concentration d'équilibre dans l'eau pour le composé β [ML^{-3}]

CS_{β} solubilité du corps pur β dans l'eau [ML^{-3}]

$x_{o\beta}$ fraction molaire du composé β dans la phase organique (= 1 pour un corps pur)

Pour une phase organique multi-composés, la dissolution se fait de manière sélective et progressive (en commençant par les composés les plus solubles) du fait des solubilités différentes et de l'évolution de la composition de la phase organique au cours de processus de dissolution.

Compte tenu du fait que la zone source définit les concentrations à l'amont du panache de composés dissous et que la disparition de la zone source (dans la zone saturée) dépend essentiellement des mécanismes de dissolution, il est impératif d'en comprendre la signification physique. La Figure 17 représente un schéma du champ de saturation obtenu à partir des modèles équilibre-local et non-équilibre-local. Dans cet exemple, l'écoulement est monodimensionnel et monophasique eau.

La Figure 17 représente le champ de saturation initial et le champ de saturation observé un certain temps après balayage par de l'eau (écoulement de gauche à droite). La partie supérieure de la figure représente un cas d'équilibre local, caractérisé par un front de dissolution raide, tandis que la figure de dessous représente un cas de non-équilibre local caractérisé par un front de saturation étalé.

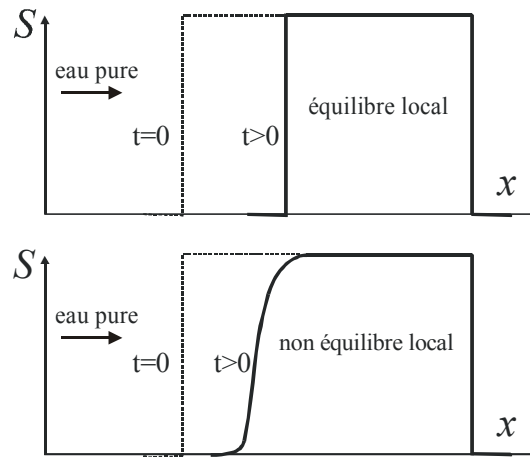


FIGURE 17 - REPRÉSENTATION DU CHAMP DE SATURATION EN PHASE ORGANIQUE POUR UN ÉCOULEMENT D'EAU 1D DANS LA ZONE SOURCE

La différence essentielle dans la cinétique de dissolution est bien mise en évidence lorsque la concentration en polluant dans l'eau à la sortie de la zone source est représentée en fonction du temps. Ceci est illustré sur la Figure 18. Cette figure représente la concentration à la sortie de la zone source, rapportée à la concentration d'équilibre, en fonction du volume injecté (et qui, rapporté au volume de pores, correspond au temps). La courbe d'élu­tion est tracée pour diverses conditions : une condition d'équilibre local et des conditions de non-équilibre local pour plusieurs valeurs du nombre de Péclet.

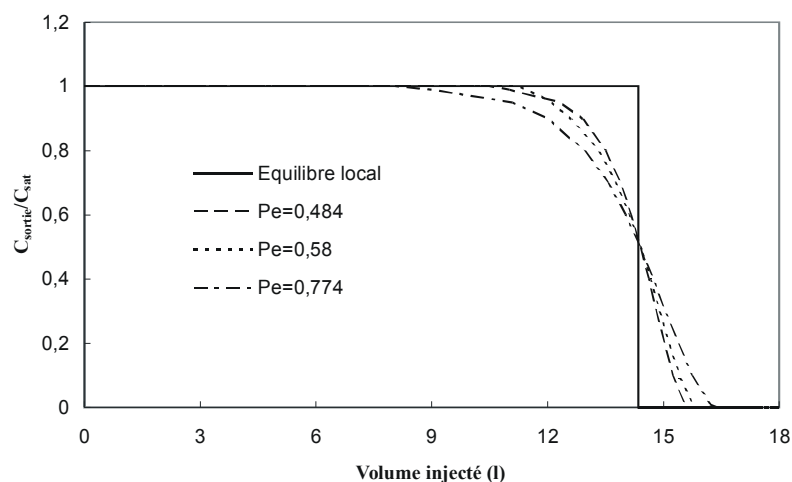


FIGURE 18 - CONCENTRATION DANS L'EAU À LA SORTIE DE LA ZONE SOURCE POUR UN ÉCOULEMENT D'EAU 1D, EN FONCTION DU VOLUME D'EAU INJECTÉ (SOURCE : RADILLA [89])

Dans le cas d'équilibre local, la concentration en polluant dans l'eau reste égale à la concentration d'équilibre tant qu'il reste du polluant en phase dans la zone source, cette concentration devient brusquement nulle dès disparition de la phase organique. Dans le cas non-équilibre local, la concentration en polluant dans l'eau commence à être plus faible que la concentration d'équilibre avant disparition complète du polluant dans la zone source. Deux phénomènes importants sont ainsi observés :

- ◆ **la durée de dissolution est plus longue dans le cas non-équilibre local,**
- ◆ **la concentration à la sortie n'est pas forcément égale à la concentration d'équilibre, et ce pendant une durée qui peut être très importante par rapport au temps de dissolution équilibre local.**

La prise en compte de la répartition non uniforme du polluant dans la zone source pose des problèmes ardues et constitue un domaine de recherche et développement en cours. La dissolution différentielle des divers milieux rencontrés peut conduire à des zones à faible teneur en phase organique à côté de zones encore très riches. Même si, à petite échelle, les mécanismes de dissolution peuvent être décrits par un modèle du type équilibre local, il n'en est pas nécessairement de même à la grande échelle (VER ou bloc d'un modèle numérique incluant les hétérogénéités). A cette échelle, de l'eau à l'équilibre se mélange à de l'eau non polluée, et le résultat donne une concentration plus faible que la concentration d'équilibre à la sortie de la zone source, situation caractéristique de non-équilibre local (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères » pour davantage de précisions).

Des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois effets : hétérogénéités à l'échelle du pore, hétérogénéités du milieu ou hétérogénéités des saturations initiales. En ce qui concerne l'échelle du pore, les dimensions caractéristiques sont assez faibles (de l'ordre du μm au mm) ce qui favorise l'établissement de l'équilibre local. Cependant, l'effet non-équilibre local sera favorisé à faible saturation, lorsque la distance entre les gouttelettes de phase organique piégée augmente. L'effet non-équilibre local à plus grande échelle dû aux hétérogénéités (grossièrement : dilution d'eau non polluée avec de l'eau polluée) peut être pris en compte soit par des simulations directes équilibre-local (si celui-ci est acceptable à plus petite échelle) avec une discrétisation adaptée du maillage, soit en utilisant un modèle non-équilibre local.

Le problème de la modélisation de la dissolution se pose donc en ces termes : préciser les situations dans lesquelles un modèle non-équilibre local doit être utilisé, et dans quelles situations il est possible de se contenter d'un modèle équilibre local. Côme et al. [25] ont proposé une méthodologie pour guider le choix du modèle de dissolution à partir de deux critères principaux liés aux données de terrain (la taille des hétérogénéités à prendre en compte et la valeur de la saturation initiale par rapport à la saturation résiduelle de la phase organique).

3.4.3 Transfert de masse eau/gaz et phase organique/gaz (volatilisation)

Le terme volatilisation est utilisé à la fois pour décrire le transfert de composés de la phase organique vers la phase gazeuse et le transfert des composés dissous vers la phase gazeuse. Dans ce dernier cas, le transfert peut fonctionner dans les deux sens : volatilisation ou dissolution des gaz dans l'eau, par exemple sous l'action d'une infiltration d'eau.

3.4.3.1 Transfert de masse entre l'eau et le gaz

Afin de décrire, **dans le cas d'équilibre local**, la volatilisation du composé β de la phase aqueuse vers la phase gazeuse (et inversement le lessivage du composé présent dans la phase gazeuse (re-solubilisation)), une relation linéaire de distribution, appelée **loi de Henry**, est utilisée par transposition à l'échelle macroscopique de la loi d'équilibre microscopique :

$$C_{g\beta} = H_{\beta} C_{w\beta} \quad (18)$$

$C_{g\beta}$	concentration du composé β dans la phase gazeuse [ML ⁻³]
H_{β}	constante de Henry du composé β [-]
$C_{w\beta}$	concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML ⁻³]

Des études expérimentales ont montré qu'il y a une limitation du transfert de masse à l'intérieur des pores, phénomène qui peut réduire d'une manière importante le transfert macroscopique du composé entre l'eau et le gaz [33, 47]. Pour tenir compte d'une cinétique d'échange éventuelle entre les phases eau et gaz, le modèle conceptuel proposé par Cho et Jaffé [22] peut être utilisé :

$$I_{g\beta} = \varepsilon_g k_{w4} (H_{\beta} C_{w\beta} - C_{g\beta}) \quad (19)$$

$I_{g\beta}$	flux de transfert de masse pour le composé β entre la phase aqueuse et la phase gazeuse [ML ⁻³ T ⁻¹]
ε_g	fraction volumique de la phase gazeuse dans le milieu poreux [-]
k_{w4}	coefficient cinétique du transfert de masse [T ⁻¹]
H_{β}	constante de Henry du composé β [-]
$C_{w\beta}$	concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML ⁻³]
$C_{g\beta}$	concentration du composé β dans la phase gazeuse [ML ⁻³]

3.4.3.2 Transfert de masse entre la phase organique et le gaz

Dans le cas d'un mélange de composés organo-chlorés, la volatilisation de chaque composé dépend de leur fraction molaire dans le mélange et de leur pression de vapeur saturante. La **loi de Raoult** exprime la pression de vapeur de chaque composé β à l'**équilibre thermodynamique local**, à condition que les vapeurs se comportent comme un gaz parfait. Ce qui est traduit par :

$$P_{g\beta} = x_{o\beta} \cdot P_{vap\beta} \quad (20)$$

$P_{g\beta}$	pression du composé β dans la phase gazeuse [L ⁻¹ MT ⁻²]
$x_{o\beta}$	fraction molaire du composé β dans la phase organique [-]
$P_{vap\beta}$	pression de vapeur saturante (ou pression de vapeur du composé pur) du composé β [L ⁻¹ MT ⁻²]

Il est à noter que la pression de vapeur saturante est fortement fonction de la température.

Dans les cas réels, l'effet de ce paramètre peut être très important. En général, trois situations peuvent se présenter : (1) la température est constante dans l'espace et varie peu en fonction du temps ; (2) la température varie dans l'espace mais peut être considérée peu variable dans le temps ; (3) le champ de température varie à la fois dans l'espace et dans le temps.

L'équation précédente suppose que le mélange se comporte comme un mélange idéal impliquant un coefficient d'activité du composé considéré égal à un. Dans ces conditions, la concentration massique de vapeur à l'équilibre du composé β peut être décrite par :

$$C_{g\beta} = x_{o\beta} P_{vap\beta} \frac{MW_{\beta}}{RT} = x_{o\beta} C_{g\beta}^{sat} \quad (21)$$

$C_{g\beta}$	concentration massique de vapeur à l'équilibre du composé β [ML ⁻³]
$x_{o\beta}$	fraction molaire du composé β dans la phase organique [-]
$P_{vap\beta}$	pression de vapeur saturante du composé β [L ⁻¹ MT ⁻²]
MW_{β}	masse molaire du composé β [Mmole ⁻¹]
R	constante des gaz parfaits [8.3144 Jmole ⁻¹ K ⁻¹]
T	température [K]
$C_{g\beta}^{sat}$	concentration massique à saturation dans la phase gazeuse du composé pur β [ML ⁻³]

A cause de la variation de la fraction molaire de chaque composé présent dans le mélange (augmentation ou diminution en fonction du temps par rapport aux autres composés), une **volatilisation sélective** prend naissance, en commençant par le composé le plus volatil ayant la pression de vapeur la plus élevée [48].

3.4.4 Transfert de masse entre la phase eau et la phase solide (adsorption)

Lors de son passage dans le milieu poreux, le composé β peut être adsorbé sur la phase solide par des forces physico-chimiques. En fonction des conditions de l'équilibre chimique (stables ou variables), il peut y avoir une réversibilité de ce processus par désorption des composés de la matrice solide. Pour décrire ce transfert de masse, différentes formulations mathématiques ont été développées, qui peuvent être groupées en deux grandes classes : approche basée soit sur une approche d'équilibre local soit sur une cinétique d'échange [10].

Cas de l'équilibre local

L'approche d'équilibre local décrite ci-dessous inclut deux hypothèses :

- le mécanisme d'adsorption est décrit à l'échelle microscopique par une relation d'équilibre thermodynamique (isotherme d'adsorption),
- les processus de transport au sein du pore permettent de transposer à l'échelle macroscopique la relation d'équilibre microscopique.

La relation d'équilibre local la plus simple est une relation linéaire entre les concentrations macroscopiques du composé dans l'eau et adsorbé sur la phase solide :

$$C_s = K_d C_w \quad (22)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]

Des relations non linéaires d'adsorption sont également proposées dans la littérature. Les deux isothermes souvent employées sont l'isotherme de Freundlich :

$$C_s = K_d C_w^n \quad (23)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
n	exposant ($n < 1$) qui représente le degré de non linéarité [-]

et l'isotherme de Langmuir [93] :

$$C_s = C_{s,max} \frac{K_d C_w}{1 + K_d C_w} \quad (24)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
$C_{s,max}$	capacité maximale d'adsorption [MM ⁻¹]

Cas du non-équilibre local

La condition microscopique à l'interface eau/solide n'est pas toujours une relation d'équilibre : dans le cas du non-équilibre local, la concentration surfacique microscopique évolue de manière instationnaire en fonction de la concentration microscopique dans le fluide proche de l'interface. Bien que la description macroscopique de l'ensemble de ces phénomènes ne soit pas parfaitement comprise à ce jour, la formulation d'une cinétique macroscopique de sorption est en général adoptée pour tenter de représenter tous ces mécanismes. L'approche cinétique classique est basée sur une loi linéaire du type :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_1 C_w - k_2 C_s \quad (25)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_1	coefficient de vitesse d'adsorption [M ⁻¹ L ³ T ⁻¹]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]

En introduisant la relation ($K_d = k_1/k_2$) dans l'équation (25), la relation suivante est obtenue :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_2 (K_d C_w - C_s) \quad (26)$$

C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution [L ³ M ⁻¹]

L'équation (26) met en évidence que, pour des temps de réaction suffisamment longs, l'approche cinétique converge vers l'état d'équilibre de l'équation (22). A partir de ce modèle de cinétique, le terme de transfert de masse interphase pour la phase aqueuse $I_{w\beta}$ peut être formulé de la façon suivante :

$$I_{w\beta} = (1 - \phi) \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} = (1 - \phi) \rho_s k_2 (K_d C_w - C_s) \quad (27)$$

$I_{w\beta}$	flux adsorbé/désorbé pour le composé β présent dans la phase eau [ML ⁻³ T ⁻¹]
ϕ	porosité [-]
ρ_s	masse volumique de la phase solide [ML ⁻³]
C_s	concentration adsorbée sur le solide [MM ⁻¹]
C_w	concentration dans l'eau [ML ⁻³]
k_2	coefficient de vitesse de désorption [T ⁻¹]
K_d	coefficient de distribution [L ³ M ⁻¹]

Le problème peut être rapidement complexe, en fonction des paramètres de l'écoulement et des autres caractéristiques physiques du problème. Pour fixer les ordres de grandeur, l'approche utilisée habituellement pour estimer ces propriétés d'adsorption fait l'hypothèse que l'adsorption est contrôlée uniquement par la matière organique (fraction minérale négligée). Elle est décrite par la relation :

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (28)$$

K_d	coefficient de distribution sol/eau [L ³ M ⁻¹]
K_{oc}	coefficient de partage carbone organique/eau [L ³ M ⁻¹]
f_{oc}	fraction de carbone organique dans le sol [-]

Une compilation de données de la littérature pour estimer ces coefficients de partage dans le cas de composés organo-chlorés aliphatiques est proposée en Annexe I.

L'adsorption des composés dissous sur la matrice solide se manifeste par un retard dans la propagation des composés dissous par rapport à la vitesse moyenne de l'eau ainsi que par une réduction plus ou moins temporaire des concentrations dans l'eau. Ce qui est traduit classiquement par un **facteur de retard d'adsorption**, défini par la relation suivante en postulant une isotherme de sorption linéaire :

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\phi} K_d \quad (29)$$

R	facteur de retard induit par l'adsorption [-],
ρ_b	masse volumique apparente du milieu poreux [ML ⁻³]
ϕ	porosité totale du milieu poreux [-]
K_d	coefficient de distribution sol/eau de l'isotherme linéaire [L ³ M ⁻¹]

3.5 Mécanismes destructifs (biodégradation et dégradation abiotique)

Parmi les mécanismes destructifs, la biodégradation est le mécanisme le plus important. Du fait de leur complexité, une connaissance approfondie des schémas réactionnels de biodégradation des composés organo-chlorés aliphatiques est essentielle pour en évaluer le potentiel. Les données présentées n'ont pas la prétention d'être exhaustives, certains modes de dégradation, certainement marginaux ne sont pas évoqués. Une description plus détaillée des phénomènes biologiques est disponible chez Fayolle et Vandecasteele [35], en français.

3.5.1 Biodégradation des organo-chlorés aliphatiques par voie métabolique ou cométabolique - illustration pour les chloroéthènes

La littérature classe généralement les mécanismes qui gouvernent la dégradation des organo-chlorés aliphatiques en deux types :

- ◆ les processus **métaboliques** où le composé organo-chloré peut être **accepteur d'électrons** (réactions de réduction) ou **donneur d'électrons** (réactions d'oxydation) pour obtenir de l'énergie et réaliser la croissance de la biomasse,
- ◆ les processus de type **cométabolisme** dans lesquels la dégradation des organo-chlorés est totalement fortuite et au cours de laquelle les micro-organismes n'en retirent aucun bénéfice.

Les schémas de dégradation présentés dans ce paragraphe sont illustrés à l'aide de la famille des chloroéthènes, composés les plus couramment identifiés sur les sites industriels. Les schémas pertinents pour la famille des chlorométhanes et des chloroéthanes sont détaillés au § 3.5.2.

3.5.1.1 Métabolisme oxydatif

L'**oxydation « directe »** microbiologique d'un composé organo-chloré suppose ici qu'il puisse être utilisé par le micro-organisme en tant que donneur d'électrons et en tant que source de carbone (croissance). Les électrons générés par l'oxydation du composé sont transférés vers l'accepteur d'électrons le mieux adapté. Du fait de leur nature oxydée, les **composés organo-chlorés très substitués sont peu sensibles à l'oxydation.**

Oxydation aérobie

Quand les conditions sont aérobies, l'**oxygène constitue l'accepteur d'électrons privilégié** et, dans ces conditions, l'organo-chloré est une source d'énergie pour la maintenance cellulaire et une source de carbone. Il est dégradé en CO₂, H₂O, chlorures et participe à la formation de biomasse (Figure 19). **Mais seuls les organo-chlorés faiblement halogénés** (1 ou 2 atomes de chlore, tels que les mono- et dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane et chlorure de vinyle) sont susceptibles de suivre ce type de métabolisme. Les composés organo-chlorés **les plus substitués** (tétrachloroéthène, trichloroéthène, trichloroéthanes et tétrachlorométhane) **ne peuvent pas être dégradés selon ce processus.**

Enfin, savoir si les dichloroéthènes pouvaient être dégradés selon cette voie a longtemps été discuté. Il a récemment été démontré que le cis-dichloroéthylène pouvait être oxydé, mais que cette voie de dégradation était probablement insignifiante.

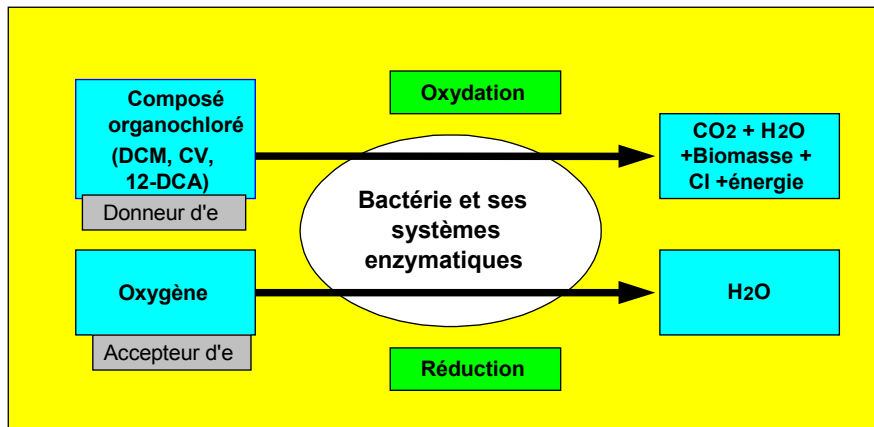


FIGURE 19 - OXYDATION AÉROBIE DITE "DIRECTE" (ADAPTÉ DE HARTMANS ET DE BONT [J])

Oxydation anaérobie

Cette réaction de dégradation vient en quelque sorte perturber le classement des réactions basé sur la distinction aérobie/anaérobie. L'oxydation peut également se produire en milieu anaérobie et les accepteurs d'électrons potentiels sont ceux du Tableau 2.

Comme dans les conditions aérobies, seuls les composés les moins substitués peuvent être oxydés. Bradley et Chapelle [13] ont démontré que le chlorure de vinyle pouvait être rapidement oxydé en CO_2 dans des conditions anaérobies, avec le Fer III comme accepteur d'électrons. La quantité de Fer III disponible est un facteur important affectant la cinétique de la dégradation. Les mêmes auteurs montrent également que l'oxydation du 1,2-DCE (marqué au C^{14}), sans production intermédiaire de CV, est réalisable dans les conditions réductrices du manganèse IV. Enfin, une oxydation du CV en CO_2 et utilisant des acides humiques comme accepteurs d'électrons a également été observée [15].

3.5.1.2 Métabolisme réductif : la déchloration réductrice

La **déchloration réductrice** désigne tous les processus biologiques qui vont permettre la dégradation du composé organo-chloré par réduction, processus dans lequel l'organo-chloré devient l'accepteur d'électrons dans un milieu anaérobie. La déchloration réductrice peut être métabolique ou cométabolique.

Quand la réaction est couplée à la croissance des micro-organismes, le mécanisme est appelé la **halorespiration** ou la **déshalorespiration**. Dans ces conditions, les bactéries utilisent directement le composé organo-chloré en tant qu'accepteur d'électrons, dans une suite de réactions d'oxydo-réduction **productrices d'énergie pour les micro-organismes et selon les voies de la respiration**. Le transfert d'électrons du donneur au composé halogéné accepteur, dont la réduction s'effectue avec élimination de Cl^- , a lieu dans la membrane et conduit à la production d'énergie (ATP) par couplage chimio-osmotique (mentionnons que l'organo-chloré n'est ni le donneur d'électrons, ni la source de carbone). Les donneurs d'électrons peuvent être des composés organiques (pyruvate, acétate, éthanol, hydrocarbures pétroliers, ...) et surtout l'hydrogène qui provient de la fermentation de différents substrats organiques. La bactérie la plus connue est *Dehalococcoides ethenogenes* qui permet la **déchloration complète du PCE** jusqu'à l'éthane qui est le produit final de conversion (Figure 20). La halorespiration fournit à cette bactérie sa source d'énergie lors de sa croissance en présence de formiate ou de H_2/CO_2 [103]. Les micro-organismes déshalorespirateurs sont considérés comme ayant un avantage par rapport aux autres bactéries anaérobies tels que les sulfato-réducteurs ou les méthanogènes car la déshalorespiration fournit potentiellement plus d'énergie. Le genre *Desulfitobacterium* regroupe quant à lui plusieurs espèces de souches isolées utilisant des composés chlorés aromatiques comme accepteurs d'électrons [38]. Un autre accepteur d'électrons utilisé par la souche est le 1,2-dichloroéthane qui est converti presque entièrement en éthène [65].

La déchloration réductrice est le mécanisme de biodégradation prépondérant (les aquifères des sites pollués sont le plus souvent en conditions anaérobies, en particulier à proximité des zones sources) **et le seul à permettre la dégradation des composés organo-chlorés les plus substitués** (perchloréthylène et tétrachlorométhane). Aujourd'hui, il est admis que la déchloration réductrice anaérobie est principalement métabolique (et prédomine sur la voie cométabolique décrite ci-après).

Différents exemples peuvent être donnés, mais l'exemple type de cette réaction est la dégradation anaérobie des deux composés les plus souvent identifiés sur des sites industriels pollués par des organo-chlorés aliphatiques, le PCE et le TCE, dont le schéma est illustré Figure 20. Le fait de savoir si cette dégradation était totale ou non a été longtemps discuté. Il est aujourd'hui admis que cette dégradation peut être complète ou pas et qu'il existe des micro-organismes qui peuvent catalyser la totalité du processus réactionnel ou seulement une partie de celui-ci. Cette **déchloration réductrice est de type séquentielle** (Figure 20, PCE -> TCE -> DCE -> CV -> éthène -> éthane).

Les trois isomères du DCE sont produits, mais c'est toujours le *cis*-1,2-DCE qui est le composé prédominant (près de 98 à 99%) dans le cas d'une dégradation biologique. Le *trans*-1,2-DCE est souvent en quantités supérieures à celles du 1,1-DCE (qui est le composé minoritaire [11, 105]). Si le 1,1-DCE est en quantités significativement supérieures à celles du *trans*-DCE, il convient d'examiner pour ce composé la possibilité de la dégradation abiotique du 1,1,1-TCA (§ 3.5.2).

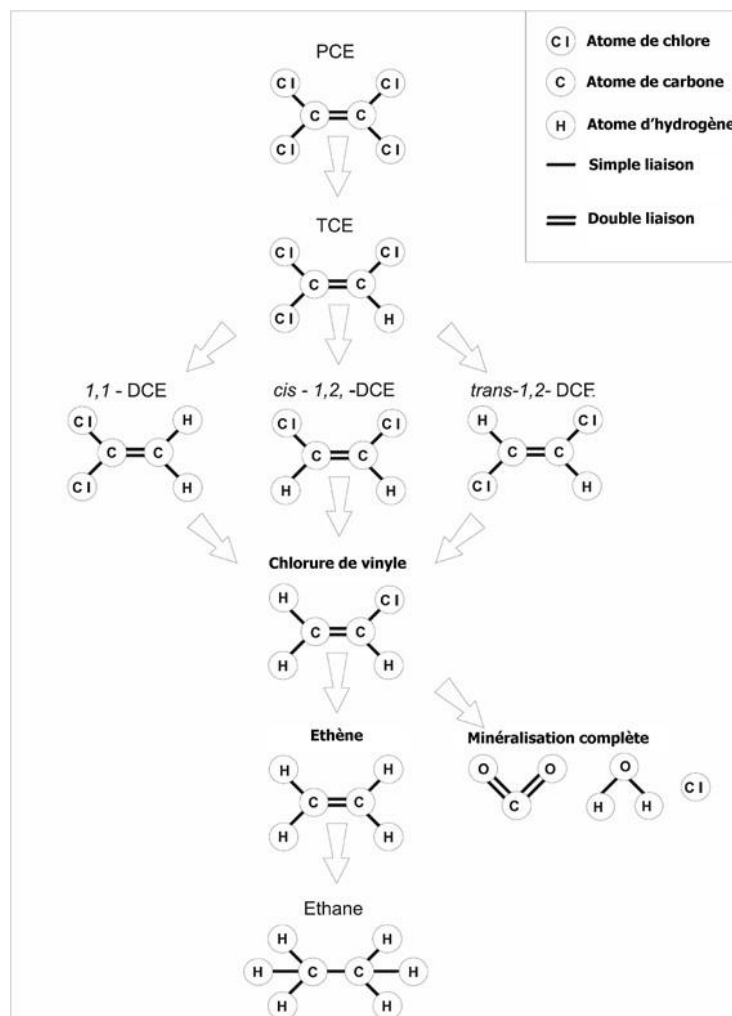


FIGURE 20 - DÉCHLORATION RÉDUCTRICE ANAÉROBIE DES CHLOROÉTHÈNES (SOURCE : USEPA [97])

De tous les chloroéthènes, le PCE est le plus sensible à la déchloration réductrice car il est le plus oxydé. Inversement, il est suggéré par Bouwer [11] que le même phénomène est beaucoup moins efficace pour la réduction des cis-1,2-DCE et du CV. **Le cis-1,2-DCE est même parfois considéré comme un goulot d'étranglement ("bottle neck") et il n'est pas rare d'observer une accumulation problématique de cet intermédiaire métabolique.** Des études ont montré que la réduction pouvait être opérée dans toutes les conditions anaérobies, il n'en demeure pas moins que c'est dans des conditions méthanogènes et sulfato-réductrices que la réduction est la plus complète et la plus rapide, voire totale [41].

La présence des intermédiaires métaboliques, cis-1,2-DCE et CV, est une indiscutable mise en évidence d'une biodégradation par déchloration réductrice du PCE et du TCE. L'exemple des chloroéthènes est le mieux documenté avec des intermédiaires métaboliques originaux (qui ne sont généralement pas les polluants initiaux du site), mais les chlorométhanés suivent le même processus (CT -> CF -> DCM -> CM), de même que les chloroéthanés avec, cependant, des voies métaboliques plus complexes (§ 3.5.2).

Il convient de distinguer la déchloration réductrice anaérobie dite métabolique et celle d'origine cométabolique, même si sur un site industriel il n'est généralement pas possible de distinguer les deux mécanismes. Ce n'est en effet possible qu'à l'échelle du laboratoire, notamment en isolant un micro-organisme capable de conduire seul la déchloration directe et complète du PCE comme *Dehalococcoides ethenogenes* [66].

3.5.1.3 Cométabolisme

La définition du cométabolisme peut être énoncée comme suit : un composé organo-chloré est biodégradé par cométabolisme quand cette dégradation est catalysée par une enzyme (ou un co-facteur) produite fortuitement par un micro-organisme pour d'autres objectifs. Les micro-organismes ne retirent aucun bénéfice de cette dégradation [97]. Le cométabolisme peut être aérobie ou anaérobie [35].

Oxydation par cométabolisme aérobie

En conditions aérobies, la dégradation de nombreux composés organo-chlorés est réalisable grâce aux mécanismes du cométabolisme. Pour l'utilisation de leur substrat de croissance (noté A sur la Figure 21, et qui peut être du méthane, du propane, du toluène, voire de l'ammoniac, etc.), les micro-organismes doivent induire des systèmes enzymatiques plus ou moins complexes. Dans certaines conditions et en particulier si ces systèmes enzymatiques sont peu spécifiques, les enzymes pourront fonctionner "gratuitement" en modifiant d'autres composés ne jouant aucun autre rôle dans le métabolisme bactérien. Le cométabolisme est souvent impliqué dans la dégradation de composés xénobiotiques, composés qui ne sont pas présents naturellement dans l'environnement.

Dans le cas des organo-chlorés aliphatiques, la co-oxydation peut être réalisée par différents types de micro-organismes ayant en commun le fait de posséder des enzymes de la classe des mono- ou di-oxygénases. **Les oxydations cométaboliques aérobies ont été démontrées pour de nombreux composés organo-chlorés sauf pour les PCE et CT, qui sont totalement substitués.**

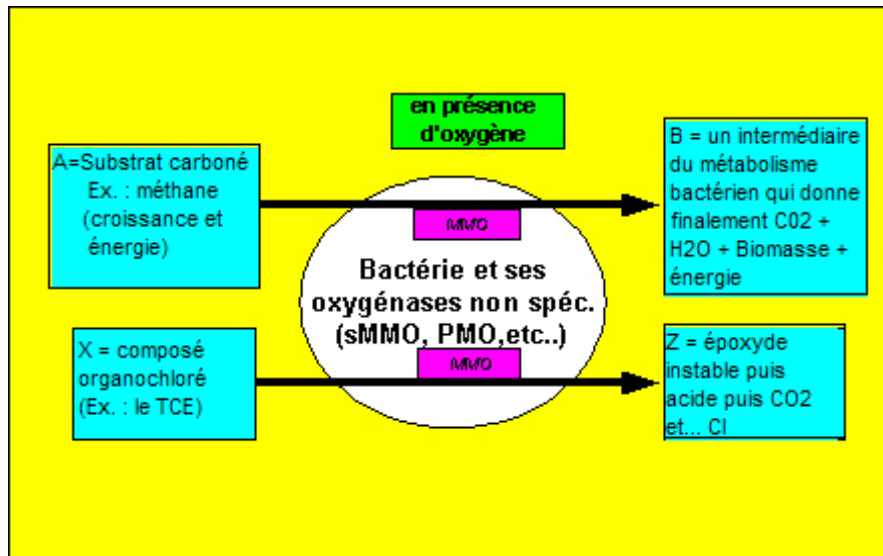


FIGURE 21 - PRINCIPE GÉNÉRAL DU COMÉTABOLISME AÉROBIE (ADAPTÉ DE FAYOLLE [34])

Il s'agit d'un mécanisme utilisé dans le cadre de techniques de dépollutions aérobies des nappes. Semprini [92] a effectué une comparaison des performances des différents systèmes enzymatiques développés en fonction des substrats utilisés : méthane, propane, phénol, toluène, substrats dits "inducteurs". Les performances des différents systèmes enzymatiques sont présentées et il est montré que **plus l'organo-chloré est substitué, moins il est facile à dégrader par cométabolisme aérobie**. Comme noté par Wackett [109] il semble que l'absence de réactivité des oxygénases vis-à-vis du tétrachloroéthylène soit due plus à l'encombrement stérique sur la molécule qu'à un effet électronique induit par les atomes de chlore puisque le chlorotrifluoroéthène est oxydé par la méthane mono-oxygénase soluble alors que le tétrachloroéthylène ne l'est pas [40].

Ce processus est-il envisageable dans le cadre de l'atténuation naturelle ? Il n'est pas exclu, mais ne peut concerner que les zones aérobies (OD disponible) et la présence des substrats inducteurs tels que cités précédemment est indispensable. Par ailleurs, les produits formés tels que les époxydes sont responsables de l'inactivation des monooxygénases et donc très préjudiciables au micro-organisme. Sans entrer dans le détail, le rôle du cométabolisme aérobie dans l'élimination des organo-chlorés aliphatiques apparaît dans tous les cas comme étant très limité.

Déchloration réductrice cométabolique

Si la dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques par cométabolisme aérobie repose sur les oxygénases, la déchloration réductrice cométabolique est due à différentes enzymes et co-facteurs, tels que les hémamines, les porphyrines à cobalt (ou corrinoïdes) et le Facteur F430 qui est le coenzyme porphyrinique à nickel spécifique des méthanogènes.

Quelles bactéries sont capables de produire ce pouvoir réducteur, enzymatique ou non, responsable de la déshalogénéation réductrice par cométabolisme ? Principalement des bactéries de type méthanogènes, mais aussi acétogènes (*A. woodii*), sulfato-réductrices (*D. autotrophicum*), voire des bactéries fermentaires (*Clostridium* sp.), donc un ensemble de populations qui se développent in situ dans les mêmes conditions (ou très voisines) que les « halorespirateurs », responsables de la dégradation métabolique.

Certains auteurs précisent que cette dégradation par cométabolisme est principalement mise en évidence pour les halo-alcanes [38]. La mise en évidence de la déchloration cométabolique a initialement été décrite par Bouwer et McCarty [12] et Vogel et McCarty [106].

3.5.1.4 Les accepteurs d'électrons dans les réactions d'oxydo-réduction

Conditions redox in situ

Les **conditions redox in situ** sont les **paramètres les plus importants** qui vont influencer sur la **dégradation des composés organo-chlorés**. Ces conditions redox vont être conditionnées par la présence (naturelle ou anthropogénique) d'une matière organique qui sera oxydée par les micro-organismes qui puisent leur énergie dans les réactions d'oxydo-réduction mises en œuvre au cours du métabolisme. Ces transferts d'électrons sont les forces motrices qui gouvernent le métabolisme bactérien. Au sein des couples réactionnels, les donneurs et les accepteurs d'électrons peuvent être organiques ou inorganiques. Pour un micro-organisme donné, le produit final réduit peut très bien ensuite être un substrat oxydé pour un autre micro-organisme et ainsi de suite. D'une façon générale, **les électrons sont dirigés vers le composé le plus oxydé**, le plus favorable énergétiquement, et donc le plus à même d'accepter des électrons dans les conditions de l'environnement. Ce composé est l'accepteur final principal d'électrons et **la détermination de cet accepteur final d'électrons est importante car elle caractérise la communauté microbienne de l'aquifère**.

Comme il sera montré dans le paragraphe suivant, la sensibilité des organo-chlorés à la réduction et/ou à l'oxydation est très dépendante des conditions redox du milieu souterrain.

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

TABLEAU 2 - CONSOMMATION SÉQUENTIELLE DES PRINCIPAUX ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS DANS LES EAUX SOUTERRAINES (ADAPTÉ DE USEPA [97])

Dans les aquifères non pollués, le métabolisme bactérien est principalement limité par l'absence de donneurs d'électrons (matière organique). L'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus performant en terme d'énergie (cf. Tableau 2) et tant que l'oxygène sera disponible, **le métabolisme aérobie sera dominant**.

Mais dans les aquifères confinés ou pollués par une charge organique facilement oxydable, l'oxygène peut être rapidement consommé et les phénomènes aérobie seront peu (ou pas) présents au centre du panache. Après la complète utilisation de l'oxygène, les accepteurs d'électrons seront successivement les nitrates (dont la principale source est agricole), puis le manganèse, le fer et les sulfates (cf. Tableau 2). Le fer et le manganèse ne sont généralement pas des accepteurs d'électrons majeurs car, d'une part, ils sont peu abondants, et d'autre part, ils sont peu solubles. Par ailleurs, les données sur la réduction biologique du Mn⁴⁺ sont insuffisantes à ce jour. Les sulfates sont par contre abondants et très solubles.

Enfin, quand tous les accepteurs d'électrons précités ont été épuisés, c'est le CO₂ qui devient l'accepteur final d'électrons, ce composé étant réduit en CH₄ par les bactéries méthanogènes. La source

de CO₂ est importante puisqu'il provient de la dégradation de la matière organique. Il convient de préciser que le méthane peut également avoir comme origine la fermentation de l'acétate.

Dans les aquifères pollués par de la matière organique, la croissance bactérienne est donc limitée par l'accès aux accepteurs d'électrons. Du fait d'une consommation active de la matière organique disponible, l'oxygène est consommé très rapidement et devient limitant, puis progressivement c'est le cas des autres accepteurs d'électrons, pour aboutir à la création d'une zone centrale méthanogène. En aval hydraulique dans le panache, du fait de la consommation de la matière organique et du mélange des eaux, les accepteurs d'électrons vont redevenir disponibles, d'où une répartition analogue à celle décrite sur la Figure 22.

Le double rôle des accepteurs d'électrons inorganiques en milieu anaérobie

La présence de quantités suffisantes d'accepteurs d'électrons inorganiques peut aller à l'encontre de l'activité de déchloration, les bactéries déchloratrices pouvant être en compétition avec les bactéries non déchloratrices pour la capture des électrons fournis par le donneur.

Ce constat est repris et utilisé par différents auteurs. Pour que la biodégradation anaérobie des organo-chlorés soit un mécanisme réellement « actif » (et constitue un mécanisme essentiel dans les performances de l'atténuation naturelle des organo-chlorés aliphatiques), il est important que dans la (les) zone(s) la (les) plus polluée(s) de l'aquifère, les concentrations de certains accepteurs d'électrons soient nulles ou presque négligeables [97] :

- ◆ la concentration en oxygène dissous doit être inférieure à 0,5 mg/L, la déchloration réductrice (métabolique ou cométabolique) étant inexistante quand les concentrations sont supérieures,
- ◆ la concentration en nitrates doit être inférieure à 1 mg/L, le mécanisme de dénitrification pouvant être en compétition avec le mécanisme de déchloration pour des concentrations supérieures,
- ◆ la concentration en sulfates doit être inférieure à 20 mg/L, le mécanisme de réduction des sulfates pouvant être en compétition avec le mécanisme de déchloration pour des concentrations supérieures (la déchloration réductrice des organo-chlorés a cependant été observée en présence de concentrations en sulfates nettement supérieures à 20 mg/L).

Ainsi, il semble possible de résumer le rôle des accepteurs d'électrons inorganiques en milieu anaérobie en fonction du type de métabolisme bactérien de déchloration réductrice :

- ◆ s'il s'agit d'une dégradation « métabolique », qui semble être le mécanisme le plus répandu et qui génère les vitesses de dégradation les plus rapides [38], les accepteurs inorganiques ne jouent pas de rôle actif sur la « déchloration ». Par contre, les bactéries, non impliquées dans la déchloration des organo-chlorés pour leur respiration, permettent de créer un environnement redox (milieu réducteur) favorisant l'activité des « halorespirateurs » et, par conséquent la déchloration réductrice métabolique;
- ◆ s'il s'agit de cométabolisme, qui présenterait des cinétiques plus lentes que celles de la voie directe [38], les accepteurs inorganiques ont un double rôle :
 - ils sont utilisés par des bactéries non déchloratrices qui créent des conditions redox favorables (rôle « positif », évoqué précédemment),
 - ils sont en compétition avec les accepteurs organiques (les composés chlorés) pour « capturer » les électrons (rôle « négatif » vis-à-vis de la dégradation métabolique) et diminuer ainsi la cinétique de la déchloration réductrice globale.

3.5.1.5 Synthèse : Identification des zones de dégradation dans le(s) panache(s) de pollution

Pour apprécier l'activité biologique gouvernée par des conditions redox au sein d'un aquifère, il est donc important d'évaluer l'ensemble des donneurs et accepteurs d'électrons.

En considérant le cas d'un aquifère pollué par des composés organo-chlorés associés à une matière organique facilement accessible par la biomasse, il est possible de schématiser les différents mécanismes dominants de biodégradation en fonction des zones redox (Figure 22 et Figure 23) :

- ▲ **la déchloration réductrice**, principalement due aux « halorespirateurs » (donc métabolique), dans les zones propices aux bactéries méthanogènes et sulfato-réductrices (déchloration réductrice efficace des chloroéthènes, production des intermédiaires métaboliques chlorés ou totalement déchlorés comme l'éthène et l'éthane). Il est important de considérer encore la possible compétition entre déshalorespirateurs et méthanogènes/sulfato-réducteurs, notamment pour la disponibilité des électrons ;
- ▲ **l'oxydation anaérobie**, en conditions permettant la réduction des nitrates, du fer, voire même des sulfates. Ce mécanisme très mineur concerne les monochlorés et peut être les dichlorés comme le cis-1,2-DCE [16] ;
- ▲ **l'oxydation aérobie**, oxydation directe pour le CV, voire les DCE (mécanisme mineur pour les DCE), oxydation directe efficace pour le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane. S'il y a présence d'oxygène dissous et de substrats de croissance (méthane, toluène, phénol, ...), oxydation par cométabolisme des CV, DCE et TCE et autres organo-chlorés non totalement substitués (mécanisme certainement mineur).

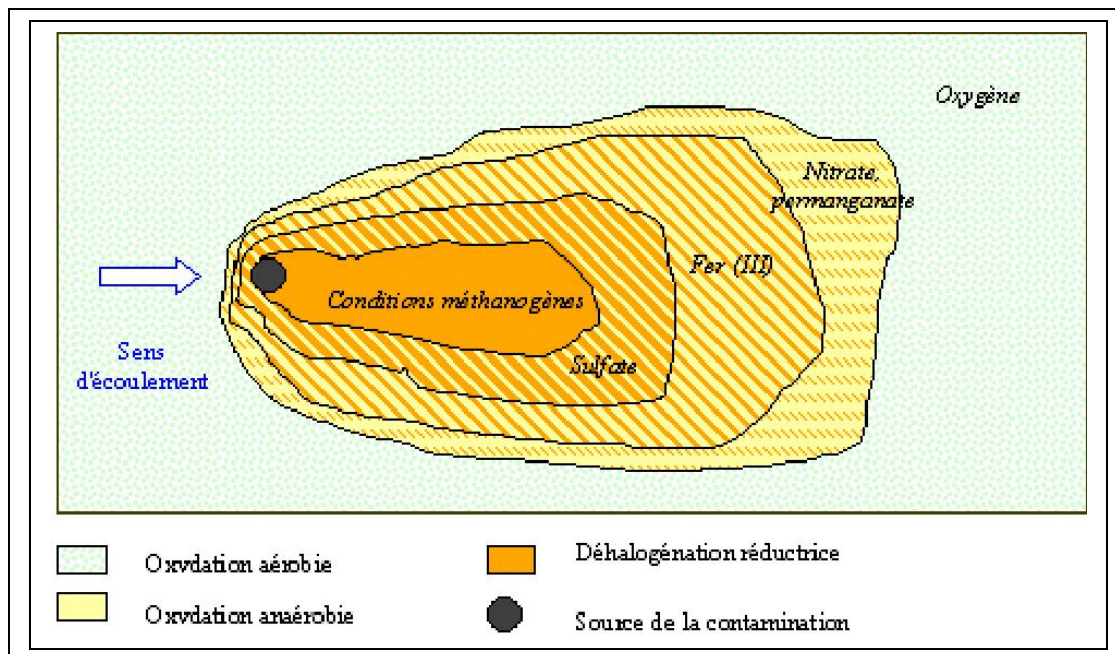


FIGURE 22 - RÉPARTITION DES ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS ET DES PRINCIPAUX MÉCANISMES DE BIODEGRADATION DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS UNE NAPPE POLLUÉE PAR UNE MATIÈRE ORGANIQUE ACCESSIBLE – LES ZONES HACHURÉES INDIQUENT LA CONCOMITANCE POSSIBLE DE PLUSIEURS MÉCANISMES DE DÉGRADATION (D'APRÈS MOREAU [74]).

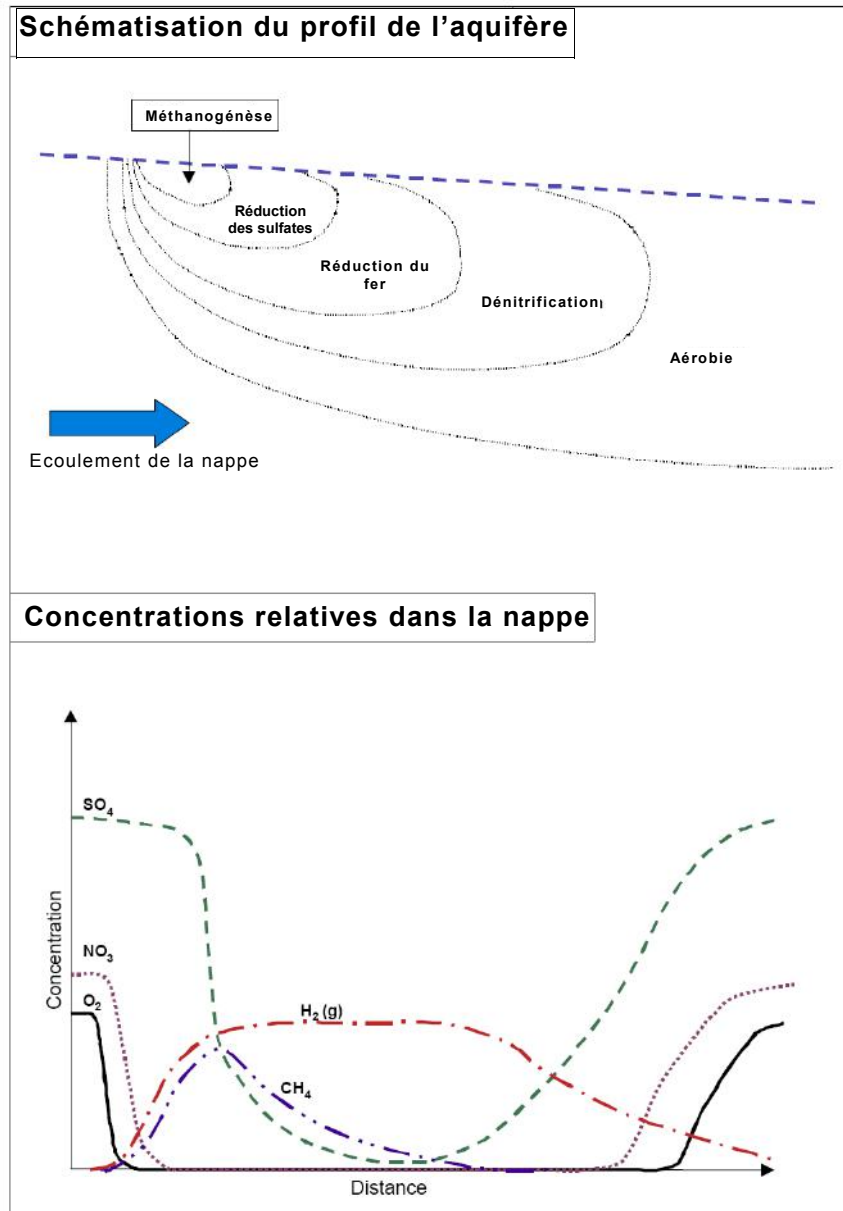


FIGURE 23 – EVOLUTION SCHÉMATIQUE DES CONCENTRATIONS EN ACCEPTEURS D'ÉLECTRONS ET DES CONDITIONS REDOX DANS UN ÉCOULEMENT MONODIMENSIONNEL (SOURCE : PROTOCOLE DE L'EA [31]).

En se basant sur une approche mécanistique, biologique et thermodynamique des phénomènes de biodégradation des organo-chlorés dans un environnement naturel, Nex [79] a synthétisé pour les chloroéthènes les processus les plus favorables de déchloration réductrice et d'oxydation en fonctions des conditions redox. Cette synthèse est illustrée en Figure 24 (précisons que les seuils de concentration mentionnés reflètent les choix effectués par Nex, lesquels sont parfois différents des seuils retenus pour l'évaluation qualitative de la biodégradation (étape 2)).

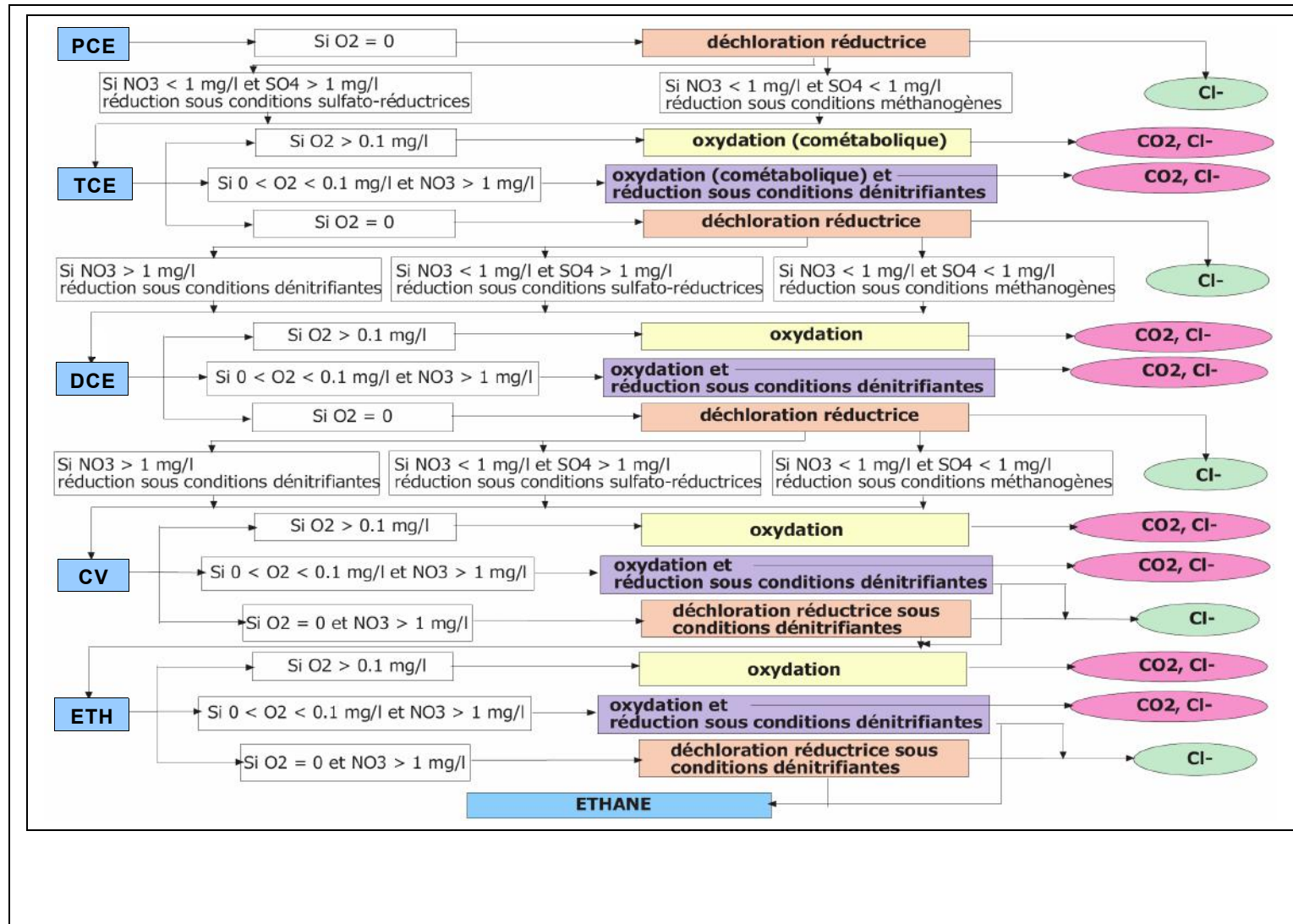


FIGURE 24 - PROCESSUS LES PLUS FAVORABLES POUR LA BIODÉGRADATION DES CHLOROÉTHÈNES (SOURCE : NEX [79])

Volkering et Pijls [107] ont cherché à préciser les facteurs influençant la production de Cis-DCE sur des sites contaminés par du PCE. A partir des données provenant de 59 sites, une classification des sites a été réalisée en fonction de la dégradation du PCE :

- ◆ absence de dégradation du PCE : 8 sites sur 59, lesquels présentent des conditions aérobies ;
- ◆ déchloration réductrice du PCE avec accumulation de Cis-DCE sur 24 sites (présence de CV en faibles teneurs). Les conditions sont strictement anaérobies sur seulement 2 de ces sites (fortes concentrations en sulfates, > 1200 mg/l) et anoxiques sur 18 sites (ferri-réductrices pour la plupart). Les données de 6 de ces sites n'ont pas permis de conclure quant aux conditions redox. Sur 1 site, malgré des conditions plutôt favorables (COD # 2 mg/l, conditions méthanogènes), la faible valeur du pH (5,3 à 6,2) est probablement la cause de l'accumulation du Cis-DCE ;
- ◆ déchloration réductrice complète du PCE sur 22 sites. Les conditions sont strictement anaérobies sur 16 sites (méthanogènes principalement) et les données de 6 sites n'ont pas permis de conclure quant aux conditions redox ;
- ◆ données insuffisantes pour évaluer la dégradation du PCE : 5 sites sur 59.

Conclusion

Le rôle de chacun des mécanismes réactionnels intervenant dans la dégradation biologique des chloroéthènes est présenté de façon schématique Figure 25, où l'épaisseur des traits représente la faisabilité de la réaction (par exemple, la déchloration réductrice du PCE en TCE est plus facile que celle du CV en éthène).

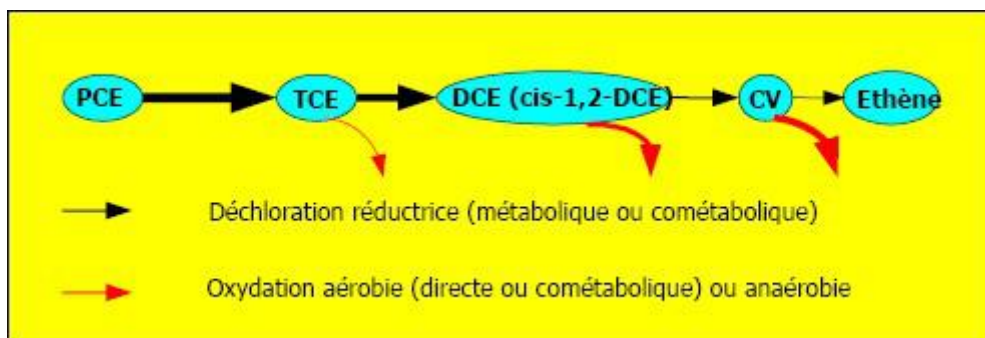


FIGURE 25 - ETAPES DE RÉDUCTION ET D'OXYDATION POUR LE MÉTABOLISME DES CHLOROÉTHÈNES

Les schémas réactionnels de dégradation des deux autres familles d'organo-chlorés aliphatiques sont présentés ci-après.

3.5.2 Dégradations abiotique et biologique des chloroéthanes et chlorométhanes

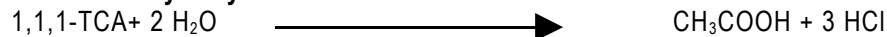
Si la **dégradation abiotique des chloroéthènes est inexistante** (les durées de demi-vies sont millénaires, cf. Tableau 4), ce mécanisme destructif, certes mineur, doit être considéré pour les deux autres familles d'organo-chlorés aliphatiques que sont les chlorométhanes et chloroéthanes. Les dégradations abiotique et biologique de ces deux familles sont présentées au sein d'un même paragraphe pour illustrer les relations entre les deux mécanismes.

3.5.2.1 Dégradation abiotique

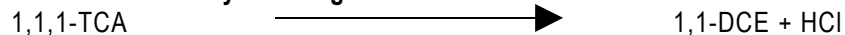
De tous les organo-chlorés aliphatiques, **le chloroéthane (mono) et le chlorométhane (mono) sont les composés les plus sensibles à la dégradation abiotique** (la demi-vie du chloroéthane, par exemple, est évaluée à 0,12 an, cf. Tableau 4). Ces deux composés, par ailleurs très volatils, ne sont généralement pas des polluants couramment identifiés et étudiés sur les pollués. La dégradation abiotique concerne également le 1,1,1-TCA, qui est un solvant industriel important, et dans une moindre mesure le 1,1,2,2-PCA, un organo-chloré d'un usage plus ancien.

Pour le 1,1,1-TCA, les réactions chimiques peuvent être l'hydrolyse et la déshydrohalogénéation (Vogel et Mc Carthy, 1987).

Réaction d'hydrolyse

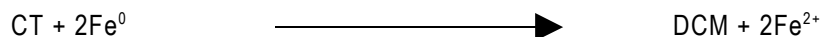


Réaction de déshydrohalogénéation



Cette réaction abiotique de déshydrohalogénéation est importante. Elle est facilement mise en évidence par **la mesure du 1,1-DCE qui constitue un marqueur aisément identifiable**. Rappelons que le 1,1-DCE est un produit mineur de la déshalogénéation réductrice des TCE et PCE (le cis-1,2-DCE étant le principal intermédiaire métabolique de la dégradation des chloroéthènes les plus substitués).

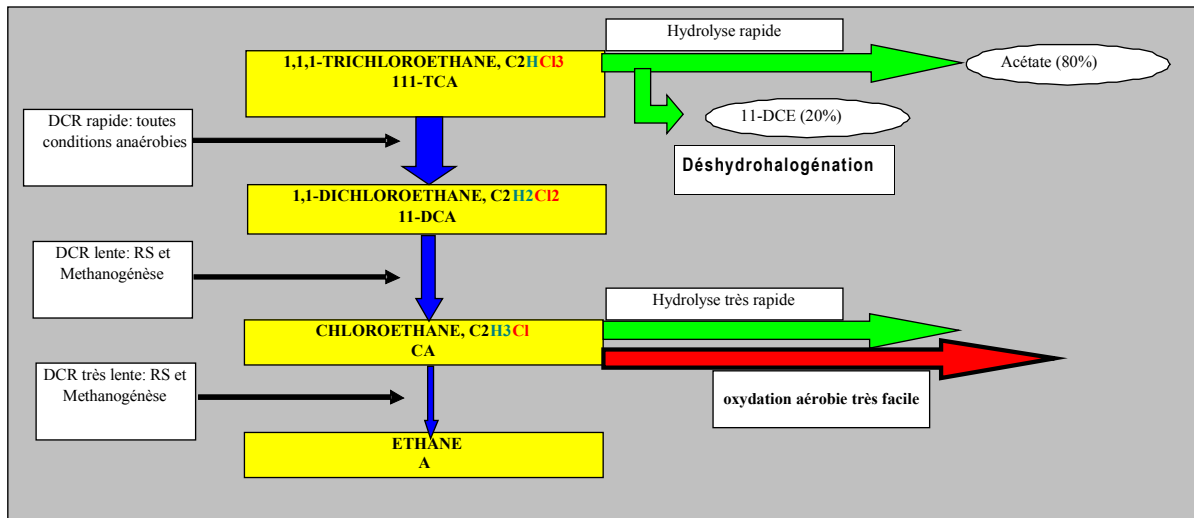
La littérature mentionne également la dégradation abiotique du tétrachlorure de carbone.



3.5.2.2 Dégradation biologique des chloroéthanes

Vogel et Mc Carthy [106] ont montré que la déchloration réductrice séquentielle des chloroéthanes est réalisée dans les mêmes conditions que celle des chloroéthènes.

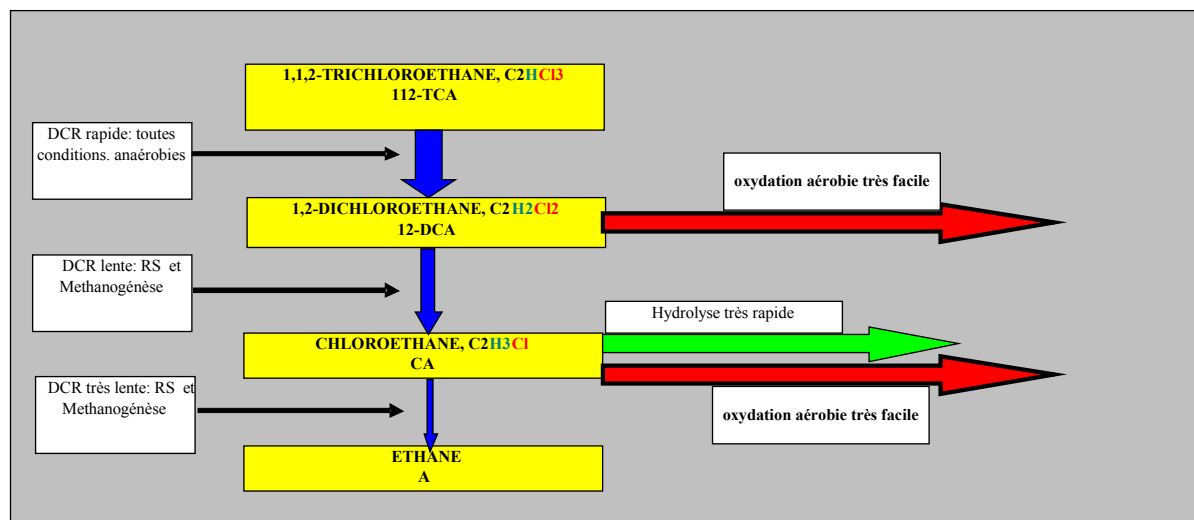
Une illustration du processus de biodégradation séquentielle est présentée Figure 26. Les connexions avec la dégradation abiotique sont également décrites (conversion du 1,1,1-TCA en acétate et en 1,1-DCE, dégradation abiotique efficace du (mono-)chloroéthane.



RS, Réduction des Sulfates ; DCR, Déchloration Réductrice ;
 Flèches bleues, dégradation biologique (le 11-DCE peut être réduit en CV si les conditions environnementales le permettent) ;
 flèches vertes, dégradation abiotique ; flèches rouges, dégradation biologique aérobie
 Taille des flèches proportionnelle à la facilité de la réaction

FIGURE 26 - DÉGRADATION BIOLOGIQUE ET ABIOTIQUE DU 1,1,1-TCA (ADAPTÉ DE WIEDEMEIER ET AL. [112])

Le 1,1,2-TCA est d'une utilisation beaucoup moins fréquente que le 1,1,1-TCA. La déchloration biologique du 1,1,2-TCA aboutit à la production de 1,2-DCA, qui peut être très facilement oxydé (substrat de croissance et d'énergie) si les conditions deviennent aérobies. Une illustration des schémas réactionnels est présentée Figure 27. Mentionnons que certains auteurs proposent également d'autres voies de dégradation possibles (Figure 29).



RS, Réduction des Sulfates ; DCR, Déchloration Réductrice
 Flèches bleues, DCR anaérobie ; flèches vertes, dégradation abiotique ; flèches rouges, dégradation biologique aérobie
 Taille des flèches proportionnelle à la facilité de la réaction

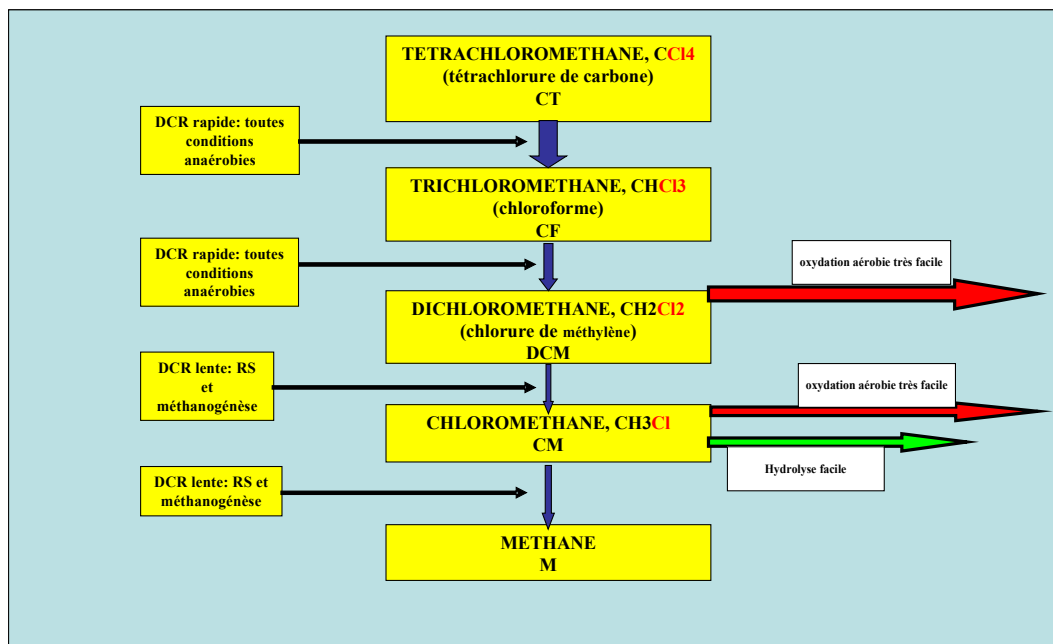
FIGURE 27 - DÉGRADATION BIOLOGIQUE ET ABIOTIQUE DU 1,1,2-TCA (ADAPTÉ DE WIEDEMEIER ET AL. [112])

3.5.2.3 Dégradation biologique des chlorométhanés

La déchloration réductrice séquentielle des chlorométhanés (Figure 28) est réalisée selon le même processus que celui des chloroéthènes (avec cependant une facilité plus grande pour les chlorométhanés). Ce processus réactionnel ne produit pas une signature métabolique aisément identifiable car les intermédiaires métaboliques (chloroforme et dichlorométhane) peuvent être les polluants initiaux du site (solvants industriels d'un usage commun, origine anthropique).

La dégradation du tétrachlorométhane est uniquement possible en conditions anaérobies (comme pour le PCE). Sa conversion en chloroforme ou en dichlorométhane ne nécessite pas obligatoirement des conditions anaérobies très réduites.

Les chlorométhanés sont par ailleurs sujets à la dégradation anaérobie cométabolique [38].



RS, Réduction des Sulfates ; DCR, Déchloration Réductrice ; taille des flèches proportionnelle à la facilité de la réaction

FIGURE 28 - DÉCHLORATION RÉDUCTRICE SÉQUENTIELLE DU TÉTRACHLOROMÉTHANE (ADAPTÉ DE WIEDEMEIER ET AL. [112])

3.5.3 Dégradation biologique : les différences fondamentales entre les organo-chlorés aliphatiques et les hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures d'origine pétrolière constituent une importante source de pollution organique dans les aquifères et l'ANS de ces composés (en particulier les BTEX et les alkyl-benzènes) est une pratique courante aux Etats-Unis [78].

Il est important de rappeler brièvement les différences majeures entre les dégradations biologiques des hydrocarbures pétroliers et des organo-chlorés aliphatiques car dans certaines situations ces deux familles de composés peuvent être associées dans les pollutions de sites industriels :

- les hydrocarbures pétroliers sont dégradés **en tant que donneurs d'électrons** dans le métabolisme bactérien et leur biodégradation est simplement limitée par la disponibilité des accepteurs d'électrons. La dégradation des hydrocarbures est beaucoup plus efficace quand l'oxygène est disponible ;
- les principaux organo-chlorés aliphatiques (en particulier PCE et TCE) ne sont dégradés efficacement que dans des environnements réduits (anaérobiose stricte), **en tant qu'accepteurs d'électrons**. Pour que l'environnement soit réduit, la présence de donneurs d'électrons (matière organique naturelle ou autres polluants organiques) est indispensable pour que les micro-organismes consomment l'oxygène (premier accepteur d'électrons).

3.5.4 Synthèse des réactions de dégradation des principaux organo-chlorés aliphatiques

Dans la plupart des cas, la biodégradation des organo-chlorés est une réaction d'oxydo-réduction catalysée par des micro-organismes (en particulier des bactéries), impliquant des donneurs d'électrons et des accepteurs d'électrons. En fonction du composé organo-chloré, de la population bactérienne et des conditions environnementales du milieu naturel, le mécanisme actif peut être l'oxydation (l'organo-chloré joue le rôle de donneur d'électrons, valable surtout pour les organo-chlorés les moins substitués) ou la déchloration réductrice (l'organo-chloré joue le rôle d'accepteur d'électrons, valable surtout pour les organo-chlorés les plus substitués), le métabolisme bactérien pouvant être direct (métabolique) ou cométabolique.

Dans un aquifère pollué par des organo-chlorés, les conditions redox sont modifiées le long du panache. En théorie, la zone proche de la zone source est une zone méthanogène, suivie par une zone sulfato-réductrice, une zone de réduction du fer, une zone de réduction des nitrates, et, enfin, une zone aérobie. Dans chacune de ces zones, les vitesses de dégradation des polluants sont généralement très différentes.

Les donneurs d'électrons typiques (espèces chimiques qui subissent des réactions d'oxydation en produisant des électrons et d'autres produits tels que par exemple le CO₂) sont principalement les hydrocarbures pétroliers, l'acétate, le méthanol, les acides humiques et les organo-chlorés les moins substitués (DCE, CV pour les chloroéthènes).

Le Tableau 3 présente les différents schémas réactionnels de dégradation des organo-chlorés aliphatiques en fonction des conditions redox de l'aquifère.

Composé	Biodégradation aérobie			Biodégradation anaérobie		Abiotique
	Directe (a)	Cométabolisme (a)	Cométabolisme (b)	Directe (a)	Cométabolisme (a)	
CV	oui	oui	oui	oui	oui	
11-DCE	non	oui	oui	oui	oui	
c-12-DCE	non	oui	oui	oui	oui	
t-12-DCE	non	oui	oui	oui	oui	
TCE	non	oui	oui	oui	oui	
PCE	non	non	non	oui	oui	
CA	non	"non"	oui	non	non	oui (d)
11-DCA	oui	"non"	oui	non	oui	
12-DCA	oui	"non"	oui	non	oui	
112-TCA	"données insuffisantes"		oui	"données insuffisantes"		
111-TCA	non	oui	oui	non	oui	oui (e)
CM	oui	oui	oui	non	non	oui (c)
DCM	oui	oui	oui	oui	oui	
CF	non	oui	oui	non	oui	
CT	non	non	non	non	oui	

oui: couramment observé ; **oui** : facile ; non : rarement observé ; **non** : impossible.

(a): données USEPA [100] ; (b): données Semprini [92] ;

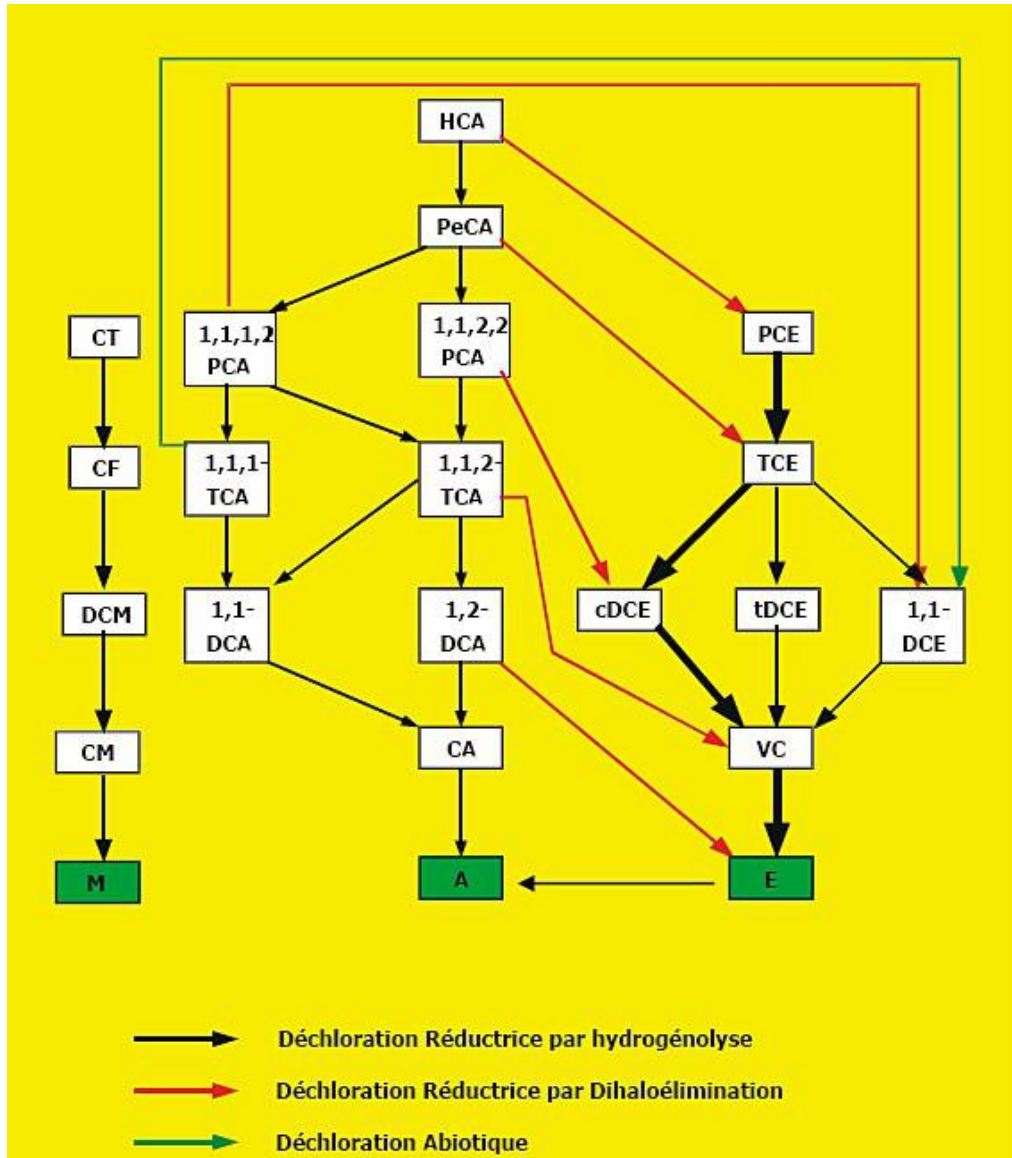
(c) : production de méthanol par hydrolyse (Vogel et McCarthy [106]) ;

(d): production d'éthanol par hydrolyse (Vogel et McCarthy [106]) ;

(e): production d'acide acétique par hydrolyse et de 11-DCE par élimination (Vogel et McCarthy [106])

TABLEAU 3 - DÉGRADABILITÉ BIOLOGIQUE ET ABIOTIQUE DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES ET MÉCANISMES MIS EN ŒUVRE (ADAPTÉ DE SEMPRINI [92], USEPA [100], VOGEL ET MCCARTHY [106])

La Figure 29 présente par ailleurs les déchloration séquentielles pour les trois familles d'organo-chlorés aliphatiques et les connexions possibles entre les chloroéthènes, chloroéthanes et chlorométhane.



(abréviations des sigles détaillées en Annexe I)

FIGURE 29 - DÉGRADATION DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES PAR VOIE BIOLOGIQUE ET ABIOTIQUE (ADAPTÉE DE MOREAU [74] ET VOGEL ET AL. [105])

3.5.5 Cinétiques de dégradation

La modélisation des réactions biochimiques est particulièrement ardue, car elle implique des bactéries qui se développent en amas (biofilm, microcolonie, ...), avec des mécanismes complexes de transport diffusif dans le biofilm et des formalismes qui sont encore du domaine de la recherche. Dans le cas des organo-chlorés aliphatiques, il s'ajoute un second ensemble de difficultés : la biodégradation se fait avec différents schémas réactionnels en fonction des conditions redox, l'un des schémas est de type séquentiel et il peut exister des phénomènes de compétition pour l'accès aux électrons.

La conséquence de ces différents niveaux de complexité est qu'à l'heure actuelle les modèles macroscopiques sont essentiellement des **modèles heuristiques** qui tentent de rendre compte de certaines observations à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle du terrain.

La dégradation biochimique du composé β est introduite dans l'équation (1) par le terme de réaction $R_{\alpha\beta}$ et dans l'équation (4) par le terme R_{β} . Les modèles conceptuels décrits ci-après sont ceux associés à la dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques **dissous dans l'eau** (eau de la nappe ou eau capillaire de la ZNS).

Concernant la dégradation abiotique, elle peut être modélisée avec les formalismes les plus simplifiées de la dégradation biologique (cinétiques d'ordre 0 et 1).

3.5.5.1 Cinétique de dégradation d'ordres 0 et 1

Le processus (irréversible) le plus simple à prendre en compte est la dégradation du composé β dissous dans la phase eau par une **loi de dégradation d'ordre 1**. En l'absence d'autre mécanisme de transport, le taux spécifique de dégradation s'écrit :

$$\frac{\partial C_{w\beta}}{\partial t} = -\lambda_{\beta} C_{w\beta} \quad (30)$$

$C_{w\beta}$ concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML⁻³]

λ_{β} constante du premier ordre de réaction du composé β dans la phase aqueuse [T⁻¹]

Cette loi est applicable pour des concentrations faibles, situation généralement rencontrée sur les sites pollués. Cette cinétique permet de rendre compte des différences de taux de dégradation dans le temps mais aussi dans l'espace à travers la proportionnalité à la concentration (qui dépend du temps mais aussi de la position dans l'espace). Pour modéliser des conditions redox différentes, il est nécessaire de définir une constante du premier ordre pour chaque zone redox.

La constante de réaction du premier ordre peut être exprimée par un **temps de demi-vie**, défini comme le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale a disparu :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \approx \frac{0,693}{\lambda} \quad (31)$$

$t_{1/2}$ temps de demi-vie [T]

λ constante de réaction du 1^{er} ordre pour le composé considéré [T⁻¹]

Les temps de demi-vie présentés dans la littérature sont obtenus par des expériences en laboratoire dans des conditions généralement optimales. Il ne s'agit donc pas de valeurs directement transposables sur un site pollué où de nombreux facteurs limitants modifient les constantes de réaction. A titre d'illustration, le Tableau 4 présente quelques valeurs de temps de demi-vie.

Le protocole de l'USEPA [97] considère que les cinétiques du 1^{er} ordre sont appropriées pour décrire les réactions de biodégradation en conditions ferri-réductrices, sulfato-réductrices et méthanogènes mais pas pour des conditions aérobies ou dénitrifiantes. Cet avis est induit en partie par le fait que le taux de dégradation est plus élevé pour les réactions aérobies et dénitrifiantes.

Composés	Biotique (a)		Abiotique (b)
	minimum	maximum	
	Temps de Demi-Vie (j)		
CHLOROMETHANE			
DICHLOROMETHANE	14	56	256 960
TRICHLOROMETHANE	56	180	
TETRACHLOROMETHANE	7	360	14 965
CHLOROETHANE			44
1,1-DICHLOROETHANE	56	358	22 265
1,2-DICHLOROETHANE			26 280
1,1,1-TRICHLOROETHANE	140	546	401 à 913
1,1,2-TRICHLOROETHANE			
CHLORURE DE VINYLE	56	2 875	
1,1-DICHLOROETHENE			
TRANS-1,2-DICHLOROETHENE			
CIS-1,2-DICHLOROETHENE			
TRICHLOROETHENE	321	1 654	
TETRACHLOROETHENE	358	721	

Les chloroéthènes ne sont pas sensibles à la dégradation abiotique (temps de demi-vie de l'ordre du million d'années)

(a) données NICOLE [80] (b) données Wiedemeier et al. [112]

TABLEAU 4 - TEMPS DE DEMI-VIE DES PRINCIPAUX COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES (ADAPTÉ DE NICOLE [80], WIEDEMEIER ET AL. [112])

Pour des concentrations élevées, une **loi cinétique d'ordre 0** est généralement utilisée [29, 64] :

$$\frac{\partial C_{w\beta}}{\partial t} = -\gamma_{\beta} \quad (32)$$

$C_{w\beta}$ concentration du composé β dans la phase aqueuse [ML⁻³]

γ_{β} taux spécifique de dégradation du composé β [ML⁻³T⁻¹]

A la différence de la loi de décroissance d'ordre 1, cette loi ne permet pas de décrire d'éventuelles différences de taux de dégradation constatés.

La constante de réaction λ et le taux de dégradation γ sont considérés proportionnels à la biomasse (la biomasse pouvant apparaître comme un composé supplémentaire dans la phase eau ou en tant que phase à part entière). En considérant ces deux approches simultanément, le terme de réaction linéaire $R_{w\beta}$ de l'équation 1 est obtenu par :

$$R_{w\beta} = \varepsilon_w \lambda_{\beta} C_{w\beta} + \varepsilon_w \gamma_{\beta} \quad (33)$$

$R_{w\beta}$ taux de dégradation du composé β dans la phase aqueuse [ML⁻³T⁻¹]

ε_w fraction volumique occupée par l'eau [-]

λ_{β} constante du premier ordre de réaction du composé dans la phase aqueuse [T⁻¹]

$C_{w\beta}$ concentration du composé dans la phase aqueuse [ML⁻³]

γ_{β} taux spécifique de dégradation du composé [ML⁻³T⁻¹]

Lorsque des réactions linéaires successives sont prises en compte (la dégradation séquentielle représentant en quelque sorte un processus de transport multicomposés), le modèle conceptuel peut s'écrire en résolvant successivement l'équation 30 pour la concentration C_k avec le terme de dégradation approprié suivant [28] :

$$R_{w,k} = f(C_{k-1}, C_k) = \varepsilon_w \lambda_k C_{w,k} - \varepsilon_w \lambda_{k-1} C_{w,k-1} \frac{MW_k}{MW_{k-1}} \quad (34)$$

$R_{w,k}$	taux de dégradation de la $k^{ième}$ espèce dans la phase aqueuse [ML ⁻³ T ⁻¹]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau dans le milieu poreux [-]
λ_k	constante du premier ordre de réaction de la $k^{ième}$ espèce correspondante en phase aqueuse avec $\theta_0 = 0$ [T ⁻¹]
λ_{k-1}	constante du premier ordre de réaction de la $(k-1)^{ième}$ espèce correspondante en phase aqueuse avec $\theta_0 = 0$ [T ⁻¹]
$C_{w,k}$	concentration de la $k^{ième}$ espèce dans la phase aqueuse [ML ⁻³]
$C_{w,k-1}$	concentration de la $(k-1)^{ième}$ espèce dans la phase aqueuse [ML ⁻³]
MW_k	masse molaire de l'espèce k [Mmol ⁻¹]
MW_{k-1}	masse molaire de l'espèce k-1 [Mmol ⁻¹]

Du fait du caractère séquentiel des réactions de déchloration réductrice, un intermédiaire métabolique peut à la fois être dégradé et produit. Ainsi, le taux apparent de dégradation peut être positif ou négatif selon que le taux de production de l'intermédiaire métabolique issu de la dégradation du composé parent est supérieur ou non au taux de dégradation intrinsèque de ce même intermédiaire métabolique.

Par exemple, le taux apparent du TCE produit à partir du PCE et dégradé en Cis-DCE s'écrit :

$$R_{TCE}^{apparent} = R_{TCE} - \frac{MW_{TCE}}{MW_{PCE}} \cdot R_{PCE} \quad (35)$$

$R_{TCE}^{apparent}$	taux apparent de dégradation du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
R_{TCE}	taux intrinsèque de dégradation du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
R_{PCE}	taux intrinsèque de dégradation du PCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
MW_{TCE}	masse molaire du TCE [M mole ⁻¹]
MW_{PCE}	masse molaire du PCE [M mole ⁻¹]

3.5.5.2 Cinétique de croissance de Monod / cinétique de dégradation de Michaelis-Menten

Cinétique de Monod

En faisant l'hypothèse que la croissance bactérienne est un phénomène continu et que la consommation du substrat produit de la masse cellulaire, le taux de croissance de la biomasse bactérienne se développant à partir d'un seul substrat limitant peut être représenté par une cinétique hyperbolique. Cette cinétique a été appliquée pour la première fois au phénomène de croissance bactérienne par Monod [73] :

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \mu = \mu_{max} \frac{C}{K_m + C} \quad (36)$$

X	concentration en biomasse bactérienne [ML ⁻³]
μ	taux spécifique de croissance bactérienne dégradant le substrat [T ⁻¹]
μ_{max}	taux maximum spécifique de croissance bactérienne [ML ⁻³ T ⁻¹]
C	concentration en substrat [ML ⁻³]
K_m	constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse, définie comme la concentration en substrat pour laquelle le taux de croissance est égal à la moitié du taux maximal spécifique de croissance [ML ⁻³]

Monod [73] indique que cette cinétique hyperbolique, utilisée pour représenter des résultats expérimentaux, est similaire à une isotherme d'adsorption ou encore à l'équation dite de Michaelis-Menten (cf. ci-dessous).

La Figure 30 illustre la relation entre le taux spécifique de croissance bactérienne et la concentration en substrat selon l'équation (36).

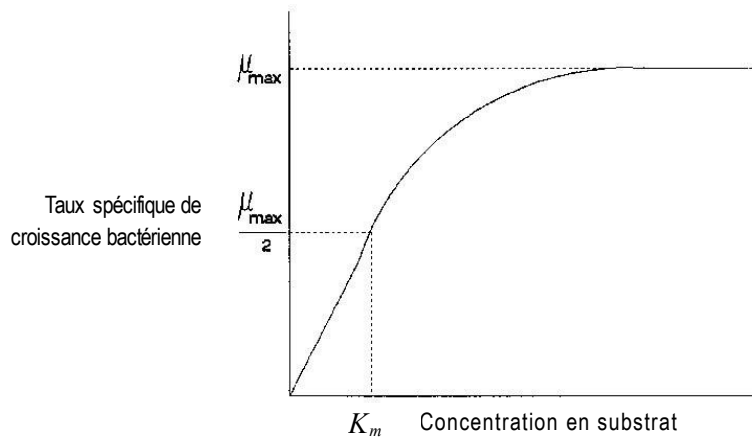


FIGURE 30 - CINÉTIQUE DE MONOD - EFFET DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT SUR LE TAUX SPÉCIFIQUE DE CROISSANCE BACTÉRIENNE (SOURCE : BATTERSBY [7])

A partir de l'équation 36, en faisant l'hypothèse que le métabolisme d'une quantité unitaire de substrat aboutit à une croissance donnée de la biomasse, il est possible d'exprimer le taux de dégradation d'un substrat par [7] :

$$R_{w\beta} = \epsilon_w \frac{dC_{w\beta}}{dt} = -\mu_{max\beta} \epsilon_w \frac{X}{Y} \frac{C_{w\beta}}{K_{m\beta} + C_{w\beta}} \quad (37)$$

$R_{w\beta}$ taux de dégradation du substrat β dans la phase aqueuse [$ML^{-3}T^{-1}$]

$C_{w\beta}$ concentration en substrat β [ML^{-3}]

ϵ_w fraction volumique occupée par l'eau [-]

μ_{max} taux maximum spécifique de croissance bactérienne [$ML^{-3}T^{-1}$]

X concentration en biomasse bactérienne [ML^{-3}]

Y facteur de conversion ou facteur de croissance (« yield » en anglais), définit l'efficacité de la conversion du substrat en masse cellulaire [-]

$K_{m\beta}$ constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse [ML^{-3}]

Cette équation suppose que la croissance bactérienne repose sur la seule utilisation du substrat et que ce substrat est le seul composé limitant la croissance bactérienne. Ce qui n'est généralement pas le cas sur les sites pollués (limitation par les accepteurs d'électrons inorganiques, ...).

Cinétique de Michaelis-Menten

En 1913, Michaelis et Menten ont établi une relation à partir de l'étude mécanistique d'une réaction de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme dans un réacteur fermé soumis à agitation [61]. En introduisant plusieurs hypothèses (en particulier que la concentration du substrat est peu modifiée parce qu'il y a peu d'enzymes disponibles), le système d'équations différentielles ordinaires est réduit à une seule équation différentielle prenant en compte la **cinétique dite de Michaelis-Menten**.

Cette cinétique peut être décrite sous la forme suivante :

$$R_{w\beta} = f(C_{w\beta}) = \varepsilon_w V_{\max\beta} \frac{C_{w\beta}}{K_{m\beta} + C_{w\beta}} \quad (38)$$

$R_{w\beta}$	taux de dégradation du substrat β dans la phase aqueuse [ML ⁻³ T ⁻¹]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau [-]
$V_{\max\beta}$	vitesse maximale de dégradation [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_{w\beta}$	concentration en substrat β [ML ⁻³]
$K_{m\beta}$	constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse [ML ⁻³]

La Figure 31 illustre la relation entre le taux de dégradation et la concentration en substrat selon l'équation 38.

En faisant l'hypothèse que le métabolisme bactérien à l'origine de la dégradation représentée par l'équation (37) implique l'activité d'enzymes, en supposant que la concentration en bactéries est une constante compte tenu de la durée caractéristique d'une pollution d'un milieu naturel, et en posant

$V_{\max} = \mu_{\max} \frac{X}{Y}$, les cinétiques de Monod (équation (37)) et de Michaelis-Menten (équation (38))

deviennent équivalentes. C'est cette équivalence qui implique souvent la confusion, ou du moins l'utilisation aléatoire de ces deux termes pour définir des cinétiques de réaction de type hyperbolique.

L'avantage principal de cette cinétique hyperbolique est qu'elle devient équivalente à une cinétique d'ordre 1 et d'ordre 0, respectivement pour des concentrations en substrat faibles et élevées par rapport à la concentration de demi-saturation (Figure 31).

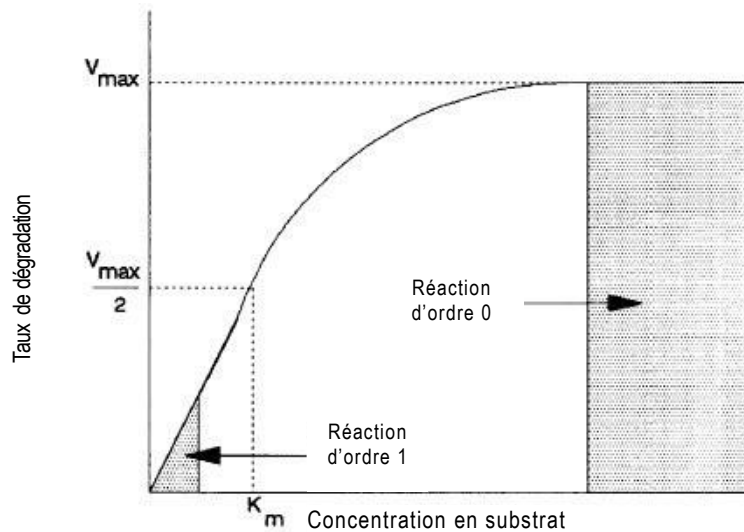


FIGURE 31 - CINÉTIQUE DE MICHAELIS-MENTEN - EFFET DE LA CONCENTRATION EN SUBSTRAT SUR LE TAUX DE DÉGRADATION CATALYSÉE PAR UNE ENZYME (D'APRÈS BATTERSBY 7))

De la même manière que pour les cinétiques d'ordre 0 et 1, un nouveau jeu de paramètres (V_{\max} , K_m) doit être déterminé pour chaque zone redox.

Du fait de la forme hyperbolique de cette loi, l'équation de transport n'a pas de solution analytique simple.

3.5.5.3 Cinétiques hyperboliques avec des termes de compétition et d'inhibition

La cinétique hyperbolique permet, par ajout de différents termes (pondération de la constante K_m au dénominateur, ...), de prendre en compte des phénomènes tels que **la compétition** entre différents accepteurs d'électrons, **la carence** en nutriments, ou encore le **cométabolisme** (compétition entre différents donneurs d'électrons), ...

Nex [79], par exemple, a proposé un modèle mathématique pour les chloroéthènes basé sur des cinétiques hyperboliques adaptées pour prendre en compte un grand nombre de phénomènes :

- ◆ le caractère séquentiel de la déchloration réductrice (jusqu'à l'éthène),
- ◆ plusieurs mécanismes de dégradation : oxydation sous conditions aérobies, réduction sous conditions dénitrifiantes, sous conditions sulfato-réductrices et sous conditions méthanogènes,
- ◆ plusieurs conditions redox (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2),
- ◆ la production de chlorures,
- ◆ la compétition entre tous les accepteurs d'électrons (inorganiques et organo-chlorés le cas échéant) pour capter les électrons libérés par l'oxydation du donneur d'électrons (COD),
- ◆ la compétition entre tous les donneurs d'électrons (COD et organo-chlorés le cas échéant) pour l'accès aux sites réactionnels des enzymes oxygénases pour le mécanisme d'oxydation aérobie.

La difficulté principale de ces modèles est la détermination des nombreux paramètres nécessaires à la résolution des équations.

Exemple d'application pour la dégradation du TCE [79]

La dégradation du TCE avec un donneur d'électrons (noté COD) en large excès est décrite par les relations suivantes selon les conditions du milieu.

Pour un milieu réducteur (anaérobie), le taux de dégradation s'écrit :

$$R_{w,TCE} = \varepsilon_w \cdot V_{max,TCE} \cdot \frac{C_{w,TCE}}{C_{w,TCE} + K_{m,TCE} \cdot \left(1 + \frac{C_{w,PCE}}{K_{m,PCE}} + \frac{C_{w,DCE}}{K_{m,DCE}} + \frac{C_{w,CV}}{K_{m,CV}} + \frac{C_{w,accept}}{K_{m,accept}} \right)} \quad (39)$$

$R_{w,TCE}$	taux de dégradation intrinsèque du TCE [$ML^{-3}T^{-1}$]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau [-]
$V_{max,TCE}$	vitesse maximale de dégradation du TCE [$ML^{-3}T^{-1}$]
$C_{w,i}$	concentration de l'organo-chloré i (PCE, TCE, DCE et CV) dans l'eau [ML^{-3}]
$K_{m,i}$	constante de demi-saturation de l'organo-chloré i (PCE, TCE, DCE et CV) [ML^{-3}]
$C_{w,accept}$	concentration de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés [ML^{-3}]
$K_{m,accept}$	constante de demi-saturation de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés [ML^{-3}]

Dans ce mécanisme, les composés organo-chlorés jouent le rôle d'accepteurs d'électrons. Ils sont donc en compétition avec l'accepteur inorganique (noté *accept*) pour la capture des électrons.

Pour un milieu oxydant (aérobie), le taux de dégradation s'écrit :

$$R_{w,TCE} = \varepsilon_w \cdot V_{max,TCE} \cdot \frac{C_{w,TCE}}{C_{w,TCE} + K_{m,TCE} \cdot \left(1 + \frac{C_{w,PCE}}{K_{m,PCE}} + \frac{C_{w,DCE}}{K_{m,DCE}} + \frac{C_{w,CV}}{K_{m,CV}} + \frac{C_{w,donneur}}{K_{m,donneur}} \right)} \quad (40)$$

$C_{w,donneur}$	concentration du donneur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés sauf PCE [ML^{-3}]
$K_{m,donneur}$	constante de demi-saturation du donneur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés sauf PCE [ML^{-3}]

Dans ce mécanisme, les composés organo-chlorés jouent le rôle de donneurs d'électrons. Ils sont donc en compétition avec les autres donneurs d'électrons possibles (notés *donneur*) disponibles dans le milieu. Parmi les chloroéthènes, seul le PCE est considéré ne pas subir de mécanisme d'oxydation aérobie.

Il n'est pas possible d'appliquer directement aux équations (39) et (40) une technique de linéarisation, étant donné la présence des termes d'inhibition au dénominateur. Il faut donc simplifier ces expressions pour pouvoir dériver une solution analytique de l'équation de transport convectif.

Une première simplification peut être faite eu égard aux concentrations des différentes espèces couramment rencontrées sur un site pollué. Dans la plupart des cas, il est possible de faire l'hypothèse que les concentrations en accepteurs d'électrons inorganiques et en donneurs d'électrons sont prédominantes par rapport à la concentration en organo-chlorés. Moyennant cette hypothèse, les équations 39 et 40 peuvent se simplifier, étant donné que les constantes de demi-saturation des organo-chlorés aliphatiques sont généralement du même ordre de grandeur.

Pour un milieu réducteur (anaérobie), le taux de dégradation s'écrit :

$$R_{w,TCE} = \varepsilon_w \cdot V_{\max,TCE} \cdot \frac{C_{w,TCE}}{C_{w,TCE} + K_{m,TCE} \cdot \left(1 + \frac{C_{w,accept}}{K_{m,accept}}\right)} \quad (41)$$

$R_{w,TCE}$	taux de dégradation intrinsèque du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau [-]
$V_{\max,TCE}$	vitesse maximale de dégradation du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_{w,i}$	concentration de l'organo-chloré <i>i</i> (PCE, TCE, DCE et CV) dans l'eau [ML ⁻³]
$K_{m,i}$	constante de demi-saturation de l'organo-chloré <i>i</i> (PCE, TCE, DCE et CV) [ML ⁻³]
$C_{w,accept}$	concentration de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés [ML ⁻³]
$K_{m,accept}$	constante de demi-saturation de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés [ML ⁻³]

Pour un milieu aérobie, le taux de dégradation s'écrit :

$$R_{w,TCE} = \varepsilon_w \cdot V_{\max,TCE} \cdot \frac{C_{w,TCE}}{C_{w,TCE} + K_{m,TCE} \cdot \left(1 + \frac{C_{w,donneur}}{K_{m,donneur}}\right)} \quad (42)$$

$C_{w,donneur}$	concentration du donneur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés sauf PCE [ML ⁻³]
$K_{m,donneur}$	constante de demi-saturation du donneur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés sauf PCE [ML ⁻³]

Les équations (41) et (42) peuvent s'écrire avec un formalisme commun qui fait apparaître un **facteur d'inhibition** :

$$R_{w,TCE} = \varepsilon_w \cdot V_{\max,TCE} \cdot \frac{C_{w,TCE}}{C_{w,TCE} + Inh \cdot K_{m,TCE}} \quad (43)$$

$R_{w,TCE}$	taux de dégradation intrinsèque du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
ε_w	fraction volumique occupée par l'eau [-]
$V_{\max,TCE}$	vitesse maximale de dégradation du TCE [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_{w,i}$	concentration de l'organo-chloré <i>i</i> (PCE, TCE, DCE et CV) dans l'eau [ML ⁻³]
$K_{m,i}$	constante de demi-saturation de l'organo-chloré <i>i</i> (PCE, TCE, DCE et CV) [ML ⁻³]
$C_{w,accept}$	concentration de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec les organo-chlorés [ML ⁻³]
Inh	facteur d'inhibition défini ci-dessous selon les conditions redox du milieu [-]

Dans un milieu réducteur, le facteur d'inhibition est :

$$Inh = 1 + A \cdot C_{w,accept} \text{ avec } A = \frac{1}{K_{m,accept}} \quad (44)$$

Inh facteur d'inhibition [-]

$C_{w,accept}$ concentration de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec le TCE [ML⁻³]

$K_{m,accept}$ constante de demi-saturation de l'accepteur d'électrons qui est en compétition avec le TCE [ML⁻³]

Dans un milieu aérobie, ce facteur est :

$$Inh = 1 + A \cdot C_{w,donneur} \text{ avec } A = \frac{1}{K_{m,donneur}} \quad (45)$$

$C_{w,donneur}$ concentration du donneur d'électrons qui est en compétition avec le TCE [ML⁻³]

$K_{m,donneur}$ constante de demi-saturation du donneur d'électrons qui est en compétition avec le TCE [ML⁻³]

Le terme d'inhibition se résume donc à un terme lié à la présence des accepteurs d'électrons inorganiques et des donneurs d'électrons. Ce terme dépend du paramètre cinétique K_m , pour les accepteurs et les donneurs, qui n'est a priori pas connu. Pour estimer ce paramètre, Nex [79] propose de se baser sur une synthèse des valeurs moyennes des paramètres cinétiques issus de la littérature (Tableau 5). Etant donné la multiplicité des donneurs d'électrons possibles sur un site pollué (acides humiques, acides gras volatils, BTEX, méthane, acétate...), il n'est pas possible de trouver dans la littérature des valeurs de paramètres cinétiques pour l'ensemble des donneurs possibles.

Connaissant l'échelle de variation des paramètres cinétiques issus de la littérature, et connaissant par la mesure les concentrations en accepteurs et donneurs d'électrons sur le site, le terme d'inhibition peut être évalué en chaque point du panache.

Composé	Constante de demi-saturation K_m (mg/l)			Vitesse maximale de dégradation V_{max} (mg/l/j)		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
Accepteurs d'électrons						
Oxygène	0,01	0,8	0,17	14,4	179	83,5
Nitrates	0,04	232	46	6,01	193	81,5
Sulfates	0,46	156	20,5	5,84	14,3	10
CO ₂ (zone méthanogène)	0,017	0,62	0,24	0,021	0,16	0,08
Composés organo-chlorés						
PCE	0,018	35	7	13		13
TCE	0,07	32	5,4	0,0076	900	226
Cis-DCE	0,05	5,2	1,4	0,03	1,6	1
CV	0,081	18,1	3,7	0,012	60	11,3
Donneurs d'électrons						
Lactate	2,2	10	6,1			
Acétate	0,18	177	88,6	0,02	600	300
Méthanol	2,6	5,3	4	640	960	800
Formate				1980	3220	2600
Méthane	0,3	1,1	0,7	991	3487	2239
Propane	0,84		0,84	900		900
Toluène	1		1	1364		1364

TABLEAU 5 - ECHELLE DE VARIATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES DE MONOD ISSUS DE LA LITTÉRATURE (SOURCE : NEX [79])

3.5.5.4 Conclusion

Les modèles appropriés relatifs aux réactions biochimiques des organo-chlorés aliphatiques devraient prendre en compte a minima la **dégradation séquentielle de plusieurs composés avec un ou plusieurs accepteurs d'électrons**.

Au niveau de la réaction de dégradation, un modèle cinétique d'ordre 1 avec variabilité spatiale des constantes réactionnelles est à favoriser. Le choix d'une cinétique de Monod semble seulement raisonnable si les paramètres du modèle sont disponibles.

3.6 « Dilution »

La « dilution » ne correspond pas à un mécanisme tel que ceux décrits précédemment. De façon générale, ce terme décrit **le mélange d'une masse d'eau polluée avec une masse d'eau non polluée** sous l'action de divers phénomènes. La liste de ces phénomènes ne peut être fixée a priori car elle est fonction de chaque situation.

Les phénomènes à l'origine de la « dilution » peuvent être d'origine naturelle ou anthropique, en particulier :

- ◆ l'infiltration d'eau non polluée (eau météorique, de ruissellement, ...) dans la zone non saturée. Ce phénomène est généralement dénommé « recharge » dans la littérature. En plus de l'apport d'eau, la recharge peut apporter des accepteurs d'électrons pour la biodégradation (oxygène, nitrates, sulfates) ;
- ◆ l'injection d'eau dans la nappe (doublet géothermique, ...) ;
- ◆ le transfert d'eau entre différentes nappes superposées ;
- ◆ le mélange d'eau de nappe polluée avec une eau de surface non polluée ;
- ◆ les variations temporelles de la piézométrie qui peuvent induire une modification dans le temps des directions d'écoulement du panache et in fine un étalement de celui-ci ;
- ◆ le battement saisonnier de la nappe sous l'action de la recharge, des injections/pompages, ou des variations du niveau d'eau d'un cours d'eau situé à proximité du panache dissous ;
- ◆ les prélèvements d'eau dans un piézomètre, avec un effet de « dilution » généré par le pompage d'eau.

Mentionnons que la recharge n'est pas à considérer systématiquement comme un phénomène de dilution (par exemple, une nappe d'eau non polluée avec un panache de vapeurs dans la zone non saturée sus-jacente).

Formellement, la « dilution » peut également concerner la phase gazeuse dans la zone non saturée (infiltration d'eau météorique, ...).

La formalisation mathématique de la « dilution » est spécifique de chaque phénomène. Dans le cas d'un modèle numérique, elle sera prise en compte selon différentes modalités : combinaison de la convection et de la dispersion hydrodynamique pour la recharge, débits imposés pour un pompage, niveau d'eau imposé pour un cours d'eau, ...

3.7 Acquisition des paramètres

3.7.1 Convection

3.7.1.1 Convection dans la zone saturée

Le mécanisme de convection est essentiel puisqu'il constitue le « moteur » du transport des organo-chlorés dans les eaux souterraines. Il a donc des conséquences directes sur les autres mécanismes et également sur la « dilution ». Le déplacement de la phase organique et de la phase gazeuse sont généralement négligés dans ce compartiment.

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

La **conductivité hydraulique** est estimée généralement sur le terrain par des **essais de pompage ou d'injection**. L'interprétation d'un essai de pompage fournit la transmissivité ($T [L^2T^{-1}]$) et le coefficient d'emmagasinement ($S [-]$) de l'aquifère. La conductivité hydraulique K est déduite de la transmissivité à l'aide de la relation $K = T/e$, où $e [L]$ est l'épaisseur de la nappe. La littérature concernant la conduite et l'interprétation des essais de pompages est abondante [19, 23, 67]. La multiplication des essais de pompage permet d'estimer la variabilité spatiale de ce paramètre, la valeur fournie étant une conductivité hydraulique horizontale. La distribution verticale de la conductivité hydraulique est plus délicate à estimer (sur le terrain, par micromoulinet ou traçage multi-niveaux). Notons l'existence d'une norme pour la réalisation d'essais de pompage (NF P94-130).

Les essais en laboratoire peuvent être utiles pour :

- ◆ des lithologies très faiblement perméables (essais de pompage sur le terrain techniquement non réalisables) ;
- ◆ étudier des hétérogénéités à petite échelle, en particulier à l'échelle décimétrique qui peut représenter le pas d'échantillonnage vertical dans les sols ou l'échelle d'hétérogénéité retenu pour le milieu poreux et la pollution ;
- ◆ déterminer des conductivités hydrauliques verticales.

Les conductivités hydrauliques ainsi obtenues sont des paramètres à saturation 100% en eau (références normatives XP CEN ISO/TS 17892-11, NF X31-504 par exemple). En présence d'un autre fluide, elles sont modifiées (réduites), ce qui est le cas en particulier dans la zone source. Pour un système diphasique phase organique/eau, il est nécessaire de disposer des courbes perméabilité relative/ saturation, et éventuellement (si les deux phases sont mobiles) des courbes pression capillaire / saturation. Ces courbes sont estimées en laboratoire. De façon pratique, pour les études de sites pollués, les données de la littérature sont généralement utilisées.

Le **gradient hydraulique** est estimé à partir de cartes piézométriques, lesquelles sont établies à partir de la mesure de la charge hydraulique (piézométrie) dans un certain nombre de piézomètres. En régime transitoire, il serait également nécessaire de disposer de chroniques piézométriques (campagnes de mesures manuelles ou enregistreurs de pression). Notons l'existence de normes pour la mesure de la piézométrie (NF P94-157-1 et -2).

La **porosité cinématique** est mesurée formellement par traçage, mais en nappe libre le coefficient d'emmagasinement issu d'un essai de pompage peut être utilisé comme estimateur de la porosité cinématique. A défaut, ce paramètre est estimé à partir de la littérature (essais de terrain menés sur le même aquifère, ...).

3.7.1.2 Convection dans la zone non saturée

L'estimation de la **convection de l'eau** dans la zone non saturée est nécessaire dans certaines situations, par exemple pour mesurer la recharge par la pluie en régime transitoire. Pour ce système diphasique (eau/gaz), si l'on veut modéliser le déplacement du fluide, il est nécessaire de disposer des courbes perméabilité relative/ saturation et pression capillaire / saturation. L'estimation de ces courbes peut se faire à partir de la littérature (a minima à partir de lithologies types). A défaut, elles peuvent être construites à partir de profils de saturation en eau (mesurés par exemple avec des sondes TDR à différentes profondeurs) et de succion (mesurés par exemple avec des tensiomètres à différentes profondeurs).

La **convection des gaz** dans la zone non saturée est rarement mesurée. Elle est généralement étudiée à l'aide d'outils de modélisation (analytique ou numérique) en prenant en compte les conditions générant la convection (présence de bâtiments, ...).

3.7.2 Dispersion hydrodynamique

3.7.2.1 Dispersion dans la zone saturée

Le problème de l'estimation de la dispersion dans les aquifères est complexe. De nombreuses observations montrent que l'équation de dispersion n'est parfois qu'une approximation grossière. Dans la pratique, des évolutions de concentration non-fickiennes (c'est-à-dire qui n'obéissent pas à l'équation de dispersion) sont observées et la dispersivité alors identifiée dépend de la distance parcourue par rapport à la source. Cet effet est illustré sur la Figure 32 qui représente la dispersivité estimée dans une série de nappes en fonction de la distance d'observation par rapport à la source.

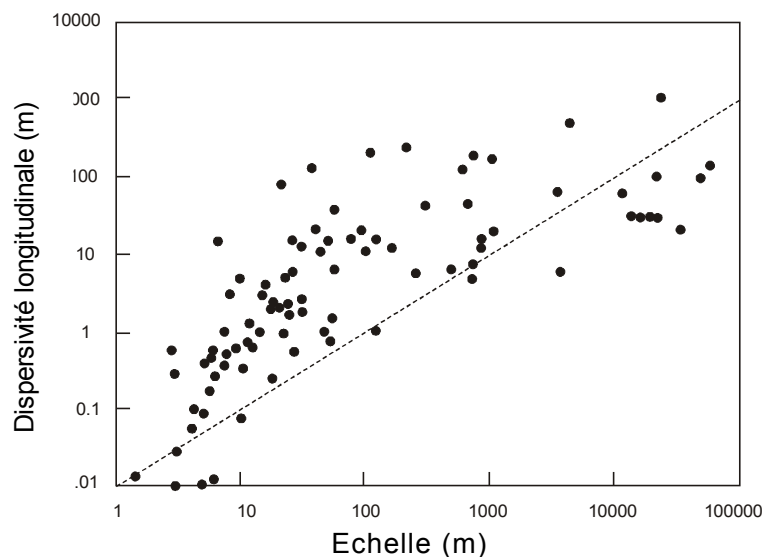


FIGURE 32 - INFLUENCE DE L'ÉCHELLE D'OBSERVATION SUR LA DISPERSIVITÉ APPARENTE (D'APRÈS GELHAR ET AXNESS [44])

Concernant la zone source, différents auteurs ont montré que la présence d'une phase organique induisait une composante supplémentaire (dispersion active), la dispersivité apparente (mesurée) étant également fonction de la distance injection/restitution [88].

Sur un plan pratique, il est possible d'estimer la dispersion hydrodynamique dans un panache de composés dissous à l'aide d'un **essai de traçage** en utilisant une substance réputée non réactive (iodure, ...). En fonction des conditions de l'essai, l'interprétation des données permet d'estimer la porosité cinématique, la dispersivité longitudinale et la dispersivité transversale, toutes trois étant des valeurs moyennes entre le point d'injection et le(s) point(s) de restitution. La dispersivité verticale est rarement mesurée, mais techniquement la mesure est réalisable en injectant localement un traceur sur une faible fraction d'épaisseur de l'aquifère et en suivant sa restitution par des prélèvements multi-niveaux dans la nappe.

La mise en œuvre d'un essai de traçage est cependant souvent lourde et l'interprétation des résultats délicate.

A défaut de disposer d'un essai de traçage, il est possible d'utiliser les **données de la littérature**, laquelle fournit des valeurs de dispersivité qui sont fonction du contexte local du site mais également de la distance d'observation, comme mentionné précédemment (Figure 32). A partir de synthèses de données d'essais de traçage, différents auteurs ont proposé des relations reliant la dispersivité à la distance d'observation.

Xu et Eckstein [114] ont par exemple proposé une relation permettant d'estimer la dispersivité longitudinale apparente :

$$\alpha_L = 0,83 \cdot (\log L_p)^{2,414} \quad (46)$$

α_L dispersivité longitudinale apparente [L]

L_p distance d'observation [L]

Des relations sont également proposées dans la littérature pour relier les dispersivités apparentes longitudinales et transversales, et en particulier :

$$\alpha_T = 0,1 \alpha_L \quad (\text{Gelhar et al. [43]}) \quad (47)$$

$$\alpha_T = 0,33 \alpha_L \quad (\text{ASTM [4] ; USEPA [96]}) \quad (48)$$

α_T dispersivité transversale apparente [L]

α_L dispersivité longitudinale apparente [L]

Une autre méthode consiste à estimer la dispersivité (surtout transversale) à partir de la **géométrie du panache d'organo-chlorés dissous** (estimation de l'étalement latéral du panache en tenant compte de la géométrie de la zone source). Cette approche fournit cependant une valeur grossière de la dispersivité apparente, le panache d'organo-chlorés étant soumis à d'autres mécanismes que la seule dispersion hydrodynamique (biodégradation, variations temporelles de la direction des écoulements de nappe, ...).

Rappelons que dans toutes ces approches, la diffusion moléculaire est négligée, la dispersion mécanique étant alors considérée comme équivalente à la dispersion hydrodynamique (ce qui est valide pour les aquifères où la vitesse est suffisamment grande).

3.7.2.2 Diffusion moléculaire

Les paramètres a minima à acquérir sont les **coefficients de diffusion moléculaire** et la **tortuosité du milieu**.

Les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau et dans l'air sont issus de bases de données bibliographiques. Ces coefficients sont nettement plus importants dans la phase gazeuse que dans les phases liquides (au moins 3 ordres de grandeur pour les organo-chlorés aliphatiques, cf. Annexe I), du fait notamment de la faible viscosité des gaz, comparée à celle des liquides. En pratique, c'est pour les phases gazeuses que les flux de diffusion moléculaire sont généralement considérés.

Les valeurs de tortuosité des milieux saturés en eau, qui sont fonction du type de milieu poreux, sont généralement issues de la littérature [37, 111]. Les tortuosités à l'eau et au gaz des milieux non saturés,

qui sont fonction de la saturation des phases en présence, sont généralement exprimées par diverses relations, par exemple par la relation de Millington-Quirk [72].

En fonction des formulations mathématiques utilisées, d'autres paramètres peuvent être nécessaires (saturations en eau et en gaz, porosité totale, température), lesquels seront mesurés en laboratoire ou sur site (température), ou éventuellement issus de la littérature.

Les mesures en laboratoire nécessitent le prélèvement d'échantillons de sols non remaniés et représentatifs des conditions en place (pas de pertes de fluide notamment).

Plusieurs méthodes normalisées sont disponibles pour estimer la porosité totale des terrains et/ou la teneur pondérale en eau avec par exemple : méthode par étuvage (norme NF P94-050), méthode de la trousse coupante, du moule et de l'immersion dans l'eau (NF P94-053), méthode par pycnomètre à l'eau (NF P94-054) ou méthodes gravimétriques (NF ISO 11461, NF ISO 11465, NF ISO 16586).

La fraction volumique en air peut être formellement mesurée par pycnométrie hélium sur échantillon frais (non séché) et la porosité totale peut également être mesurée par cette technique mais sur échantillon séché non déstructuré.

3.7.3 Dissolution

Les paramètres nécessaires à la caractérisation de la dissolution sont la concentration d'équilibre et éventuellement (cas du non-équilibre local) le coefficient d'échange phase organique / eau, ces deux paramètres pouvant être calculés ou mesurés.

Pour déterminer le potentiel maximal de transfert, trois méthodes sont recommandées :

- ◆ **lorsque les saturations en phase organique sont élevées** (phase organique mobile ou éventuellement échantillons de sol fortement pollués), un calcul mené à partir d'une **analyse de la composition de la phase organique, des solubilités** et de la **loi de Raoult** peut être réalisé¹⁶. Les valeurs de solubilité sont issues de la littérature (Annexe I) ;
- ◆ **lorsque de la phase organique mobile est disponible sur site**¹⁷, un **contact eau/phase organique** est recommandé. Le protocole est simple et reproductible, peu soumis à l'aléa de l'opérateur. Il conviendra de veiller à prendre une quantité suffisante de phase organique pour atteindre plus rapidement la concentration d'équilibre (# 50 mL de phase organique pour 1 L d'eau) ;
- ◆ **lorsque la phase organique mobile n'est pas disponible**, une **lixiviation** sur un échantillon de sol prélevé sur site est recommandée. Cet essai a l'avantage de constituer un système fermé, non soumis aux aléas de prélèvements réguliers comme c'est le cas pour les percolations. Par contre, en dépit de l'existence d'une norme sur la lixiviation (NF EN 12457-2), celle-ci s'avère en pratique insuffisamment détaillée pour s'affranchir des biais induits par les opérateurs.

¹⁶ Cette approche est recommandée dans le cas des organo-chlorés où le nombre de composés dans la phase organique est généralement limitée. A l'inverse, cette approche n'est pas recommandée pour une coupe pétrolière constituée généralement de plusieurs centaines de composés [25]

¹⁷ Par exemple, par prélèvement en fond de piézomètre

Pour évaluer le transfert eau/ phase organique au temps t de l'étude, trois méthodes sont proposées :

- ◆ **une percolation sur une durée courte** (quelques semaines à quelques mois) vis-à-vis de la durée caractéristique du processus de dissolution, mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires aux conditions de site). Le temps caractéristique de la dissolution sur site réel étant la décennie, il est vain de chercher à étudier en laboratoire le comportement à long terme du polluant. Ces percolations peuvent néanmoins renseigner sur le transfert eau/ phase organique au temps t de l'étude, en considérant que le processus est quasi-stabilisé à une échelle de temps à définir par d'autres moyens ;
- ◆ **une confrontation des données de concentration dans les sols et les eaux**, à l'aide de solutions analytiques. Cette méthode est développée dans le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères » ;
- ◆ **par calage par modélisation numérique du coefficient d'échange**, ce qui nécessite de disposer de données détaillées concernant la caractérisation du milieu poreux et de la pollution.

Hormis la dernière méthode, ces approches ne renseignent cependant en rien sur le comportement à long terme du transfert sur le site étudié, celui-ci étant fonction de la composition de la phase organique, des hétérogénéités spatiales du milieu et du polluant, du processus de dissolution spécifique qui s'installe généralement lorsque la saturation atteint une valeur faible (coefficient d'échange faible) et éventuellement des mécanismes biologiques actifs sur site.

Mise à part la méthode décrite dans le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères », les autres méthodes sont décrites dans un Guide méthodologique relatif au programme R&D RITEAU/CIDISIR [25].

3.7.4 Volatilisation

La volatilisation concerne le transfert de composés vers la phase gazeuse de la ZNS depuis la phase organique présente dans la ZNS ou depuis l'eau de la nappe (voire l'eau capillaire de la ZNS). Les paramètres nécessaires sont les concentrations d'équilibre et éventuellement (cas du non équilibre local) les coefficients de transfert, ces deux paramètres pouvant être calculés ou mesurés.

Pour déterminer le potentiel maximal de transfert, deux méthodes sont recommandées :

- ◆ pour les échanges phase organique / gaz dans la zone non saturée : un calcul à partir d'une **analyse de la composition de la phase organique**, lorsque celle-ci est disponible (ou éventuellement à partir d'un échantillon de sol fortement pollué) et de la **loi de Raoult** (échange phase organique / gaz),
- ◆ pour les échanges nappe / zone non saturée : un calcul à partir d'une analyse des **concentrations en organo-chlorés dissous** dans la nappe et de la **loi de Henry** (échange eau / gaz).

Pour évaluer les transferts gazeux au temps t de l'étude, trois méthodes sont proposées :

- ◆ **des mesures directes au moyen de chambres à flux à l'interface sol/atmosphère.** Le flux ainsi mesuré est le flux total de volatilisation provenant des différents échanges phase organique / eau / gaz dans la ZS et la ZNS. La mesure prend en compte le flux diffusif et un éventuel flux convectif (induit par exemple par la propagation d'une baisse de pression atmosphérique dans les horizons superficiels de la ZNS) ;
- ◆ **des mesures de concentrations gazeuses à différentes profondeurs** sur une même verticale et la **loi de Fick** (équation (9)) appliquée selon l'axe des z . Les mesures sont généralement effectuées à l'aide de cannes gaz à l'avancement ou de piez-air multi-niveaux ou disposés en flûte de pan. Le flux ainsi estimé correspond à un flux diffusif. Selon la localisation des points de mesure, le flux estimé correspondra à celui transitant à l'interface ZS/ZNS (deux mesures juste au-dessus du toit de la nappe), à l'interface sol/atmosphère (deux mesures juste au-dessous du sol) ou à un flux moyen sur toute l'épaisseur de la ZNS (une mesure au-dessus du toit de la nappe, l'autre juste en-dessous du sol) ;
- ◆ **la modélisation (modèle équilibre local ou non-équilibre local) des transferts ZS/ZNS/atmosphère** à partir de concentrations mesurées en organo-chlorés dissous dans la nappe, de concentrations dans la ZNS (gaz, sols et éventuellement eau capillaire) ou de flux gazeux à l'interface sol/atmosphère. Selon le degré de complexité du modèle, les profils de perméabilité, de porosité et de saturation en eau seront nécessaires pour « caler » le modèle.

Il est souvent utile de mettre en œuvre en parallèle les deux méthodes de mesure (mesure directe du flux et mesure des concentrations gazeuses + loi de Fick), puis de confronter les résultats pour vérifier leur cohérence et la véracité des hypothèses faites (convection négligeable, accumulation ou dégradation de vapeurs dans la ZNS ...).

La chambre à flux intègre les éventuels flux convectifs générés au sein de la ZNS, mais elle ne permet cependant pas de mesurer spécifiquement les flux convectifs qui seraient générés du fait d'une différence de pression à l'interface sol/atmosphère (présence de bâtiments, variations des conditions climatiques ...).

Compte tenu de la dépendance de la loi de Fick au gradient de concentration, il est recommandé de mesurer les concentrations gazeuses dans la ZNS à plusieurs profondeurs déterminées en fonction des objectifs de l'étude et de l'hydrogéologie (porosités et saturations en eau principalement) de manière à prendre en compte des hétérogénéités du milieu qui vont générer des gradients de concentration variables avec la profondeur.

Dans le cas de l'utilisation de la loi de Fick ou d'une modélisation numérique, il convient en outre d'estimer les paramètres contrôlant la tortuosité des terrains de la ZNS (porosité totale, saturation en eau et en air du sol, cf. § 3.7.2).

Les mesures sur site nécessitent la mise en œuvre d'un protocole de prélèvement répondant au référentiel normatif en usage pour les gaz des sols (en particulier les normes FD X31-611-1, ISO 10381-7, XP X31-612 et XP X31/613). Tant pour les prélèvements des gaz du sol que pour la mesure du flux gazeux à l'interface sol/atmosphère, le suivi des conditions météorologiques lors des mesures et le contrôle de la bonne étanchéité du système de prélèvement afin d'éviter un mélange entre l'air prélevé et l'air atmosphérique constituent des éléments indispensables du protocole.

En dépit de ce référentiel, les mesures de flux gazeux demeurent cependant délicates et des travaux R&D sont nécessaires sur plusieurs aspects (outils de prélèvements, représentativité des mesures, outils de modélisation). Certaines difficultés sont également liées à la prise en compte des effets de la frange capillaire (dans l'estimation du coefficient de diffusion effective par exemple), des effets des hétérogénéités de saturation en eau dans la ZNS, des variations des conditions climatiques ou encore des cinétiques de transfert de masse au sein de la ZNS.

3.7.5 Adsorption

Compte tenu des durées caractéristiques des zones sources (plusieurs décennies), la plupart des panaches d'organo-chlorés dissous peuvent être considérés en situation stationnaire, sauf pendant la période transitoire de développement du panache qui fait suite à la mise en place de la zone source. **Lorsque le panache est stationnaire, l'adsorption a une influence négligeable** sur l'atténuation des concentrations dans la nappe (se reporter à l'Annexe III du Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères »).

Dans des contextes spécifiques où ce mécanisme doit être pris en compte, une approche de type équilibre local avec une relation linéaire est généralement préconisée (vu les hétérogénéités, les difficultés de caractérisation et les concentrations relativement faibles, les modèles non linéaires sont rarement utilisés pour modéliser l'adsorption des organo-chlorés dans les aquifères naturels). Le coefficient de distribution sol/eau (K_d) peut être estimé de plusieurs manières : données de la littérature, essais en laboratoire, éventuellement essais sur site (traçages).

Estimation des K_d à partir de données de la littérature

En faisant l'hypothèse que l'adsorption se fait uniquement sur la matière organique, le coefficient K_d est estimé à partir du coefficient de partage carbone organique/eau (K_{oc}) et de la fraction de carbone organique/eau (f_{oc}), comme indiqué équation (28).

Le coefficient K_{oc} est généralement estimé à partir du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) (d'autres corrélations existent, par exemple avec la solubilité, mais les corrélations entre K_{oc} et K_{ow} semblent meilleures [46]). Différents auteurs ont proposé des corrélations empiriques à partir de résultats d'essais en laboratoire conduits sur un polluant unique ou sur une famille de polluants [5, 38, 46]. Bien que le coefficient de partage octanol/eau soit considéré comme une constante, mentionnons la forte disparité des valeurs de K_{ow} dans la littérature (voir par exemple la synthèse de Schaerlaekens et al. [91] présentée en Annexe I).

Le coefficient f_{oc} est mesuré en laboratoire, avec a minima une mesure par niveau lithologique (par exemple à l'aide d'une méthode par calcination, norme XP P94-047, ou une méthode chimique, norme XP P94-055) en vérifiant que c'est la matière organique et non la matière minérale qui contrôle l'adsorption (en mesurant par exemple la teneur en argiles à l'aide d'une analyse granulométrique selon les normes NF P94-040, NF P94-056, NF P94-057, NF X31-107 ou XP CEN ISO/TS 17892-4).

Estimation des K_d à partir d'essais en laboratoire

Les essais en laboratoire sont généralement des essais de propagation en colonne à partir d'échantillons non remaniés de sols (prélèvement en carottes sous gaine). Des protocoles sont proposés dans le Rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg ». Des points d'attention spécifiques concernent l'influence de la saturation en gaz (zone de battement de nappe) et la compétition entre les composés pour les pollutions multi-composés.

Détermination du facteur de retard R

Pour déterminer le facteur de retard R (équation (29)), outre le coefficient K_d et la porosité totale, il est nécessaire de mesurer la masse volumique apparente du milieu poreux (avec les références normatives suivantes : NF ISO 11272, NF ISO 11508, XP CEN ISO/TS 17892-2, NF X31-501, NF X31-502, NF X31-503, NF P94-053, NF P94-054).

3.7.6 Dégradation biologique et abiotique

Les paramètres nécessaires à la caractérisation des cinétiques de dégradation sont, selon le modèle utilisé, la constante de réaction d'ordre 0 (γ), la constante de réaction d'ordre 1 (λ), le couple de paramètres de Michaelis-Menten (V_{max} , K_m) ou le triplet de paramètres de Michaelis-Menten pour les modèles avec compétition / inhibition (V_{max} , K_m , Inh ou A).

Ces paramètres sont estimés à l'aide d'essais en laboratoire, de l'interprétation des données du site ou du calage de modèles numériques à partir de données de la littérature.

Au laboratoire, la difficulté est de rendre compte des conditions réelles du site (conditions redox, ions, substrats, accepteurs et de donneurs d'électrons, ...), même en travaillant avec l'eau ou le sol prélevé sur site puisque cela nécessite une conservation des échantillons sans modification (mise à l'air notamment). Une autre difficulté concerne la faible représentativité du volume de l'échantillon de sol ou d'eau prélevé vis-à-vis du volume d'aquifère du site qui comprend des hétérogénéités du milieu et de la pollution à différentes échelles.

Concernant l'interprétation des données du site, la difficulté principale est due au couplage de tous les mécanismes de l'Atténuation Naturelle.

D'une manière générale et à moins de réaliser une identification des bactéries (PCR par exemple, méthode non retenue dans le cadre de ce guide), il est délicat d'identifier et de distinguer par des essais en laboratoire la (ou les) réaction(s) que subissent les différents organo-chlorés. L'interprétation (en laboratoire ou sur site) des conditions redox et des concentrations en intermédiaires métaboliques permet cependant de préciser les schémas réactionnels en jeu (voir l'expertise des données, étape 2 § 5.4).

3.7.6.1 Essais en colonne de laboratoire

Les essais en microcosmes n'ont pas été retenus, les conditions expérimentales (réacteur fermé) étant jugées trop éloignées des conditions de site. Les essais proposés sont des essais en colonne.

Ce type d'essai comprend le suivi au cours du temps des concentrations en organo-chlorés dans l'eau (eau synthétique ou eau du site) en sortie de la colonne continuellement alimentée en eau avec des concentrations constantes (organo-chlorés, substrats, ions ...). La colonne contient le milieu poreux, les bactéries et l'eau du site. Une attention particulière doit être portée aux conditions d'échantillonnage des sols et de conservation jusqu'au laboratoire (conditions redox, pertes par volatilisation, ...).

Un ou plusieurs traçages préliminaires aux essais de biodégradation doivent être conduits pour estimer la vitesse interstitielle, la dispersion hydrodynamique et éventuellement l'adsorption des composés dissous sur milieu poreux.

Si les mécanismes non destructifs sont négligeables (par des conditions de l'essai permettant de ne retenir que la convection et la dégradation), le taux de dégradation peut être estimé au moyen de l'équation suivante :

$$R_i^{moyen}(t) = - \frac{C_i^{sortie}(t) - C_i^{entrée}(t)}{L/U} = - \frac{C_i^{sortie}(t) - C_i^0}{L/U} \quad (49)$$

R_i^{moyen} : taux intrinsèque moyen, sur la longueur de la colonne, de dégradation du composé i à l'instant t [$ML^{-3}T^{-1}$]

C_i : concentration du composé i dégradé à chaque extrémité de la colonne à l'instant t (la concentration du composé est maintenue constante à l'entrée donc $C_i^{entrée}(t) = C_i^0$) [ML^{-3}]

L : la longueur de la colonne [L]

U : la vitesse interstitielle d'écoulement dans la colonne (supposée homogène dans l'espace 1D) [LT^{-1}]

Ensuite, selon l'allure de la courbe taux de dégradation / concentration en fonction du temps, la loi cinétique peut être déterminée et les paramètres associés estimés. Pour réduire les incertitudes dans

l'interprétation (taux moyen sur la longueur de la colonne / concentration en sortie de colonne), la longueur de la colonne sera faible.

Si certains mécanismes non destructifs ne sont pas négligeables mais connus (ou « paramétrables » en 1D), l'estimation du taux de dégradation peut-être réalisée au moyen d'outils analytiques ou de modélisation couplant la dégradation, le transport et ces autres mécanismes suite au calage des concentrations modélisées avec celles mesurées dans la colonne. A titre d'exemple, le logiciel BIOCHLOR (solution analytique [77]) permet de modéliser le transport dispersif de composés dissous avec l'adsorption et la dégradation (abiotique, anaérobie et aérobie) suivant des cinétiques du 1^{er} ordre.

3.7.6.2 Estimation à l'aide des données du site

L'estimation des taux de dégradation sur site repose sur l'interprétation des différences de concentrations en organo-chlorés mesurées, à un instant t donné (au moment du prélèvement), au droit de piézomètres situés sur une même ligne de courant, ou sur plusieurs sections perpendiculaires à l'écoulement.

Cependant, l'identification du type de cinétique de dégradation et l'estimation des paramètres associés se heurte à la difficulté de distinguer la dégradation des autres mécanismes contribuant à la différence de concentrations observée (dispersion, volatilisation, interactions ZS/ZNS, ...). Certaines de ces difficultés sont similaires à celles décrites précédemment dans les essais en colonne. Cette méthode a, de fait, l'avantage d'être représentative des conditions in situ.

Correction des concentrations mesurées sur site pour la biodégradation

Formellement, sur site, pour quantifier les taux de dégradation, il convient d'abord de quantifier tous les autres mécanismes d'Atténuation Naturelle (dispersion, volatilisation, dissolution, adsorption, « dilution ») pour estimer ensuite par différence des concentrations corrigées en organo-chlorés, c'est à dire des concentrations amoindries des contributions des mécanismes non destructifs dans l'AN avec la définition donnée § 6.3.3.

Cette notion de « **concentration corrigée pour la biodégradation** » impose de pouvoir découpler les mécanismes de transport et de dégradation lors de la résolution des équations de conservation de la masse (en négligeant les termes de transferts interphases). Cela est mathématiquement valable pour des cinétiques linéaires (ordre 0 ou 1) et pour des composés parents. L'application de la méthode présentée ci-après est donc une approximation pour le cas de cinétiques de Monod / Michaelis-Menten ou pour le cas de réactions de dégradation séquentielle.

Ensuite, l'estimation des taux de dégradation peut être réalisée à partir des cartographies des panaches en concentrations corrigées, $C^{corrigée}$, en différents composés à un instant t donné (au moment du prélèvement) ou au moyen des courbes $C^{corrigée} = f(x)$ à t donné, où x est la distance à la source dans le tube de courant central schématisant le site en 1D.

Formellement, elle peut aussi être réalisée à partir de courbes $C^{corrigée} = f(t)$ en un point donné, d'abscisse x dans le modèle conceptuel 1D du site, où t est le temps passé depuis la mise en place de la zone source. Comme il est souvent difficile de connaître la date de mise en place de la zone source (et qu'il se peut qu'il y ait eu plusieurs déversements entre $t = 0$ et t), ces courbes peuvent être délicates à interpréter.

Une fois les concentrations corrigées estimées, le taux de dégradation, R , entre 2 abscisses le long de l'écoulement est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R_i \left(\frac{x_1 + x_2}{2} \right) = - \frac{C_i^{corrigée}(x_2) - C_i^{corrigée}(x_1)}{(x_2 - x_1) U}, \text{ à un instant } t \text{ donné} \quad (50)$$

R_i	taux moyen de dégradation du composé i à un instant t donné (date de prélèvement) [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_i^{corrigée}$	concentration corrigée du composé i dégradé à chaque abscisse à l'instant t [ML ⁻³]
L	longueur de la colonne [L]
U	vitesse interstitielle d'écoulement dans l'aquifère (supposée homogène entre les abscisses x_1 et x_2) [LT ⁻¹]
x_1, x_2	abscisses des points de mesure situés le long de l'écoulement avec $x_2 > x_1$ [L]

Si le nombre de piézomètres présents dans chaque zone redox du site est suffisant pour construire pour chaque zone redox une courbe $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$, la loi cinétique pour chaque zone peut être déterminée (constante, linéaire, hyperbolique ou hyperbolique avec compétition, cf. § 3.5.5) et les jeux de paramètres associés à chacune de ces cinétiques peuvent être estimés. Un nombre important de piézomètres dans chaque zone redox avec une courte distance inter-piézomètres permet de réduire les incertitudes dans l'interprétation des taux de dégradation.

L'estimation des concentrations corrigées nécessite le prétraitement des concentrations mesurées sur site.

La méthode préconisée dans le cadre de ce guide correspond à l'étape 3 - évaluation quantitative des mécanismes par une approche de type bilan de masse dans le panache de composés dissous présentée au chapitre 6.3. Cette méthode permet d'estimer la contribution de chacun des mécanismes dans l'Atténuation Naturelle ainsi que les taux intrinsèques de dégradation. Les concentrations mesurées sont alors corrigées sur la base de ces taux intrinsèques (taux qui renseignent sur la diminution des concentrations par dégradation par opposition au taux apparent qui prend en compte la production d'un composé fils lors de la dégradation séquentielle du composé parent) ce qui permettra en outre de dériver des constantes de dégradation selon la cinétique retenue (ordre 0, 1 ou Monod).

Sans ce prétraitement, le taux de dégradation calculé à partir des concentrations brutes (mesurées) correspondrait à un taux d'atténuation global des concentrations intégrant donc l'ensemble des mécanismes d'Atténuation Naturelle (dégradation, mais aussi dispersion, volatilisation, adsorption, « dilution »). La dissolution n'est pas prise en compte si l'estimation est réalisée sur une durée pendant laquelle la concentration issue de la zone source ne varie pas sensiblement, c'est-à-dire une période courte vis à vis du processus de dissolution.

Dans les différents documents traitant de l'estimation des concentrations corrigées (protocole de l'USEPA notamment), **plusieurs autres méthodes** sont décrites. Elles sont brièvement présentées ici à titre indicatif et **ne sont pas retenues dans le cadre de ce guide**.

Estimation à l'aide d'un traceur conservatif des organo-chlorés

Cette méthode vise à estimer à l'aide d'un traceur conservatif des organo-chlorés le facteur global de « dilution » (défini par le ratio $C^{corrigée}/C$ de ce marqueur), ce facteur rendant compte de tous les mécanismes non destructifs d'AN. La concentration corrigée en organo-chlorés, $C^{corrigée}$, est donc définie par l'équation suivante :

$$C_i^{corrigée}(x) = C_i(x) \cdot \frac{C_{marqueur}(x_0)}{C_{marqueur}(x)} \quad (51)$$

$C_i(x)$	concentration (mesurée ou corrigée) du composé organo-chloré i à l'abscisse x [L] le long de l'écoulement monodimensionnel [ML ⁻³]
x_0	abscisse du point de mesure amont pour laquelle $C_{marqueur}^{corrigée}(x_0) = C_{marqueur}(x_0)$ [L]

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont proposées dans la littérature, avec notamment l'utilisation de traceurs différents. L'une des méthodes les plus couramment utilisées est basée sur la conservation des chlorures dans la nappe, (protocole USEPA [97]), qui postule que, outre la biodégradation, la dispersion hydrodynamique et certains effets de « dilution » (ceux ne mettant pas en œuvre les transferts de masse ZS/ZNS) sont les seuls processus participant à l'Atténuation Naturelle (cf. paragraphe ci-après).

Cette méthode est conceptuellement intéressante mais rarement adaptée car le bruit de fond naturel en chlore libre à l'amont de la zone source est souvent élevé et certains mécanismes (comme la volatilisation par exemple) sont potentiellement non négligeables dans l'AN.

Prise en compte d'un ou de deux mécanismes couplés au transport, autre que la dégradation, par des formules analytiques

Différentes formules analytiques sont proposées selon les cas :

- ◆ pour l'adsorption, la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ est tracée en remplaçant dans l'équation (50) la vitesse interstitielle de la nappe U par U/R où R est le facteur de retard dû à l'adsorption [cf. § 3.7.5] ;
- ◆ la formule analytique de Buscheck et Alcantar [18] pour un écoulement monodimensionnel, prenant en compte exclusivement les mécanismes de dispersion hydrodynamique et d'adsorption, définit une constante de dégradation du 1^{er} ordre, λ , avec :

$$\lambda = \frac{U/R}{4\alpha_L} \left(\left[1 + 2\alpha_L \left(\frac{k}{U} \right) \right]^2 - 1 \right) \quad (52)$$

U vitesse interstitielle de la nappe [LT⁻¹]

R facteur de retard de l'adsorption [-]

α_L dispersivité longitudinale [L]

k/U pente de la droite de régression de la courbe $C = f(x)$ en échelle semi-logarithmique [L⁻¹], où C [ML⁻³] est la concentration mesurée et x [L] la distance le long de l'écoulement

Compte tenu de la relative stabilité des panaches dans la plupart des études de sites pollués, la correction pour l'adsorption n'a que peu d'intérêt pratique et elle peut même induire de fortes corrections (sur- ou sous-estimation) sur le taux de dégradation selon la valeur de R retenue (gamme de variation possible de K_d présentée au § 3.7.5).

Correction des concentrations mesurées sur site par la méthode basée sur la conservation des chlorures (protocole de l'USEPA [97])

Cette méthode permet d'estimer la correction à appliquer aux concentrations mesurées sur site pour les seuls mécanismes (outre la biodégradation) de dispersion hydrodynamique et certains effets de « dilution » (ceux ne mettant pas en œuvre les transferts de masse ZS/ZNS), à travers un taux de dilution d'un **traceur conservatif ou pseudo-conservatif**.

Cette méthode très simple consiste à mesurer sur site les concentrations des traceurs et des organo-chlorés sur plusieurs piézomètres le long d'une même ligne d'écoulement et d'estimer le taux de dilution à appliquer pour en déduire les concentrations corrigées en organo-chlorés au droit de chaque piézomètre au moyen de l'équation (51).

Cette méthode repose sur l'hypothèse suivante : sans autre mécanisme d'atténuation que celui de la biodégradation, **la somme des « chlorures « potentiels » d'origine organique » et des « chlorures ioniques ou libres » doit être constante dans le panache**.

D'après le protocole de l'USEPA [97], cette méthode n'a d'intérêt que si le « bruit de fond naturel » en chlorures à l'amont de la source ne dépasse pas 10 % de la somme (molaire) des concentrations en organo-chlorés et en chlorures dans la zone source.

A l'aide du Tableau 6, la concentration en **chlorures « potentiels » d'origine organique**, c'est à dire la somme des molécules de chlore libérées lors de la dégradation complète des organo-chlorés, est définie par :

$$C_{\text{Chlore_Organique_Potentiel}} = 0,86 \cdot C_{\text{PCE}} + 0,81 \cdot C_{\text{TCE}} + 0,73 \cdot \sum_{\text{isomères}} C_{\text{DCE}} + 0,57 \cdot C_{\text{CV}} \quad (53)$$

C_i concentration massique du composé i dissous dans la nappe [ML^{-3}]

Si le terme ($C_{\text{Chlore_Organique_Potentiel}} + C_{\text{Cl}^-}$) n'est pas conservé le long de l'écoulement, la concentration des organo-chlorés doit être corrigée de la dilution du traceur conservatif selon l'équation (51).

Composés	Masse molaire [g/mol]	Nombre d'atome de chlore	Fraction molaire en atome de chlore
PCE	165,83	4	0,86
TCE	131,39	3	0,81
DCE isomères	96,95	2	0,73
CV	62,51	1	0,57

TABLEAU 6 - FRACTION MOLAIRE EN ATOME DE CHLORE DANS LES CHLOROÉTHÈNES

3.7.6.3 Interprétation des courbes $R_i(x_{\text{moyen}}) = f[C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}})]$ pour l'estimation des paramètres cinétiques de dégradation

Sur site, à partir des cartographies (à un instant t donné) des concentrations corrigées en organo-chlorés (correction réalisée préférentiellement avec la méthode retenue pour ce guide et décrite au § 6.3.3), les courbes $R_i(x_{\text{moyen}}) = f[C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}})]$ sont tracées.

Les méthodes d'interprétation proposées ci-après peuvent également être appliquées pour l'estimation des paramètres cinétiques de dégradation issus des courbes $R_i^{\text{moyen}} = f[C_i^{\text{sortie}}]$ obtenues lors d'essais en laboratoire en régime permanent en faisant varier C_0 (équation (49)).

Sur un site industriel, sauf à disposer d'un site très bien instrumenté, il est rare de disposer de beaucoup mieux que **deux piézomètres satisfaisant simultanément les deux conditions suivantes : être situés dans le même tube de courant et dans une même zone redox**. Lorsque tel est le cas (point amont et point aval), le taux de dégradation moyen entre ces deux points de mesure, $R_i(x_{\text{moyen}})$, peut être calculé selon l'équation (50) sur la base de concentrations corrigées au droit des points amont et aval, un couple $[C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}}); R_i(x_{\text{moyen}})]$ est alors connu. Cependant un ou même deux couple(s) de valeurs ne suffisent pas à tracer avec suffisamment de précision la courbe $R = f(C^{\text{corrigée}})$ pour identifier le type de cinétique de dégradation en jeu : cinétique du 1^{er} ordre, de Monod avec ou sans compétition (la cinétique d'ordre 0 est rarement réaliste pour simuler les réactions de dégradation sur un site industriel). Au moins trois couples de valeurs sont donc nécessaires.

En fonction du nombre et de la qualité des données et du schéma de dégradation recherché (1^{er} ordre, Monod/Michaelis-Menten avec ou sans compétition), la détermination des paramètres cinétiques de dégradation sera menée avec la première, la seconde ou les trois hypothèses présentées ci-après. Les hypothèses 2 et 3 sont issues des travaux de Nex [79].

1. Hypothèse d'une cinétique du 1^{er} ordre

L'équation 30 permet de calculer la constante moyenne du 1^{er} ordre, λ , entre 2 piézomètres (amont-aval) avec la formule suivante :

$$\lambda_i = \ln \left(\frac{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{amont}})}{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{aval}})} \right) \Bigg/ \left(\frac{x_{\text{amont}} - x_{\text{aval}}}{U} \right) \quad (54)$$

$C_i^{\text{corrigée}}$ (x) concentration corrigée du composé i dégradé à l'abscisse x [ML⁻³]
 x abscisse de l'ouvrage sur l'axe d'écoulement (amont et aval) [L]
 U vitesse interstitielle d'écoulement dans l'aquifère supposée homogène entre les points amont et aval [LT⁻¹]

Cette expression correspond en fait à l'intégration de l'équation (50) appliquée à une cinétique du 1^{er} ordre. Elle est valable pour des points amont et aval relativement proches.

Notons que pour une cinétique du premier ordre, la concentration suit une loi exponentielle du type $C(x) = C_0 \cdot \exp(-\lambda/U \cdot x)$. La concentration en $x_{\text{moyen}} = (x_{\text{amont}} + x_{\text{aval}})/2$ correspond ainsi à la moyenne géométrique des concentrations en x_{amont} et x_{aval} , ce qui permet de calculer λ à partir de l'équation (50), sans hypothèse sur la distance inter-ouvrage, avec :

$$\lambda_i = \left(\frac{1}{\sqrt{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{aval}})}} - \frac{1}{\sqrt{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{amont}})}} \right) \Bigg/ \left(\frac{x_{\text{amont}} - x_{\text{aval}}}{U} \right) \quad (55)$$

Ces deux expressions n'ont cependant pas de solution lorsque la concentration à l'aval est nulle (ou inférieure à la limite de quantification). Pour éviter ce problème, la concentration en x_{moyen} pourra être approchée par la moyenne arithmétique des concentrations en x_{amont} et x_{aval} , ce qui permet de calculer λ à partir de l'équation 50 avec :

$$\lambda_i = \left(\frac{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{amont}}) - C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{aval}})}{C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{amont}}) + C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{aval}})} \right) \Bigg/ \left(\frac{x_{\text{amont}} - x_{\text{aval}}}{2U} \right) \quad (56)$$

De plus, lorsqu'au moins 3 piézomètres sont situés sur le même axe d'écoulement et dans la même zone redox, ces expressions donnent le plus souvent au moins 2 valeurs différentes de λ . Il sera alors préférable d'utiliser une estimation graphique par régression linéaire de la courbe $R_i(x_{\text{moyen}}) = f[C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}})]$ sur laquelle λ est la pente de régression linéaire, où $R_i(x_{\text{moyen}})$ est calculée avec l'équation (50) et $C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}})$ est a priori la moyenne arithmétique des concentrations amont et aval.

La constante du 1^{er} ordre permet de fixer les ordres de grandeur pour l'étape suivante. Si suffisamment de points sont représentés sur la courbe $R_i(x_{\text{moyen}}) = f[C_i^{\text{corrigée}}(x_{\text{moyen}})]$ et que celle-ci suit une loi linéaire, l'estimation pourra s'arrêter à cette étape, sinon (ou lorsque le nombre de points est trop limité pour conclure), il conviendra de tester la cinétique de Michaelis-Menten qui peut s'avérer plus adaptée.

2. Hypothèse d'une cinétique de Michaelis-Menten sans compétition

L'équation (38) peut être réécrite sous la forme suivante (linéarisation de Eadie-Hofstee [30]) :

$$R_i = -K_{m,i} \frac{R_i}{C_i^{\text{corrigée}}} + V_{\text{max},i} \quad (57)$$

R_i taux intrinsèque de biodégradation du composé i [ML⁻³T⁻¹]
 $V_{\text{max},i}$ vitesse maximale de biodégradation du composé i [ML⁻³T⁻¹]
 $C_i^{\text{corrigée}}$ concentration corrigée du composé i dégradé [ML⁻³]
 $K_{m,i}$ constante de demi-saturation du composé i [ML⁻³]

Comme pour la première hypothèse, lorsqu'au moins 3 piézomètres sont disponibles, il est préférable de réaliser une estimation graphique par régression linéaire de la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[R_i(x_{moyen})/C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$, appelé diagramme de Eadie-Hofstee, où $R_i(x_{moyen})$ est calculée avec l'équation (50), pour laquelle $K_{m,i}$ est la pente de régression linéaire et $V_{max,i}$ est l'ordonnée à l'origine.

Lorsque la régression linéaire n'est pas cohérente (valeurs négatives des constantes par exemple), il conviendra de procéder à un ajustement graphique des paramètres cinétiques sur la courbe hyperbolique $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ comme explicité dans le paragraphe suivant (cinétique de Michaelis-Menten avec compétition).

Lorsque seulement 2 piézomètres sont disponibles dans la même zone redox et sur la même ligne de courant, il est possible d'estimer les paramètres cinétiques de Michaelis-Menten ($V_{max,i}$; $K_{m,i}$) à partir du couple de valeurs ($C_i^{corrigée}(x_{moyen})$; $R_i(x_{moyen})$), avec les formules suivantes :

$$V_{max,i} \approx \left(\frac{1}{R_i(x_{moyen})} - \frac{1}{\lambda_i \cdot C_i(x_{moyen})} \right)^{-1} \quad \text{et} \quad K_{m,i} \approx \frac{V_{max,i}}{\lambda_i} \quad (58)$$

$R_i(x_{moyen})$	taux intrinsèque de biodégradation moyen du composé i entre 2 ouvrages [ML ⁻³ T ⁻¹]
$V_{max,i}$	vitesse maximale de biodégradation du composé i [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_i^{corrigée}(x_{moyen})$	concentration corrigée moyenne entre 2 piézomètres du composé i dégradé [ML ⁻³]
$K_{m,i}$	constante de demi-saturation du composé i [ML ⁻³]
λ_i	constante de réaction d'ordre 1 [T ⁻¹]
x_{moyen}	abscisse moyenne entre les ouvrages amont et aval [L], moyenne arithmétique a priori

L'approximation $\frac{V_{max,i}}{K_{m,i}} \approx \lambda_i$, où λ_i est la constante du 1^{er} ordre estimée à l'étape précédente, est valable pour des concentrations corrigées faibles devant $K_{m,i}$.

Les constantes de Monod ($V_{max,i}$; $K_{m,i}$) permettent de fixer les ordres de grandeur pour l'étape suivante. Si suffisamment de points sont représentés sur la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[V_i(x_{moyen})/C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ et que celle-ci suit une loi linéaire, l'estimation pourra s'arrêter à cette étape, sinon (ou lorsque le nombre de piézomètres est trop limité pour conclure), il conviendra de tester la cinétique de Michaelis-Menten avec compétition qui peut s'avérer plus adaptée pour tenir compte des multiples réactions auxquelles les organo-chlorés sont soumis.

3. Hypothèse d'une cinétique de Michaelis-Menten avec compétition

L'équation (43) peut être réécrite sous la forme suivante (linéarisation de Eadie-Hofstee [30]) :

$$R_i = - \left(Inh_i \cdot K_{i,m} \right) \frac{R_i}{C_i^{corrigée}} + V_{i,max} \quad (59)$$

R_i	taux intrinsèque de biodégradation du composé i [ML ⁻³ T ⁻¹]
$V_{max,i}$	vitesse maximale de biodégradation du composé i [ML ⁻³ T ⁻¹]
$C_i^{corrigée}$	concentration corrigée du composé i dégradé [ML ⁻³]
$K_{m,i}$	constante de demi-saturation du composé i [ML ⁻³]
Inh_i	facteur d'inhibition du composé i [-] qui dépend des conditions redox

Le problème que pose cette technique est que la pente de la droite de régression de la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ obtenue dépend du facteur d'inhibition Inh , donc de la concentration en accepteurs ou donneurs d'électrons selon les conditions redox du milieu (équations (44) et (45)). Sur un site où la concentration de ces composés est relativement homogène dans une même zone redox, il est possible de considérer le facteur d'inhibition comme constant.

Lorsqu'au moins 3 piézomètres sont disponibles et que les concentrations en accepteurs inorganiques ou donneurs d'électrons sont relativement constantes dans la zone redox considérée, il est préférable de réaliser une estimation graphique par régression linéaire de la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[R_i(x_{moyen})/C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$, appelé diagramme de Eadie-Hofstee, où $R_i(x_{moyen})$ est calculée avec l'équation (50), pour laquelle le produit ($Inh_i \times K_{m,i}$) est la pente de régression linéaire et $V_{max,i}$ est l'ordonnée à l'origine. Dans ces conditions, le paramètre Inh_i étant constant, les 3 paramètres de la cinétique avec compétition se réduisent à 2 constantes.

Par contre, sur un site où les concentrations en accepteurs inorganiques ou donneurs d'électrons varient fortement, il est très délicat de les considérer comme constantes et égales à une valeur moyenne. En conséquence, sur un tel site, la validité de la méthode de linéarisation n'est pas obligatoirement assurée. Dans ces conditions, il est plus évident d'utiliser l'approche par ajustement graphique des paramètres cinétiques sur la courbe hyperbolique $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$.

Chaque couple de piézomètres du site permet d'estimer un couple de valeurs ($C_i^{corrigée}(x_{moyen})$; $R_i(x_{moyen})$) où $R_i(x_{moyen})$ est calculée avec l'équation (50). La courbe expérimentale $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ est tracée à l'aide de ces couples de valeurs estimées. Sur le même

graphique, est reportée la courbe calculée et décrite par l'équation $R_i = V_{max,i} \cdot \frac{C_i^{corrigée}}{K_{m,i} + Inh_i \cdot C_i^{corrigée}}$

en faisant varier les valeurs A_i , définies dans les équations (44) et (45), afin d'identifier le couple de valeurs ($V_{max,i}$; $K_{m,i}$) permettant d'ajuster cette loi aux points de la courbe expérimentale.

Pour commencer, la première valeur de A_i à tester est celle pour des valeurs moyennes de $K_{m,accepteur_ou_donneur}$ (cf. Tableau 5) et de $C_{accepteur_ou_donneur}$ (valeur de la méthode précédente). Ensuite, les valeurs de $C_{accepteur_ou_donneur}$ varient sur la gamme des concentrations mesurées sur site. Pour chaque valeur de A_i retenue, un jeu différent de paramètres V_{max} et K_m est retenu pour ajuster les courbes calculée et expérimentale.

L'ajustement peut-être fait visuellement sur le graphique ou par des méthodes analytiques comme la méthode des moindres carrés, qui minimise l'erreur entre les données expérimentales et la courbe calculée. La sélection du meilleur jeu de paramètres peut se faire par la réalisation d'une modélisation numérique du site étudié. Seront alors retenus les paramètres permettant de représenter au mieux le comportement des composés modélisés sur le site considéré.

S'il n'existe que deux piézomètres dans une même zone redox, l'estimation des 3 paramètres par ajustement n'est pas réalisable et pour trois piézomètres elle ne donnera pas une solution unique. Plus le nombre de piézomètres est élevé, plus l'ajustement des courbes sera contraint et donc l'incertitude sera plus faible étant donné qu'il n'existe pas de solution unique à l'équation 59 dans le cas où les concentrations en accepteurs inorganiques ou donneurs d'électrons varient fortement.

Quelque soit la méthode d'estimation des paramètres cinétiques, ils ne sont pas directement « mesurables » sur site. L'acquisition de ces paramètres est donc possible par interprétation des concentrations mesurées (analyses de l'eau de nappe ou de l'air de la ZNS) des différents paramètres retenus pour l'évaluation qualitative de la biodégradation – étape 2 de la méthode § 5.2 et 5.3.

Il est fortement recommandé d'utiliser les méthodes d'estimation des paramètres à partir de données du site étudié pour représenter au mieux la réalité des phénomènes de dégradation sur le site concerné.

Notons ici que dans le cas de cinétiques non linéaires (avec ou sans compétition) ou d'une dégradation séquentielle (notamment lorsque le composé fils passe par un maximum entre les deux sections amont et aval), l'intégration des équations de conservation de la masse (équation 1) pour le composé parent et le composé fils (en négligeant les termes diffusifs, les termes d'échanges interphase et en supposant le panache stationnaire) implique des formalismes mathématiques plus rigoureux (et parfois plus complexes) pour l'estimation des constantes cinétiques (même pour un cas simple d'une réaction séquentielle avec des constantes du 1^{er} ordre) et peuvent mener à différentes approches.

Les formulations adoptées dans le cadre de ce guide (ici et au paragraphe 6.3.3.7) sont des expressions simplifiées (ou linéarisées). Cette proposition permet néanmoins de réaliser une interprétation analytique des données mesurées et une analyse rapide de la gamme de variation des différents paramètres. Elle nécessiterait cependant une mise en œuvre sur un nombre conséquent de sites pour en valider la robustesse.

Lorsque ces approximations ne sont pas valables, la dernière approche à appliquer consiste en un « calage » d'un modèle numérique d'écoulement réactif (avec ou sans échange de masse entre phases) par comparaison aux panaches de concentrations mesurées pour en déduire les paramètres cinétiques. Pour une estimation fiable, cette méthode nécessite cependant un nombre important de données dans l'espace (superficie du panache) et dans le temps (plusieurs campagnes de mesure).

Illustration de la méthodologie proposée sur un cas d'application

Le site A du programme MACAOH présente une zone source de pollution constituée de PCE et de TCE (phase organique) présente principalement en zone saturée et générant un panache de composés dissous. Sur ce site un mécanisme de biodégradation est actif, attesté par la présence de métabolites tels que le cis-DCE, le chlorure de vinyle, et également l'éthène et l'éthane. Le panache de pollution est le siège d'un mécanisme de déchloration réductrice, sous conditions méthanogènes, depuis la zone source, $x = 0$ m, jusqu'à $x \# 120$ m.

Détermination des couples ($C^{corrigée}$; $R_{intrinsèque}$)

Conformément à la méthodologie basée sur les bilans de masse en 2D décrite au chapitre 6.3.2, l'évaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle sur le site A a été réalisée entre deux couples de sections de nappe qui se trouvent dans la même zone redox :

- ◆ bilan de masse entre la section S1, située à $x = 8$ m en aval de la zone source, et la section S11 située à $x \# 54$ m,
- ◆ bilan de masse entre la section S11, située à $x \# 54$ m, et la section S2 située à $x \# 120$ m.

Dans le chapitre 6, l'évaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle est réalisée entre les sections S1 et S2, soit sur toute la zone anaérobie. Le cas présenté ici est donc une discrétisation du bilan de masse dans la direction longitudinale du panache. Les concentrations mesurées sont les moyennes calculées dans le tube de courant central.

Cette méthodologie appliquée aux deux couples de sections (S1-S11 et S11-S2) et aux seuls PCE et TCE (simplification pour illustrer la méthode) permet de déterminer, pour deux situations (une même valeur du taux de biodégradation sur les trois volumes de contrôle ou des taux nuls à l'extérieur du volume central, cf. § 6.3.2), la contribution de chaque mécanisme dans l'évolution des concentrations entre deux sections ainsi que le taux de biodégradation moyen entre deux sections. Sans entrer dans le détail, et de façon analogue à l'exemple illustré au chapitre 6.3.4, entre les deux couples de section, la « dilution » est le mécanisme d'atténuation prépondérant pour le PCE et le TCE dans l'hypothèse n°1 alors que la biodégradation devient prépondérante dans l'hypothèse n°2. A partir de ces informations, les concentrations corrigées sont calculées et présentées au Tableau 7.

Estimation des constantes de Michaelis-Menten (V_{max} ; K_m)

A partir du Tableau 7, les constantes de la cinétique de Michaelis-Menten (V_{max} ; K_m) sont estimées à l'aide de régressions linéaires des courbes $R_{intrinsèque} = f(R_{intrinsèque} / C^{corrigée}_{moyen})$ pour le PCE et le TCE et pour chaque hypothèse.

Ces régressions, illustrées Figure 33, permettent de déterminer une gamme de valeurs :

- ◆ pour le PCE, $V_{max} = 2,5$ à $3,9$ $\mu\text{g/l/j}$ et $K_m = 340$ à 110 $\mu\text{g/l}$ pour les situations n°1 et n°2 concernant les taux de biodégradation (cf. § 6.3.2),
- ◆ pour le TCE, $V_{max} = 5,2$ à 12 $\mu\text{g/l/j}$ et $K_m = 980$ à 600 $\mu\text{g/l}$ pour les situations n°1 et n°2 concernant les taux de biodégradation (cf. § 6.3.2)

	Situation n°1 - une même valeur du taux de biodégradation sur les trois volumes de contrôle		Situation n°2 - taux de biodégradation nuls à l'extérieur du volume central	
De x=8m à x=54m (Δt # 37 jours)	PCE	TCE	PCE	TCE
C_{amont} (μg/l, mesurée)	108	1014	108	1014
C_{aval} (μg/l, mesurée)	45	750	45	750
$R_{\text{intrinsèque}}$ (μg/l/j, calculé)	0,56	2,6	1,6	7,4
$C_{\text{amont}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, calculée)	108	1030	108	1061
$C_{\text{aval}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, calculée)	87	935	49	788
$C_{\text{moyen}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, moyenne arithmétique)	98	983	78	924
De x=54m à x=120m (Δt # 53 jours)	PCE	TCE	PCE	TCE
C_{amont} (μg/l, mesurée)	45	750	45	750
C_{aval} (μg/l, mesurée)	4	404	4	404
$R_{\text{intrinsèque}}$ (μg/l/j, calculé)	0,26	2,2	0,73	6,2
$C_{\text{amont}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, calculée)	45	761	45	781
$C_{\text{aval}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, calculée)	31	647	6,5	453
$C_{\text{moyen}}^{\text{corrigée}}$ (μg/l, moyenne arithmétique)	38	704	26	617

TABLEAU 7 – DONNÉES ISSUES DU BILAN DE MASSE ENTRE LES SECTIONS X=8M À X=54M ET X=54M À X=120M POUR L'ESTIMATION DES CONSTANTES DE LA CINÉTIQUE DE MICHAELIS-MENTEN (SITE A, MACAOH)

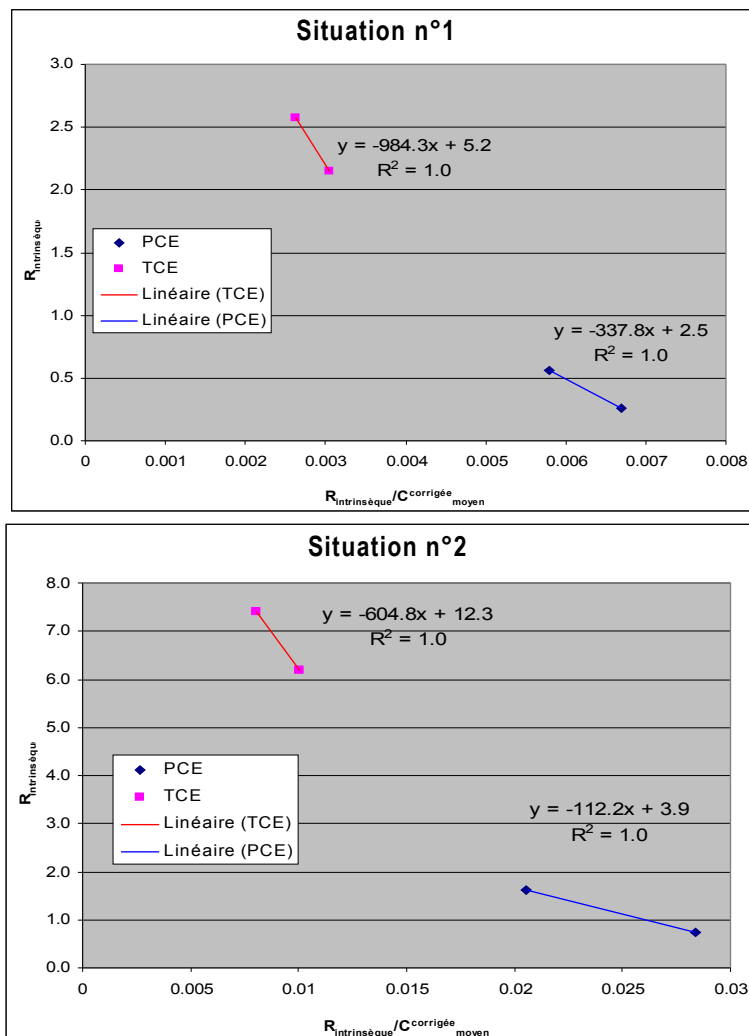


FIGURE 33 – ILLUSTRATION DE LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE LA CINÉTIQUE DE MICHAELIS-MENTEN PAR RÉGRESSION LINÉAIRE DE LA COURBE $R_{\text{INTRINSÈQUE}} = F(R_{\text{INTRINSÈQUE}} / C_{\text{CORRIGÉE MOYEN}})$ POUR LE PCE ET LE TCE ET POUR LES SITUATIONS N°1 ET N°2 DES BILANS DE MASSE (SITE A, MACAOH)

3.7.7 « Dilution »

Les mécanismes à l'origine de la « dilution » éventuelle des concentrations (injections, pompages, recharge par la pluie, ...) nécessitent l'**acquisition de données documentaires et/ou de mesures sur site**, par exemple :

- ◆ les caractéristiques des puits de pompage et d'injection,
- ◆ la pluie utile, estimée à partir de chroniques piézométriques ou de données documentaires : pluie brute, ETP (évapotranspiration potentielle) et RFU (réserve facilement utilisable) ;
- ◆ les chroniques piézométriques interprétées sous forme de cartographies piézométriques pour estimer les modifications temporelles des directions d'écoulement des eaux souterraines;
- ◆ les chroniques de niveau d'eau dans les cours d'eau situés aux environs du panache ;
- ◆ la drainance entre deux aquifères.

4 ÉTAPE 1 : ANALYSE PRÉLIMINAIRE DES DONNÉES

Cette première étape a pour objectifs de préciser la géométrie de la pollution (zone sources et panache(s)) et les indices d'atténuation de celle-ci.

Elle comprend une synthèse des données disponibles, la réalisation de documents graphiques concernant l'évolution dans le temps des polluants (composés primaires en particulier) et l'élaboration d'un premier schéma conceptuel. Les documents graphiques viseront en particulier à mettre en évidence une réduction éventuelle des concentrations en polluants dans les panaches, qui représente un indice majeur pour montrer l'efficacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle.

4.1 Synthèse des données disponibles

La synthèse des données concerne :

- ◆ la nature et l'historique de la pollution, son extension spatiale et son évolution,
- ◆ le contexte géologique, hydrogéologique et hydrographique du site,
- ◆ l'identification des cibles,
- ◆ le contexte administratif et réglementaire du site.

Nature et historique de la pollution, extension spatiale et évolution

L'analyse portera notamment sur les aspects suivants :

- ◆ l'historique des exploitations sur le site et la circulation des produits chimiques, la nature et les volumes utilisés, la localisation des zones de stockage, les habitudes de travail sur site, les déversements chroniques ou accidentels et/ou autres incidents (incendies, inondations, en croisant différentes sources d'information),
- ◆ les données disponibles sur la pollution dans le milieu souterrain : suivis réglementaires, études de diagnostic, ...
- ◆ les procédures de prélèvement des échantillons de sols, d'eau et de gaz (pertes possibles par volatilisation ou biodégradation, ...),
- ◆ les procédures de transport et d'analyses en laboratoire. Au vu des techniques analytiques et des procédures d'Assurance Qualité mises en œuvre par les laboratoires d'analyses, les biais analytiques entre laboratoires sont considérés actuellement comme négligeables pour les concentrations en organo-chlorés aliphatiques dans l'eau (tests menés dans le cadre de MACAOH), mais des différences significatives ont pu être observées par le passé. Par ailleurs, certains composés tels que le chlorure de vinyle ne sont analysés en routine que récemment. Enfin, les limites de quantification ne sont pas toujours homogènes entre les laboratoires.

Contexte géologique, hydrogéologique et hydrographique du site

L'analyse portera notamment sur les aspects suivants :

- ◆ le contexte géographique du site et de ses environs (topographie, type d'activités,...),
- ◆ le contexte géologique (lithologie, épaisseur, ...),
- ◆ le contexte hydrogéologique (perméabilité horizontale et verticale, porosité, dispersivité, hétérogénéités, localisation du substratum de l'aquifère),
- ◆ le contexte hydrographique (tracé des cours d'eau, chroniques de niveau d'eau, qualité de l'interface avec la nappe),
- ◆ les coupes techniques des piézomètres : profondeur des ouvrages et niveaux crépinés.

Identification des cibles

L'analyse portera notamment sur les aspects suivants :

- ◆ la localisation des forages AEP, industriels et agricoles, avec leurs débits de pompage et leurs critères de qualité d'eau,
- ◆ la localisation des puits privés et les critères de qualité associés,
- ◆ les critères de qualité des cours d'eau,
- ◆ les cibles concernées par les transferts gazeux (bâtiments, ...).

Contexte administratif et réglementaire du site

Il comprend les usages actuels et futurs du site et de son environnement proche ainsi que les contraintes règlementaires vis-à-vis de la pollution.

4.2 Evolution dans le temps des concentrations en polluants

La réduction dans le temps des concentrations en polluants dans le panache dissous est « idéalement » présentée sous forme de **cartographies 2D ou 3D**, avec un classement de la dynamique des panaches en quatre phases (Figure 34) :

- ◆ **phase 1 - panache en expansion** : la taille du panache augmente et les concentrations également, sans impliquer d'écoulement de la phase organique (la zone source est déjà en place). Le flux massique issu de la zone source est supérieur aux cinétiques d'atténuation des processus dans le panache (mécanismes destructifs notamment) ;
- ◆ **phase 2 - panache stable** : le panache (taille et concentrations) n'évolue plus (ou quasiment plus), les mécanismes d'atténuation dans le panache (destructifs surtout) et la dissolution de la zone source s'équilibrent ;
- ◆ **phase 3 - panache en régression** : la taille du panache diminue et les concentrations également, les mécanismes d'atténuation dans le panache (destructifs surtout) prennent le pas sur la dissolution ;
- ◆ **phase 4 - panache en voie d'extinction** : les concentrations dans la nappe sont faibles (ou inférieures aux objectifs de dépollution), la zone source tend à s'épuiser.

Ces cartographies d'iso-concentrations seront établies en priorité pour les composés primaires, mais également pour les intermédiaires métaboliques, voire les accepteurs d'électrons ou d'autres paramètres tels que le COD. Mentionnons que dans le cas des organo-chlorés aliphatiques, les schémas réactionnels de dégradation étant essentiellement de nature séquentielle, **la diminution des composés primaires (ceux présents dans la phase organique) peut se traduire par une augmentation d'intermédiaires métaboliques.**

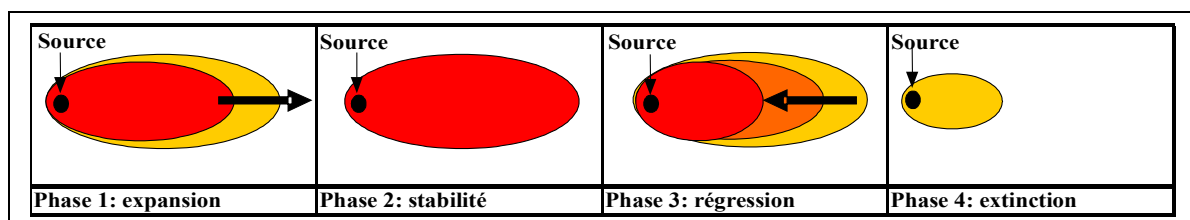


FIGURE 34 - EVOLUTION IDÉALE DES PANACHES D'ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DISSOUS DANS UNE NAPPE (ADAPTÉ DE NEWELL ET CONNOR [76])

Une réduction du panache de composés dissous dans la nappe constitue une indéniable démonstration de l'efficacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle. Mais compte tenu du nombre réduit de données généralement disponibles, cet examen de l'évolution temporelle du panache ne pourra pas être conduit systématiquement.

Parallèlement à ces cartographies, l'examen de la réduction des concentrations dans la nappe sera réalisé à l'aide de **graphiques d'évolution dans le temps** des concentrations en polluants sur quelques piézomètres (par exemple les piézomètres de suivi réglementaire qui bénéficient généralement de chroniques de mesures relativement longues). La mise en évidence, sur ces graphes, de tendances nettes à la baisse des concentrations reste cependant généralement difficile, compte tenu des durées de vie caractéristiques des panaches et des nombreux biais possibles sur les données (battement de nappe, protocole de prélèvement, ...). La Figure 35 montre par exemple une diminution des concentrations assez significative en PCE, TCE et DCE sur Pz26 et Pz34 entre 2002 et 2005 malgré des variations positives ou négatives atteignant un facteur 10 entre deux campagnes. Les courbes d'évolution du CV sont par contre plus délicates à interpréter, avec de fortes variations qui sont positives ou négatives selon les piézomètres et par ailleurs peu cohérentes avec les évolutions du DCE.

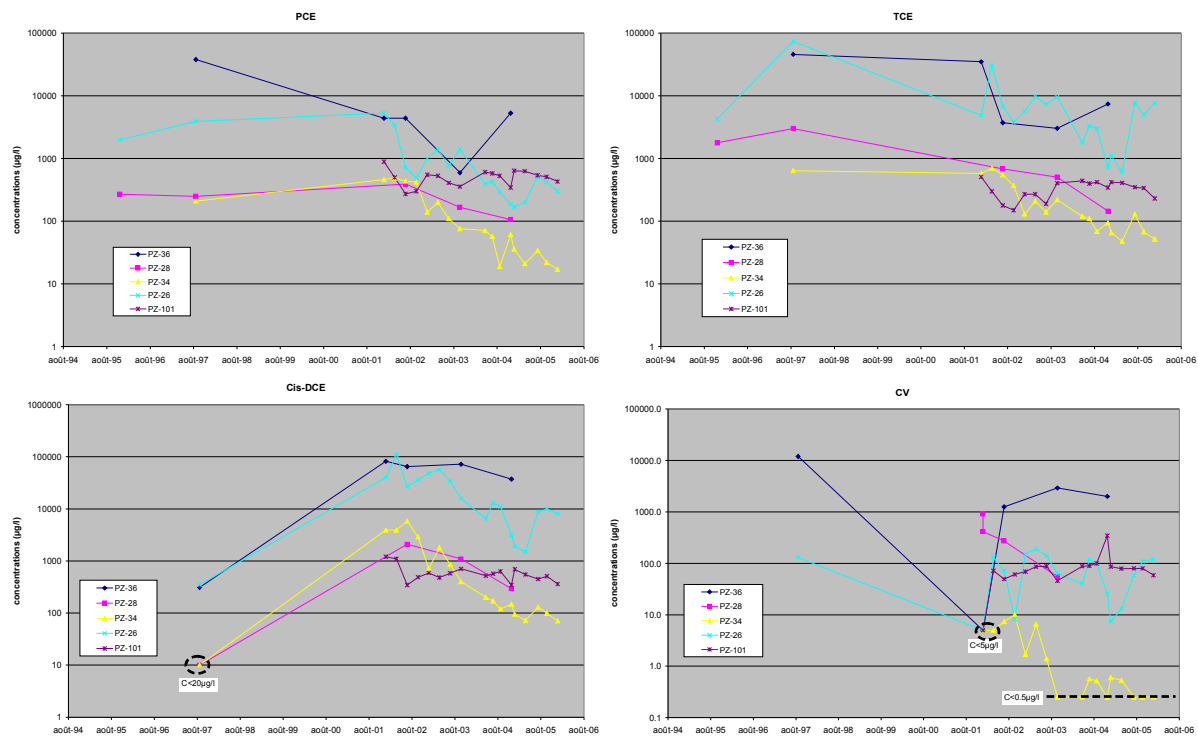


FIGURE 35 - EXEMPLE D'ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CHLOROÉTHÈNES DISSOUS SUR UN SITE INDUSTRIEL (MG/L) [SOURCE : SITE B DE MACAOH]

4.3 Schéma conceptuel initial

A partir de la synthèse des données disponibles, un premier schéma conceptuel sera établi. Il comprendra des éléments quantitatifs de description de la zone source (extension 3D, composition de la phase organique, ...) et des panaches (extension 3D, concentrations en polluants primaires et en métabolites, conditions redox, ...). Il intégrera toutes les informations disponibles (géologie, hydrogéologie, pollution, cibles, ...).

Ce schéma conceptuel aura une double finalité :

- ◆ proposer une aide à la compréhension de l'évolution de la pollution du site,
- ◆ constituer une aide à la définition du contenu technique des études complémentaires de caractérisation de la pollution à mener à partir des lacunes d'information identifiées à ce stade.

5 ETAPE 2 : EVALUATION QUALITATIVE DE LA BIODÉGRADATION

Cette seconde étape comprend la présentation de la méthodologie retenue pour l'évaluation qualitative de la dégradation biologique (identification des mécanismes biologiques en jeu), la description des paramètres à acquérir ainsi que des recommandations pour guider l'expertise des données.

5.1 Problématique d'une approche qualitative de la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques

5.1.1 La question des pondérations et des scores

Les procédures pour acquérir et interpréter les données qui rendent compte de la dégradation biologique (et seulement biologique) sont parfaitement décrites dans le protocole de l'USEPA [97]. Les mesures réalisées ont pour objectif **d'identifier quel est le processus dégradatif dominant** dans les eaux souterraines et quelles sont ses possibilités d'être efficace (les principaux composés ciblés par le protocole sont le PCE et le TCE).

Il s'agit donc bien dans un premier temps d'une approche qualitative qui **a pour objectif de produire un pré-diagnostic avec un résultat booléen** :

- ◆ les paramètres mesurés indiquent que la biodégradation des organo-chlorés est certaine, et celle-ci contribuera efficacement à l'Atténuation Naturelle des concentrations,
- ◆ les paramètres mesurés indiquent que la biodégradation des organo-chlorés est inexistante et ne peut pas contribuer efficacement à l'Atténuation Naturelle des concentrations.

Comme le mentionne le protocole de l'USEPA [97], des nuances peuvent (ou doivent) être apportées dans ce pré-diagnostic, car la biodégradation peut également être qualifiée de « probable » ou de « limitée » en fonction des mesures réalisées.

Cette évaluation qualitative de la biodégradation est considérée comme indispensable pour le groupement MACAOH, car c'est la seule approche permettant d'identifier le(s) processus de biodégradation en jeu sur un site pollué.

Par contre, l'intérêt de la prise en compte d'une méthode des scores dans le cadre de cette évaluation qualitative a été discuté. Pour le groupement MACAOH, la réalisation d'un score au moyen de pondérations pour étayer une appréciation (même qualitative) de la dégradation biologique est apparue critiquable, notamment du fait :

- ◆ que l'obtention d'un score peut apparaître réductrice, voire presque simpliste, en particulier pour conclure un travail d'investigation complet,
- ◆ de notre retour d'expérience limité sur l'application de la méthode sur des sites suffisamment instrumentés,
- ◆ que le score peut être tronqué par des mesures insuffisamment représentatives (risque important, en particulier dans le cas d'implantation non représentative des piézomètres).

A contrario, l'existence de « valeurs seuils », notion utilisée dans les méthodes de scores, constitue à notre avis une aide à la lecture des indicateurs pour tous les acteurs de la gestion des sites pollués.

5.1.2 Méthodologie retenue pour l'évaluation qualitative de la biodégradation

Dans ces conditions et pour répondre à ce besoin, la méthodologie proposée dans ce guide permet une évaluation qualitative des processus biologiques au moyen :

- ◆ d'une liste de paramètres dont la mesure est estimée indispensable, organisée en « packs analytiques » (vocable utilisé par les laboratoires) pour une traduction des besoins pour les laboratoires commerciaux,
- ◆ d'une liste de « valeurs seuils » à l'aide desquelles les prestataires seront en mesure de caractériser les processus biologiques de dégradation des organo-chlorés in situ et de prononcer un diagnostic qualitatif sans l'utilisation d'un score,
- ◆ des recommandations pratiques pour l'interprétation des données.

Cette liste de paramètres à analyser avec des valeurs seuils associées permet donc **de savoir si la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques est active**. L'ensemble des paramètres retenus doit être mesuré pour disposer d'un diagnostic qualitatif du potentiel de la dégradation biologique anaérobie (rappel important). Pour une éventuelle évaluation qualitative de la biodégradation aérobie, les paramètres mesurés seront limités aux intermédiaires métaboliques les plus moins chlorés (CV, éthène, éthane pour les chloroéthènes), à l'oxygène dissous et aux chlorures.

Mentionnons que la biodégradation n'est pas strictement synonyme de bio-atténuation (des concentrations), la dégradation séquentielle des organo-chlorés aliphatiques produisant une augmentation (au moins temporaire) des intermédiaires métaboliques et la production de composés parfois plus toxiques que les composés parents (en particulier le chlorure de vinyle).

5.2 Zone Saturée : paramètres à mesurer pour évaluer la dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter les paramètres qui vont procurer une indication qualitative pertinente quant au potentiel des micro-organismes de l'aquifère pour la biodégradation des organo-chlorés.

Les recommandations sont focalisées sur le cas des organo-chlorés aliphatiques les plus courants que sont le PCE et le TCE, pour lesquels il est admis **que seule la déchloration réductrice (anaérobie) est véritablement efficace**. Ces recommandations doivent être adaptées pour les autres familles d'organo-chlorés aliphatiques sur la base des schémas réactionnels présentés au §.3.5.2.

Les paramètres recherchés peuvent être regroupés pour satisfaire les objectifs suivants :

- ◆ caractériser les organo-chlorés aliphatiques et les produits de leur dégradation (la déchloration réductrice des chloroéthènes aboutit à la production d'intermédiaires métaboliques facilement identifiables),
- ◆ caractériser les conditions redox dominantes de la nappe (quels sont les accepteurs d'électrons dominants ou quels sont les principaux produits de réduction ?),
- ◆ caractériser les sources de carbone (quels sont les donneurs d'électrons ?),
- ◆ caractériser d'une manière générale l'aquifère (mesure systématique de tous les paramètres obtenus à l'aide des appareils électroportatifs tels que pH, potentiel d'oxydo-réduction, etc.).

Les paramètres retenus, ainsi que certains paramètres non retenus par le groupement MACAOH pour l'évaluation qualitative de la biodégradation, sont présentés et discutés ci-après.

Les procédures générales relatives à l'échantillonnage d'eau dans un piézomètre sont décrites dans différents documents de l'AFNOR (NF ISO 5667-1, NF ISO 5667-2, NF ISO 5667-3, NF ISO 5667-18, FD X 31-615). Le prélèvement d'eau dans le piézomètre se fera en sortie de pompe sauf pour les prélèvements d'eau multi-niveaux (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères »).

Concernant la réalisation des piézomètres, le lecteur pourra consulter le document AFNOR FD X 31-614.

5.2.1 Composés organo-chlorés aliphatiques, intermédiaires métaboliques et produits « finals »

Comme la **déchloration réductrice** des organo-chlorés aliphatiques initiaux (PCE et TCE dans le cas des chloroéthènes) **produit des intermédiaires métaboliques bien identifiés** (organo-chlorés dépourvus partiellement ou totalement d'atomes de chlore), **la présence de ces produits va constituer sans ambiguïté la meilleure illustration d'un processus de déchloration réductrice.**

Les paramètres suivants doivent être mesurés :

- ◆ **les organo-chlorés aliphatiques, polluants « initiaux » du site** (par exemple PCE et TCE). La dégradation du PCE ne peut être envisagée qu'en conditions strictement anaérobies. Le TCE peut être dégradé par cométabolisme en aérobiose, mais il est admis que sa biodégradation est bien plus performante en anaérobiose ;
- ◆ **les « métabolites intermédiaires organo-chlorés »,** tels que les DCE et en particulier le cis-1,2-DCE qui constitue une **véritable « signature »** de l'origine biologique de la dégradation. Ce dernier représente toujours la majeure partie des isomères de DCE (toujours plus de 95% de la somme des cis, trans et 1,1-DCE). Dans le protocole de l'USEPA [97], l'origine biologique du cis-DCE est admise quand ce dernier représente au moins 80% des isomères du DCE. Ce seuil est prudent pour tenir compte d'un déversement accidentel de DCE sur le site (les dichloroéthènes ont rarement une origine anthropique et sont le plus souvent constitués d'un mélange des différents isomères). Bien que très minoritaires, les concentrations du trans-DCE et du 1,1-DCE fournissent des renseignements précieux. Quand ils sont issus de la conversion biologique du TCE, le trans-DCE est en concentrations sensiblement supérieures à celles du 1,1-DCE. Inversement, quand le 1,1-DCE est en quantités supérieures, voire largement supérieures à celles du trans-DCE, il **provient essentiellement de la dégradation abiotique du 1,1,1-TCA**. La conversion du PCE ou du TCE dans des milieux insuffisamment réduits peut aboutir à une accumulation de cis-DCE. En conditions réduites (conditions permettant la réduction des sulfates ou la méthanogénèse), **les DCE sont convertis en CV, cancérigène de catégorie 1 (CIRC) qui a une toxicité bien supérieure à celles des composés initiaux ;**
- ◆ **l'éthène et l'éthane** sont les intermédiaires dits « inoffensifs » de la déchloration réductrice anaérobie des chloroéthènes, appelés parfois « produits finals » par abus de langage (du fait de leur innocuité). Rappelons qu'ils ne sont pas conservatifs et sont minéralisés quand les conditions du milieu sont adaptées ;
- ◆ **les chlorures sont les véritables « produits finals »** de tous les métabolismes dégradatifs des composés organo-chlorés (conditions aérobies ou anaérobies, mécanisme réductif ou oxydatif). La détermination des chlorures est donc essentielle et ces derniers peuvent être utilisés en tant que « marqueurs conservatifs » de la dégradation biologique (et abiotique) pour évaluer précisément l'impact de la biodégradation sur la réduction des concentrations. Ce paramètre est un outil précieux pour la réalisation du bilan de dégradation des composés organo-chlorés, en fioles fermées au laboratoire. Par contre, il peut être difficile, voire impossible, à exploiter sur site, notamment quand les concentrations naturelles sont particulièrement élevées ou hétérogènes. Pour la réalisation des bilans de dégradation des organo-chlorés aliphatiques au moyen des chlorures, il convient de garder à l'esprit que des composés organo-chlorés non aliphatiques peuvent être associés à la pollution (chlorobenzènes, mono, di- tri- par exemple).

5.2.2 Conditions redox de l'aquifère

La déchloration réductrice des organo-chlorés aliphatiques est très dépendante des conditions redox de l'aquifère, établies par les populations bactériennes. La détermination des accepteurs d'électrons et des produits de réduction permet l'identification des processus microbiologiques actifs in situ. Dans les milieux très réduits (cas de la méthanogénèse ou de la réduction des sulfates), la déchloration réductrice est souvent complète (conversion des organo-chlorés aliphatiques et production d'éthène et d'éthane), probablement parce que les conditions sont devenues favorables aux halorespirateurs tels que *Dehalococcoides ethenogenes*. Les paramètres qu'il convient de mesurer sont :

- ◆ l'oxygène dissous,
- ◆ les nitrates,
- ◆ le fer ferreux (Fe^{2+}) issu de la réduction du fer ferrique (Fe^{3+}),
- ◆ les sulfates,
- ◆ le méthane, issu de la réduction du dioxyde de carbone,
- ◆ des mesures globales des conditions redox.

5.2.2.1 Oxygène dissous

Thermodynamiquement le plus favorable, l'oxygène dissous est l'accepteur d'électrons prioritairement utilisé par les micro-organismes aérobies (les plus performants) pour la dégradation d'une matière organique naturelle ou anthropique. Les bactéries anaérobies sont inhibées par des concentrations en oxygène supérieures à 0,5 mg/L¹⁸ (la représentativité de la mesure en fonction du prélèvement et de la géologie du sous-sol sera discutée) et dans ces conditions la déchloration réductrice des organo-chlorés aliphatiques est totalement inefficace. Après épuisement de l'oxygène dissous disponible pour la dégradation de la matière organique (métabolisme aérobie), les microflore anaérobies vont utiliser d'autres accepteurs d'électrons pour leur respiration, et dans l'ordre indiqué dans le Tableau 2. Chaque changement dans la nature de l'accepteur final d'électrons modifie le potentiel d'oxydo-réduction et est associé à une concentration caractéristique en hydrogène.

5.2.2.2 Nitrates

Après la complète élimination de l'oxygène, les nitrates sont les accepteurs d'électrons suivants pour les réactions de biodégradation (dénitrification). Dans les conditions qui démontrent un épuisement des nitrates ($\text{NO}_3^- < 1 \text{ mg/L}$), la déchloration réductrice des seuls PCE et TCE a été observée.

5.2.2.3 Fer ferreux

Dans de nombreux cas, le fer ferrique (Fe^{3+}) est également utilisé comme accepteur d'électrons durant la biodégradation de la matière organique. Le produit de la réduction est le fer ferreux (Fe^{2+}) et ce dernier est soluble et quantifiable dans l'eau de nappe. Quand les conditions sont ferri-réductrices, la déchloration réductrice du PCE et du TCE a été observée (production de cis-DCE). Savoir s'il convenait de retenir ce paramètre dans le guide méthodologique a été examiné. Sa détermination est demandée car il contribue à enrichir une suite d'indices quand l'ensemble des autres mesures géochimiques n'est pas concordant (cf. § 5.5).

5.2.2.4 Sulfates

Quand les sulfates deviennent les accepteurs d'électrons, les conditions sont réduites et la déchloration réductrice devient très efficace. La détoxification dans la nappe peut être accomplie (conversion des chloroéthènes en éthène et éthane). Les sulfates sont très abondants dans de nombreux aquifères et constituent la principale réserve d'accepteurs d'électrons [112].

La difficulté réside dans la mise en évidence de l'utilisation des sulfates. Le protocole de l'USEPA [97] considère que les sulfates doivent être inférieurs à 20 mg/L pour ne pas entrer en compétition avec la déchloration (compétition entre halorespirateurs et sulfato-réducteurs), tout en reconnaissant qu'avec

¹⁸ Les anaérobies sont inhibés à des concentrations nettement inférieures à 0,5 mg/L, mais compte tenu des incertitudes sur la mesure, un seuil de 0,5 mg/L est retenu en pratique.

des concentrations nettement supérieures la déchloration réductrice des organo-chlorés aliphatiques peut continuer d'être efficace.

5.2.2.5 Méthane

Le méthane est un élément stable, facile à mesurer et dont la présence en quantités significatives indique des conditions très réduites, favorables à la déchloration réductrice des organo-chlorés aliphatiques. Durant la méthanogénèse, le CO_2 est utilisé en tant qu'accepteur d'électrons et il est réduit en méthane. Le méthane peut également provenir de l'acétate (bactéries acétogènes), dégradé en CO_2 et en méthane. La méthanogénèse peut être observée sans que l'épuisement des sulfates ne soit constaté.

5.2.2.6 Mesures globales des conditions redox

Si la détermination des accepteurs d'électrons et des produits de réduction permet indirectement l'identification des processus microbiologiques dominants de l'aquifère, elle est cependant délicate à préciser (nombreuses mesures nécessaires). Dans ce contexte, le besoin de mesures robustes permettant de valider une situation redox demeure. Deux paramètres globaux d'un accès très facile (critère essentiel) permettent de confirmer les conditions redox in situ de la nappe : le potentiel d'oxydo-réduction et l'alcalinité carbonate.

POR et Eh (potentiel redox)

Le POR est le potentiel d'oxydo-réduction lu avec l'électrode de l'appareil de mesure et le Eh est le potentiel d'oxydo-réduction corrigé par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Si le pH détermine l'activité des protons, le potentiel redox détermine l'activité des électrons et constitue un indicateur de la tendance du milieu à accepter ou à donner des électrons. Le potentiel redox est toujours déterminé par le rapport des substances oxydantes et réductrices (il ne permet pas la détermination d'une substance isolée). C'est un paramètre particulièrement facile à obtenir au moyen d'un appareil électroportatif. En pratique, différentes électrodes peuvent être utilisées et il convient de corriger la mesure par rapport à l'électrode d'hydrogène (électrode de référence universelle).

Cette mesure simple est particulièrement utile pour différencier simplement des conditions très réduites (potentiel d'oxydo-réduction (POR) < -100 mV, électrode Ag/AgCl) de conditions bien oxydées (valeurs positives). Les deux valeurs (valeur lue et valeur corrigée) doivent être données pour éviter les ambiguïtés.

Alcalinité carbonate

Une augmentation de l'alcalinité est également capable de traduire une production de CO_2 par le métabolisme bactérien ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ qui se dissocie en H^+ et HCO_3^- qui lui-même se dissocie en H^+ et CO_3^{2-}). Cette mesure renseigne également sur le pouvoir tampon du milieu et représente la capacité quantitative des milieux aqueux à réagir avec les ions hydrogène.

5.2.3 Sources de carbone

5.2.3.1 Caractérisation globale

Des sources de carbone (naturel ou anthropique) sont nécessaires pour que les microflores rendent la nappe anoxique (épuisement séquentiel des accepteurs d'électrons, oxygène dissous, nitrates, ...) et établissent les conditions idéales pour la déchloration réductrice des organo-chlorés aliphatiques. Le carbone global peut être traduit par le COD ou le COT. La détermination du COD (ou du COT) doit être réalisée selon la procédure dite du « carbone organique non purgeable » (NPOC est le terme anglophone communément utilisé par les laboratoires commerciaux) qui n'intègre pas (ou peu) les composés organiques volatils dans la mesure. Sans cette précaution, les organo-chlorés contribuent à la valeur mesurée.

5.2.3.2 Caractérisation détaillée

Les hydrocarbures pétroliers sont parfois associés aux pollutions par les organo-chlorés aliphatiques. Ils peuvent constituer une source de carbone particulière, notamment les BTEX et les alkyl-benzènes qui

sont les plus solubles et facilement dégradés en présence d'oxygène dissous. Ils ne sont pas ou peu pris en compte par la détermination du COD par la méthode NPOC.

5.2.4 Paramètres généraux

Les mesures du pH, de la température et de la conductivité sont d'une importance mineure, obtenues au moyen d'appareils électroportatifs qui sont utilisés également pour les mesures de l'oxygène dissous et du potentiel redox. Ces paramètres étant généralement demandés pour toute analyse de la qualité d'une eau souterraine, il ne s'agit donc pas d'une mesure spécifique aux études d'Atténuation Naturelle.

5.2.4.1 pH

La biodégradation des composés organo-chlorés aliphatiques est assurée par les bactéries qui, d'une façon générale, sont efficaces quand le pH est proche de 7. Il est rare de mesurer des pH inférieurs à 5 et supérieurs à 9 car les aquifères sont tamponnés (cf. alcalinité carbonate). Une dégradation biologique efficace des organo-chlorés aliphatiques peut aboutir à une diminution sensible du pH (production de HCl et de CO₂ par le métabolisme bactérien). Les bactéries méthanogènes sont sensibles au pH (qui doit être compris entre 6 et 8).

Volkering et Piljs [107] rappellent que le genre *Dehalococcoides* est sensible aux pH légèrement acides. Dans l'un des sites, présentant par ailleurs des conditions particulièrement favorables à la déchloration réductrice (aquifère très réduit), les auteurs expliquent les piètres performances de la déchloration réductrice par un pH à peine inférieur à 6,0.

5.2.4.2 Température

Le prélèvement des échantillons doit être effectué à température stabilisée. La plupart des micro-organismes sont actifs entre 10 et 35°C. Les bactéries méthanogènes sont certainement les plus sensibles à la température. La température d'une nappe est quasiment constante sur l'année quand sa profondeur est supérieure à 10 mètres. Une température supérieure à 20°C peut être considérée comme élevée et favorable à l'activité biologique [97]. Signalons encore que la température peut modifier la solubilité en phase aqueuse des polluants.

5.2.4.3 Conductivité

La conductivité est directement liée à la présence d'ions en solution. Elle augmente avec la concentration en sels dissous (et avec la température). Sur certains sites, elle est susceptible de traduire la production de chlorures.

Synthèse sur les paramètres à mesurer

Les paramètres retenus et considérés comme indispensables pour caractériser la dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques sont présentés sous forme synthétique dans le Tableau 8. Dans ce tableau, il est fait référence à 6 packs analytiques décrits ci-après :

1. Pack « Volatils » : détermination des composés volatils par GC/MS (organo-chlorés et hydrocarbures),
2. Pack « Anions » : détermination des anions par chromatographie ionique et conductimétrie,
3. Pack « M-E-E » : détermination du méthane, de l'éthène et de l'éthane par CPG et détection par FID (ou TCD si les concentrations sont élevées),
4. Pack « COD » : détermination du carbone organique non purgeable (NPOC),
5. Pack terrain « Electrochimie » : déterminations électrochimiques à l'aide d'appareils portatifs,
6. Pack terrain « Colorimétrie » : déterminations colorimétriques à réaliser sur site.

Paramètre	Pack analytique	Méthode	Norme	Commentaires	Aide à l'interprétation
CARACTERISATION DES CONDITIONS REDOX IN SITU					
Oxygène dissous (mg/L)	Electrochimie	Utilisation d'un oxymètre calibré selon les spécifications du constructeur. Doit être mesuré en flux continu sur site, si possible au sein d'une cellule ou, à défaut, par débordement dans une fiole	NF EN 25814	Calibration importante : 100% réalisé dans l'air saturé en humidité et 0% réalisé à l'aide d'un gel adapté. Changer la membrane (souillure) si ces valeurs ne peuvent être obtenues. Attention aux valeurs aberrantes (10 mg/L est une concentration maximale).	Ne permet pas la DCR si la concentration en oxygène dissous est supérieure à 0,5 mg/L, mais autorise l'oxydation aérobie du CV, voire du DCE. Si la concentration en oxygène est inférieure à 0,5 mg/L (voir en-dessous), les conditions sont considérées comme anaérobies et vont favoriser la DCR.
Nitrates (mg/L)	Anions	Chromatographie ionique	NF EN ISO 10304-1	Les mesures colorimétriques ne sont pas recommandées	Des concentrations supérieures à 1 mg/L indiquent que les nitrates ne sont pas épuisés (aquifère peu réduit) et ces conditions ne favorisent pas la DCR. Certains aquifères sont dépourvus de nitrates
Fe ²⁺ (mg/L)	Colorimétrie	Méthode colorimétrique à la phénanthroline -1,10 (par exemple, HACH, Ref 8146).	proche de la NF T 90-017	Réaliser si possible la mesure sur site. Filtrer si le milieu est turbide. L'indicateur (1,10 phénanthroline) réagit avec le fer ferreux présent dans l'échantillon pour former une coloration orange proportionnelle à la concentration en fer ferreux.	Le fer ferreux est issu de la réduction biologique du Fe ³⁺ (fer ferrique). Si les concentrations sont supérieures à 2 mg/L, les conditions sont favorables à la DCR. La concentration de 2 mg/L a été choisie comme limite pour une prise en compte de la turbidité.
Sulfates (mg/L)	Anions	Chromatographie ionique	NF EN ISO 10304-1	Les mesures colorimétriques ne sont pas recommandées	Ce sont certainement les accepteurs d'électrons les plus disponibles dans les eaux souterraines. Substrats de la respiration anaérobie, utilisés par les sulfato-réducteurs, réduits en sulfures qui ne sont pas stables et qui sont difficilement appréciables. La consommation des sulfates est favorable à la DCR. En excès, ils nuisent à la DCR (compétition).
Méthane (µg/L)	M-E-E	Méthode proposée par Kampbell et al. (1989)		Création d'un espace de tête et quantification. Le méthane est un élément stable.	La présence de méthane indique que la dégradation de la matière organique (naturelle ou anthropique) se poursuit via la méthanogénèse. Le méthane est le produit du métabolisme réductif du CO ₂ . Conditions favorables pour la DCR.
Alcalinité (mg/L de CaCO ₃)	Colorimétrie	Méthode colorimétrique, alcalinité à l'orange de méthyle	proche de NF EN ISO 9963-2	Il est recommandé d'effectuer l'analyse sur site	L'alcalinité résulte de l'interaction entre le CO ₂ (produit lors des processus dégradatifs biologiques) et les minéraux de l'aquifère.
POR (3) et Eh (4) (mV)	Electrochimie	Sonde électrochimique		Le potentiel Redox est en général mesuré au moyen d'une sonde Ag/AgCl (Argenthal). Les mesures sont converties pour exprimer une mesure par rapport à une électrode de référence (oxydation de l'hydrogène, potentiel Eh)	Le potentiel Redox détermine l'activité des électrons. Il peut être défini comme « la facilité » selon laquelle une substance accepte ou cède des électrons ("pression électronique")

Paramètre	Pack analytique	Méthode	Norme	Commentaires	Aide à l'interprétation
CARACTERISATION DES SOURCES DE CARBONE					
COT ou COD (mg/L)	COD	Le principe du dosage consiste en une oxydation du carbone organique en CO ₂ par combustion et une quantification par infrarouge non dispersif	NF EN 1484	Une attention particulière doit être accordée au processus analytique retenu. Il est nécessaire de réaliser une mesure NPOC, dans laquelle le Carbone Inorganique est éliminé en purgeant l'échantillon acidifié (les COV sont également en grande partie éliminés)	Source de carbone et d'énergie, l'utilisation des sources de carbone va contribuer à réduire le milieu (épuisement de l'oxygène dissous) et favoriser la DCR. Les sources de carbone peuvent être naturelles ou anthropiques.
BTEX (µg/L)	Volatils	Voir méthode pour les chloroéthènes	NF EN ISO 10301	Voir méthode pour les chloroéthènes	Les hydrocarbures pétroliers sont parfois associés aux pollutions par organo-chlorés aliphatiques. Source de carbone et d'énergie, ils favorisent la DCR
TMB et Alkylbenzènes (µg/L)	Volatils	Voir méthode pour les chloroéthènes	NF EN ISO 10301	Voir méthode pour les chloroéthènes	Les hydrocarbures pétroliers sont parfois associés aux pollutions par organo-chlorés aliphatiques. Source de carbone et d'énergie, ils favorisent la DCR
PARAMETRES GENERAUX					
pH	Electrochimie	Sonde. Privilégier une mesure en ligne (au sein d'une cellule)	NF T 90-008	Calibration conformément aux recommandations du constructeur	Le pH de l'aquifère est en général proche de 7. Le développement bactérien est possible quand 5 < pH < 9. La DCR aboutit à la production d'HCl, mais la diminution du pH est rarement mise en évidence (pouvoir tampon de la nappe)
Température (°C)	Electrochimie	Sonde. Privilégier une mesure en ligne (au sein d'une cellule)		Paramètre donné par tous les appareils électroportatifs (oxymètre, conductimètre, etc...)	Contribue à valider le prélèvement (température stabilisée). Une température élevée est favorable au métabolisme bactérien, notamment aux bactéries méthanogènes sensibles à la chaleur
Conductivité (µS/cm)	Electrochimie	Sonde. Privilégier une mesure en ligne (au sein d'une cellule)	NF EN 27888	Paramètre général de la qualité de l'eau utile pour vérifier que les échantillons prélevés sont homogènes	La conductivité est liée à la présence d'ions en solution. Elle augmente avec la température et la concentration en sels dissous.
CARACTERISATION DE LA POLLUTION (CHLOROETHENES EN PARTICULIER) ET DES PRODUITS DE DEGRADATION					
PCE (µg/L)	Volatils	GC/MS. L'extraction peut être réalisée par espace de tête statique, dynamique ou par SPME.	NF EN ISO 10301	Les organo-chlorés aliphatiques sont mesurés dans des conditions identiques à celles des autres COV (BTEX, TMB et autres alkylbenzènes) qui peuvent être présents dans l'aquifère, associés à la pollution organo-chlorée.	Polluant primaire (souvent associé au TCE dont l'usage industriel est identique)
TCE (µg/L)					Polluant primaire ou issu de la DCR du PCE
DCE (µg/L)					La prépondérance du cis-DCE constitue la signature de l'origine biologique du composé (le plus souvent supérieur à 95 % de la somme des DCE). Le trans-DCE est alors en quantité sensiblement supérieure à celle du 11-DCE.
CV (µg/L)					Intermédiaire métabolique de la DCR des chloroéthènes plus toxique que les composés d'origine (cancérogène)
Ethène, Ethane (µg/L)	M-E-E	Méthode proposée par Kampbell et al. [59]		Création d'un espace de tête et quantification.	Ce sont les intermédiaires métaboliques "inoffensifs" de la DCR. Ils démontrent parfaitement l'aboutissement de la DCR. Les concentrations en éthène sont souvent supérieures à celles de l'éthane.
Chlorures (mg/L)	Anions	Chromatographie ionique	NF EN ISO 10304-1	Les mesures colorimétriques ne sont pas recommandées	Ce sont les produits finals de toutes les formes de dégradation des organo-chlorés (aérobies, anaérobies, ...) et notamment de la DCR.

Paramètre	Pack analytique	Méthode	Norme	Commentaires	Aide à l'interprétation
CARACTERISATION DES AUTRES ORGANO-CHLORES ALIPHATIQUES					
111 TCA (µg/L)	Volatils	Voir méthode pour les chloroéthènes	NF EN ISO 10301	Voir méthode pour les chloroéthènes	Polluant primaire. Produit industriel important qui subit une dégradation abiotique en 11-DCE et en acide acétique.
DCA (µg/L)					Composé issu de la réduction du 111-TCA (DCR)
CA (µg/L)					Composé issu de la réduction des DCA (DCR)
CT (µg/L)		Voir méthode pour les chloroéthènes		Voir méthode pour les chloroéthènes	Polluant primaire
CF (µg/L)					Composé issu de la réduction du CT (DCR) ou polluant primaire
DCM (µg/L)					Composé issu de la réduction du CF (DCR) ou polluant primaire

Abréviations : DCR, déchloration réductrice ; TMB, triméthylbenzène.

TABLEAU 8 - SYNTHÈSE DES PARAMÈTRES NÉCESSAIRES POUR ÉVALUER LE POTENTIEL DE DÉGRADATION BIOLOGIQUE DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LA PHASE AQUEUSE

5.2.5 Définition de « packs analytiques » pour la mesure des paramètres

L'examen du potentiel de dégradation biologique dans la phase aqueuse correspond à un certain nombre de techniques analytiques à mettre en œuvre. A des fins opérationnelles, les paramètres recommandés sont regroupés en 6 « packs analytiques » (terminologie utilisée par les laboratoires d'analyses), dont 4 sont analysés en laboratoire (Volatils, Anions, M-E-E, COD) et 2 sur le terrain (Electrochimie, Colorimétrie). Ces packs pourront éventuellement être adaptés par les laboratoires commerciaux dans le cadre de partenariats avec les prestataires ou les donneurs d'ordre.

Les recommandations de conservation et de stockage des échantillons sont issues de la norme ISO 5667-3 et des pratiques usuelles des laboratoires.

5.2.5.1 Pack « Volatils » (organo-chlorés et autres COV)

Il vise la détermination de l'ensemble des composés organiques volatils (organo-chlorés aliphatiques et hydrocarbures pétroliers).

Le dosage des organo-chlorés aliphatiques est réalisé classiquement selon la norme NF EN ISO 10301, par chromatographie en phase gazeuse (ou NF EN ISO 11423-1 spécifique aux BTEX). La technique d'extraction peut être, à titre indicatif, l'espace de tête statique, dynamique ou la SPME et la détection est réalisée par spectrométrie de masse (GC/MS). Les seuils de quantification sont souvent inférieurs à 1 µg/L. L'ensemble des 15 organo-chlorés aliphatiques doit être quantifié (cf. liste 1 du Tableau 9) et éventuellement le HCA, le PeCA, 1,1,1,2-PCA et 1,1,2,2-PCA. Le prélèvement est réalisé **sans espace de tête** dans des flacons de 40 mL en verre, équipés de septum silicone/téflon. Au laboratoire avant envoi des flacons, une goutte d'une solution d'acide chlorhydrique est préalablement ajoutée pour que le pH final de la solution aqueuse soit inférieur à 2 et empêche tout développement bactérien. La conservation au froid des échantillons est suffisante si le délai entre la collecte et la réception au laboratoire n'est pas trop important (48 h).

	Liste 1 – Organo-chlorés aliphatiques	Liste 2 - BTEX	Liste 3 – Alkyl-benzènes et Naphtalène
	TETRACHLOROETHENE	BENZENE	1,2,3-TRIMETHYLBENZENE
	TRICHLOROETHENE	TOLUENE	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
	CIS-1,2-DICHLOROETHENE	ETHYL-BENZENE	1,3,5-TRIMETHYLBENZENE
	TRANS 1,2-DICHLOROETHENE	M-XYLENE	1-METHYL-2-ETHYLBENZENE
	1,1-DICHLOROETHENE	P-XYLENE	1-METHYL-3-ETHYLBENZENE
	CHLORURE DE VINYLE	O-XYLENE	1-METHYL-4-ETHYLBENZENE
	TETRACHLOROMETHANE		ISOPROPYLBENZENE
	TRICHLOROMETHANE		N-PROPYLBENZENE
	DICHLOROMETHANE		NAPHTALENE
	CHLOROMETHANE		
	(HEXACHLOROETHANE)		
	(PENTACHLOROETHANE)		
	(1,1,1,2-TETRACHLOROETHANE)		
	(1,1,2,2-TETRACHLOROETHANE)		
	1,1,1-TRICHLOROETHANE		
	1,1,2-TRICHLOROETHANE		
	1,1-DICHLOROETHANE		
	1,2-DICHLOROETHANE		
	CHLOROETHANE		

TABLEAU 9 - PACK ANALYTIQUE « VOLATILS »

Les organo-chlorés aliphatiques sont parfois associés à des hydrocarbures pétroliers sur les sites pollués. Dans ce cas de figure, et toujours dans le pack « Volatils », la mesure des BTEX et éventuellement des alkyl-benzènes+naphtalène doit être réalisée (listes 2 et 3 du Tableau 9). Notons que la liste 3 ne constitue qu'une proposition limitée aux principaux alkyl-benzènes (9 atomes de carbone) et au naphtalène.

5.2.5.2 Pack « Anions »

Les anions concernés sont d'une part les chlorures (produits finals de tout processus dégradatif des organo-chlorés) et d'autre part les nitrates et sulfates (accepteurs d'électrons de la respiration microbienne). Pour la mesure des anions, la technique recommandée est une chromatographie ionique. Elle correspond à la norme NF EN ISO 10304-1.

Il convient de prélever entre 20 et 40 mL d'eau dans un contenant en verre ou en plastique. Il est souhaitable que l'analyse soit réalisée dans les 48 heures, avec conservation des échantillons à froid. Les nitrates sont les éléments les plus fragiles. La filtration à 0,45 µm préviendra la dégradation si les délais pour l'analyse sont trop importants.

5.2.5.3 Pack « M-E-E »

Les composés à doser sont le méthane, l'éthène et l'éthane (M-E-E).

Il n'existe pas de document normatif pour la mesure de ces composés. Le dosage peut être réalisé comme décrit par Kampbell et al. [59]. Nous recommandons l'utilisation de flacons en verre de 20 à 40 mL, équipés de septum silicone/téflon. Le flacon est rempli **sans espace de tête** et une attention particulière est accordée à la nature très volatile des composés. Une goutte d'une solution acide d' H_2SO_4 (pour que le pH final de l'échantillon soit proche de 2) est introduite dans le flacon au laboratoire avant envoi sur site. Au laboratoire, un espace de tête est réalisé en remplaçant le liquide soutiré (25 à 50% du flacon) par un volume équivalent de gaz inerte (hélium). L'analyse est réalisée dans le ciel gazeux après équilibre (1 heure). Pour les composés analysés, la loi de Henry est très favorable au transfert vers la phase gazeuse (constantes de Henry présentées en Annexe I). La détection peut être réalisée au moyen d'un FID et la colonne CP SilicaPLOT est bien adaptée pour la séparation des M-E-E.

5.2.5.4 Pack « COD »

La mesure du carbone organique dissous (COD) est une mesure globale dont le principe du dosage consiste en une oxydation du carbone organique en CO_2 par combustion et une quantification par infrarouge non dispersif (NF EN 1484). La mesure du COD est réalisée après une filtration au laboratoire sur membrane de 0,45 μm . Il s'agit d'une analyse commune, mais il convient de s'assurer avec le laboratoire qu'elle est réalisée **selon la procédure dit NPOC** (*Non Purgeable Organic Carbon*). Avant le dosage du COD, le carbone inorganique de l'échantillon acidifié est purgé avec un gaz exempt de CO_2 et de composés organiques. Cette technique est utilisée en particulier pour l'analyse de l'eau potable car la concentration en carbone inorganique est généralement très largement supérieure à celle du carbone organique. Avec cette procédure, les organo-chlorés aliphatiques et les composés les plus volatils sont éliminés et ne sont donc pas (ou très peu) pris en compte dans la mesure.

Le mesurage doit être réalisé rapidement et l'échantillon doit avoir été conservé au froid.

5.2.5.5 Pack « Electrochimie »

Ces mesures seront réalisées directement sur le site par le prestataire chargé de l'étude.

Ce pack concerne 5 paramètres généraux quantifiés par des appareils électroportatifs : oxygène dissous (OD), potentiel d'oxydo-réduction (POR), pH, température et conductivité. Tous les renseignements sont issus de sondes électrochimiques et l'étalonnage est réalisé selon les conseils des constructeurs. Il est recommandé de réaliser les **mesures en ligne dans une cellule adaptée** (sondes placées dans le flux d'eau du refoulement de la pompe) :

- ◆ OD : une attention particulière doit être accordée à la calibration de la sonde qui peut avoir sa membrane souillée (émulsion, phase organique, etc.). Le contrôle des réponses 0% (gel préconisé par le constructeur) et 100% (à l'air libre saturé en humidité) doit être effectué. De nombreuses valeurs peuvent être erronées du fait d'une calibration inadéquate ou d'une contamination par l'air atmosphérique, en particulier du fait de la technique d'échantillonnage d'eau ;
- ◆ POR : les mesures sont généralement obtenues par rapport à une électrode Ag/AgCl (KCl 3M dite Argenthal). Le potentiel redox corrigé (Eh) est ensuite calculé par rapport à l'électrode hydrogène avec la correction adaptée ;
- ◆ conductivité : elle est proportionnelle à la concentration en ions ;
- ◆ température : paramètre donné par tous les outils de mesure ;
- ◆ pH : la dégradation biologique a peu d'incidence sur la valeur de ce paramètre, car généralement le milieu aqueux est suffisamment tamponné.

5.2.5.6 Pack « Colorimétrie »

Ces mesures, qui concernent l'alcalinité et Fe^{2+} seront réalisées directement sur le site par le prestataire chargé de l'étude.

Les déterminations des paramètres sont réalisées par colorimétrie :

- ◆ l'alcalinité est déterminée au point de virage de l'orange de méthyle (pH 4,5). Elle prend en compte les mesures de l'hydrogénocarbonate, du carbonate et de l'hydroxyde présents. Comme recommandé dans la norme ISO 5667-3, les échantillons seront analysés de préférence sur le lieu du prélèvement, surtout quand ils sont riches en gaz dissous. La méthode de la société HACH (« alkalinity test kit ») est bien adaptée et facile à mettre en œuvre. Cette procédure est proche de la norme NF EN ISO 9963-2 (TAC, Titre Alcalimétrique Composite) ;
- ◆ le fer ferreux est mesuré par spectrophotométrie (appareil de terrain). L'indicateur coloré est la 1,10 phénanthroline qui réagit avec le fer ferreux présent dans l'échantillon pour former une coloration orange proportionnelle à la concentration du fer. Le fer ferrique ne réagit pas. Cette méthode est proche de la norme NF T 90-017.

Pack analytique	Objectif	Limite de quantification indicative	Ecart-type ou Ecart-type relatif	Echantillonnage et conservation
Pack "Volatils" (organo-chlorés et hydrocarbures pétroliers) (LABO), GC/MS	Liste 1 : 15 organo-chlorés aliphatiques	< 0,5 µg/L pour le CV et benzène à environ 10 µg/L pour certains composés	10 à 20 %	Prélever dans des flacons de 40 à 50 mL en verre, munis de septa silicone/téflon de qualité et parfaitement étanches. Ajouter au laboratoire, avant envoi sur site, une goutte (25 µL) d'une solution diluée de HCl pour obtenir un pH de la solution finale aux environs de 2 (selon les recommandations de la méthode USEPA 5035). La bonne conservation au froid des composés est démontrée pour une durée de 3 mois.
	Liste 2 : 6 BTEX			
	Liste 3 : 8 alkyl-benzènes + naphthalène			
Pack "Anions" (LABO), chromatographie Ionique	Chlorures	0,1 mg/L		Prélèvement de 25 mL dans un flacon en verre. La filtration sur site n'est pas nécessaire. Conserver au froid. Les nitrates sont les éléments les plus fragiles. La mesure devrait être réalisée dans les 48 heures.
	Nitrates	0,1 mg/L		
	Sulfates	5 mg/L		
Pack M-E-E (LABO), selon Kampbell et al. (1988), espace de tête statique	Méthane, éthène et éthane	<1 µg/L chacun	10%	Prélever dans des flacons de 20 à 40 mL en verre, munis de Septa silicone/téflon de qualité et parfaitement étanches. Ajouter au laboratoire une goutte (25 µL) d'une solution diluée de H ₂ SO ₄ pour obtenir un pH de la solution finale voisin de 2.
Pack "COD" (LABO), NPOC	Carbone Organique Dissous (sans prise en compte des COV, mesurés au moyen du Pack "Volatils")	0,1 mg/L		Prélever dans des flacons en verre de 40 à 50 mL. Conserver au froid et analyser dans les meilleurs délais. La filtration est réalisée au moyen d'un filtre de 0,45 µm.
Pack "Electrochimie" (site, prestataire)	Oxygène dissous (mg/L)	0,2 mg/L	0,2 mg/L	Mesure en ligne avec les sondes insérées dans une cellule adaptée ou plongées dans un récipient alimenté en continu. La mesure du POR est réalisée avec une électrode de référence Ag/AgCl (Argenthal) et le potentiel Eh est calculé avec la correction adaptée.
	pH	0,1 unité	0,1 unité	
	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)	+/- 300 mV	+/- 50 mV (EPA)	
	Température (°C)	+/- 0,1°C		
	Conductivité (µS/cm)	50 µS/cm	50 µS/cm	
Pack "Colorimétrie" (site, prestataire)	Alcalinité (mg/L de CaCO ₃)	50 mg/L de CaCO ₃	20 mg/L	Prélever 100 mL d'eau dans un récipient en verre. Mesurer immédiatement (virage de l'orange de méthyle)
	Fer ferreux (mg/L)	0,5 mg/L	20%	Prélever 100 mL d'eau dans un récipient en verre. Mesurer immédiatement à l'aide d'un spectrophotomètre

TABLEAU 10 - DESCRIPTION DES « PACKS ANALYTIQUES » NÉCESSAIRES À L'ÉVALUATION QUALITATIVE DE LA BIODÉGRADATION DES ORGANO-CHLORÉS DANS LES NAPPES

5.2.6 Paramètres non retenus

Le protocole de l'USEPA [97] propose la mesure de très nombreux paramètres. Dans le présent guide, certains paramètres n'ont pas été retenus, notamment pour ne pas alourdir l'investigation (la mesure de certains paramètres tels que l'hydrogène nécessite un niveau de technicité important). D'autres paramètres en voie d'émergence, non retenus par le protocole de l'USEPA, sont brièvement évoqués.

5.2.6.1 Acides gras volatils

Les acides gras volatils (AGV) sont issus de la dégradation de la matière organique et ne sont que des intermédiaires métaboliques, produits en conditions anaérobies tout comme l'hydrogène. L'acétate et le formate sont les principaux AGV. Ce sont des sources de carbone et d'énergie facilement accessibles qui pourraient être des indicateurs de potentiel redox (phase de transition entre les processus de réduction des sulfates et de méthanogénèse [108]).

L'intérêt de ce paramètre pour évaluer qualitativement la biodégradation apparaît cependant limité.

5.2.6.2 Sulfures

Ce sont les produits de la réduction des sulfates (réduits par les bactéries sulfato réductrices) et ils contribuent à illustrer l'utilisation de ces derniers. Ce sont des produits instables qui se combinent et précipitent avec les éléments tels que le fer ou le zinc. Les sulfures libres peuvent être mesurés à l'aide d'un kit colorimétrique (sur site). Sur les sites du programme MACAOH, la production de sulfures n'est pas apparue suffisamment pertinente pour traduire la réduction des sulfates.

5.2.6.3 CO₂

Le CO₂ dissous est l'accepteur d'électrons pour la production de méthane. La mesure du CO₂ dissous peut être réalisée suivant la norme NF T 90-011 ou, sur site, à l'aide d'un kit de titrimétrie (par exemple CHEMetrics, méthode 4500). La mesure du méthane (produit de la réduction du CO₂, composé stable et facile à mesurer) semble cependant plus pertinente et suffisante. Par ailleurs, une production importante de CO₂ se traduit par une augmentation de l'alcalinité, paramètre robuste, retenu dans le présent guide.

5.2.6.4 Hydrogène

Il s'agit certainement de l'indicateur (non retenu) le plus pertinent pour la détermination in situ des processus redox. L'intérêt de la mesure de ce paramètre est particulièrement bien souligné dans le protocole de l'USEPA [97], tout en n'étant qu'optionnelle. Dans les faits, elle est assez peu pratiquée, même aux Etats-Unis [78].

La technique de mesure est onéreuse, les concentrations en H₂ étant de l'ordre de la nanomole. Cette quantification particulièrement sensible nécessite un détecteur spécial, le RGD ("Reducer Gas Detector"). Dans cet appareil, après une séparation par chromatographie, le gaz réduit traverse un lit chauffé de HgO, produisant des vapeurs de Hg, quantifiées ensuite par un spectrophotomètre UV.

La concentration en H₂ a été examinée, au même titre que d'autres paramètres, pour caractériser le potentiel redox des zones polluées. Selon les principaux auteurs [20, 21, 63], les différentes populations bactériennes sont plus ou moins efficaces quant à l'utilisation de l'hydrogène. Par exemple, les réducteurs de nitrates seraient d'excellents utilisateurs de l'hydrogène et maintiendraient donc une concentration en H₂ très réduite (inférieure à 0,1 nanomole), alors que les méthanogènes, qui sont des utilisateurs peu efficaces, induiraient des concentrations en H₂ plus élevées (5 à 20 ng/L¹⁹). Pour que la déchloration réductrice des organo-chlorés soit efficace, il est nécessaire que la concentration en H₂ soit supérieure à 1 ng/L, conditions qui correspondent a minima à la réduction des sulfates.

¹⁹ 1 ng/L = 1/1000 µg/L

5.2.6.5 Fer ferrique « biodisponible »

Dans le protocole de l'USEPA [97], la mesure de ce paramètre est évoquée pour la caractérisation des sols (le fer ferrique est majoritairement non soluble). Cette détermination constitue la mesure de l'accepteur d'électrons qui par réduction produit le fer ferreux « soluble ». La technique de mesure était en développement en 1998 et est devenue opérationnelle [32]. Elle n'a pas été examinée dans les travaux menés par le groupement MACAOH.

5.2.6.6 Manganèse

Le Mn^{4+} constitue un accepteur d'électrons « mineur » dans la caractérisation in situ du potentiel redox. Il est évoqué dans le protocole de l'USEPA [97], mais sa mesure n'est pas demandée. Le Mn^{2+} produit n'a pas été mesuré dans les travaux expérimentaux menés par le groupement MACAOH.

5.2.6.7 Analyse isotopique

L'utilisation de l'analyse isotopique pour évaluer de manière qualitative la biodégradation des organo-chlorés date du milieu des années 1990 [102].

L'analyse repose sur l'existence, pour les éléments chimiques majeurs des composés organiques, d'au minimum deux isotopes stables, un isotope lourd et un isotope léger qui se différencient par leur masse, leur abondance relative et leur réactivité. Pour les organo-chlorés, les deux atomes utilisés sont le carbone (très majoritaire), rencontré sous forme d'isotope ^{12}C et ^{13}C , et le chlore, rencontré sous forme d'isotope ^{35}Cl et ^{37}Cl [69]. L'analyse isotopique consiste à mesurer le rapport $^{13}C/^{12}C$ ou $^{37}Cl/^{35}Cl$ pour une molécule donnée par rapport à un standard international. Les résultats sont souvent exprimés sous la forme de la déviation $\delta^{13}C$ ou $\delta^{37}Cl$ [‰] par rapport au standard.

Au cours d'une réaction, les liens chimiques formés par les isotopes légers sont généralement plus faibles et plus réactifs que les liens formés par les isotopes lourds. Ainsi, les vitesses de réaction des molécules contenant des isotopes légers sont souvent plus rapides que celles des molécules contenant des isotopes lourds, ce qui conduit théoriquement à un enrichissement progressif en isotope lourd du réactant et à la formation de produits appauvris en isotopes lourds [9]. Ainsi, les réactions de biodégradation s'accompagnent de modifications des rapports isotopiques (fractionnement isotopique) chez les composés parents et les métabolites.

Dans l'état actuel des connaissances et pour les composés organo-chlorés, il est généralement admis que les processus non-dégradatifs comme la dissolution, la volatilisation, la convection ou l'adsorption ne modifient pas le rapport isotopique des molécules concernées, et que les seuls mécanismes qui engendrent une modification sensible du fractionnement isotopique sont les réactions de dégradation chimique et biologique [51, 54, 55, 69, 94]. Quelques auteurs ont observé un enrichissement isotopique sur site le long de panaches de composés dissous, ce qui indique qualitativement l'existence d'un mécanisme de biodégradation [27, 62]. L'absence de modification du fractionnement isotopique ne signifie cependant pas l'absence de biodégradation.

Cette analyse, qui représente un coût élevé, un résultat pas toujours discriminant et une faible valeur ajoutée pour l'évaluation qualitative de la biodégradation, n'a pas été retenue.

Mentionnons par ailleurs que quelques auteurs (en particulier Lollar et al. [62]) ont tenté d'utiliser l'analyse isotopique pour quantifier sur site la biodégradation des organo-chlorés. En théorie, il suffit de mesurer la déviation isotopique sur deux points de mesure sur une même ligne d'écoulement dans le panache et d'estimer le facteur de fractionnement isotopique. La difficulté principale réside dans le fait que le facteur de fractionnement isotopique dépend fortement (pour un même composé) des populations bactériennes impliquées, des conditions redox et des donneurs d'électrons impliqués [6, 24, 51, 94]. Pour caractériser précisément le fractionnement isotopique sur un site donné, il est donc nécessaire de caractériser ce facteur de fractionnement isotopique pour le site étudié, par exemple par des expériences en microcosmes. Mais cette approche est sujette à des résultats incertains, au vu de la difficulté de la transcription de paramètres déterminés au laboratoire à une dynamique de site réel. A notre connaissance, aucune étude n'a actuellement été menée sur site jusqu'à l'estimation quantitative de la biodégradation. De nombreux travaux de R&D sont néanmoins en cours sur cette thématique.

5.2.6.8 Microcosmes

Tous les paramètres mentionnés précédemment procurent des mesures indirectes de l'activité biologique in situ. L'une des caractéristiques des protocoles d'évaluation de l'AN est de ne pas ou peu utiliser les indicateurs biologiques du site (mesures directes par des dénombrements, sondes RNA, enzymes spécifiques,...) qui sont toujours optionnelles ou non mentionnées.

Les travaux en microcosmes constituent également un indicateur biologique, cités en particulier dans la Directive de l'OSWER [98]. Le matériel biologique est issu du prélèvement sur site de milieu poreux dans la zone saturée. La dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques est un phénomène qui se déroule principalement en conditions anaérobies et de ce fait la construction des microcosmes est délicate car de nombreuses bactéries sont sensibles à l'oxygène. La dégradation aérobie n'est, en général, pas très bien illustrée par les microcosmes aérobies, l'oxygène et les nitrates étant rapidement limitants suite au développement bactérien.

Au vu des expériences conduites dans le cadre du programme MACAOH, il est recommandé de ne pas réaliser des microcosmes car :

- les sites pour lesquels les signatures biologiques sont évidentes, telles que la production conséquente de cis-DCE, CV et éthène, associée à des redox in situ adaptés, n'ont pas besoin d'une confirmation de l'activité biologique dégradative par une mise en œuvre en microcosmes ;
- les sites pour lesquels les signatures biologiques ne sont pas ou peu probantes, pour lesquels en particulier la présence d'oxygène dissous dans la phase aqueuse est avérée (> 1 mg/L) n'ont que peu d'opportunités d'être conclusifs à l'issue des microcosmes. La déstructuration du milieu poreux lors du transfert site/microcosme va par exemple exposer à l'oxygène des « niches anaérobies » et condamner le potentiel biologique ;
- les cinétiques de dégradation déterminées à l'aide des microcosmes ne sont pas représentatives des cinétiques in situ ;
- la réalisation des expérimentations en microcosmes est lourde et coûteuse.

5.2.6.9 Recherche de bactéries « spécialisées »

Cette analyse n'est pas évoquée dans le protocole de l'USEPA [97] mais fait cependant l'objet de nombreux travaux de recherche.

Plusieurs bactéries se sont avérées capables de coupler la déshalogénéation réductrice avec un métabolisme énergétique [52, 53]. Lors de la déshalogénéation réductrice respiratoire, le transfert d'électrons du donneur au composé halogéné accepteur (par exemple le PCE) a lieu dans la membrane et conduit à la production d'énergie (ATP) par couplage chimio-osmotique.

La plus connue de ces bactéries est certainement *Dehalococcoides ethenogenes* 195. Elle est capable de dégrader l'ensemble des chloroéthènes, dont le PCE, qu'elle réduit en éthène. Sur les sites examinés par Hendrickson et al. [50], cette bactérie était systématiquement présente lorsque la déchloration réductrice était efficace. A l'inverse, en son absence, la déchloration des chloroéthènes n'était pas efficace.

Ces bactéries sont identifiées et quantifiées à l'aide des méthodes de la biologie moléculaire. Cette analyse qui relève de la Recherche & Développement n'a pas été retenue, mais elle apparaît prometteuse.

5.3 Zone Non Saturée : paramètres à mesurer pour évaluer la dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques

Les organo-chlorés aliphatiques présents dans la zone non saturée vont se répartir potentiellement entre les phases organique, aqueuse, gazeuse et solide. Rappelons que les deux compartiments ZNS et ZS ne sont pas étanches, mais que des échanges permanents ont lieu (volatilisation d'organo-chlorés aliphatiques dissous dans la nappe, redissolution d'organo-chlorés aliphatiques gazeux, ...) rendant souvent délicate l'interprétation des mesures.

La biodégradation des organo-chlorés peut donc se produire dans l'eau capillaire de la zone non saturée. Cependant, les conditions redox ne sont généralement pas favorables à cette dégradation, compte tenu de la recharge en oxygène provenant de l'atmosphère. Dans certaines situations, en particulier sur les sites recouverts par une structure peu perméable (argile, dalle béton), la zone non saturée peut être soumise à des conditions anaérobies, conditions les plus propices à la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques comme évoqué précédemment.

Au vu de la littérature consultée, l'évaluation qualitative de la biodégradation dans la zone non saturée semble rarement menée. Dans l'hypothèse où cette évaluation est nécessaire, des paramètres sont à analyser sur trois matrices :

- ◆ les sols (en réalité l'ensemble des phases fluides et solides) : organo-chlorés aliphatiques, BTEX et alkyl-benzènes, COT, avec mise en évidence des métabolites ;
- ◆ l'eau capillaire, prélevée avec des moyens spécifiques (bougies poreuses par exemple). Les paramètres analysés pourront être identiques à ceux recommandés pour la nappe, hormis l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydo-réduction ;
- ◆ les gaz du sol : organo-chlorés aliphatiques, BTEX et alkyl-benzènes, oxygène, CO₂, méthane.

Les paramètres concernant les sols et les gaz sont décrits dans le Tableau 11. Ceux concernant l'eau capillaire sont décrits Tableau 9.

Concernant le retour d'expérience des travaux MACAOH, il a clairement été montré sur l'un des deux sites industriels que la déchloration réductrice était active dans la zone non saturée [90]. La mesure de la distribution verticale des organo-chlorés aliphatiques dans les sols (ZNS et ZS) a constitué le meilleur outil pour identifier et qualifier la déchloration réductrice (très importante production de cis-DCE).

Paramètre	Matrice	Méthode	Commentaires	Aide à l'interprétation
Oxygène (mg/L)	Gaz du sol	Utilisation d'un analyseur de terrain (combiné) ou prélèvement dans les sacs de type TEDLAR pour une mesure avec une CPG (détection TCD, de préférence μ TCD)		Identification de la bioactivité dans la ZNS
CO ₂ (mg/L)	Gaz du sol			Identification de la bioactivité dans la ZNS
Méthane (μ g/L)	Gaz du sol	Utilisation d'un analyseur de terrain (combiné) ou prélèvement dans les sacs de type TEDLAR pour une mesure avec une CPG (détection FID ou μ TCD)		La présence de méthane indique une dégradation de la matière organique (naturelle ou anthropique) via la méthanogénèse. Le méthane est le produit du métabolisme réductif du CO ₂ . Conditions favorables pour la déchloration réductrice.
Organo-chlorés aliphatiques + autres COV	Gaz du sol	Utilisation d'un analyseur de terrain (combiné) ou prélèvement dans les sacs de type TEDLAR ou sur un support pour une mesure CG/MS	Permet une identification des composés dans la ZNS. Ne permet pas de savoir s'ils proviennent de la zone saturée	Rechercher la présence des intermédiaires métaboliques qui indiqueront si la déchloration réductrice est active
Organo-chlorés aliphatiques + autres COV	Sols	Le protocole décrit dans le Guide méthodologique MACAOH "Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères" est recommandé	Permet de mesurer les organo-chlorés dans les sols	Rechercher la présence des intermédiaires métaboliques qui indiqueront si la déchloration réductrice est active
COT	Sols	NF ISO 10694. Le principe du dosage consiste en une oxydation du carbone organique total par combustion sèche. La quantité de CO ₂ dégagé est mesurée par diverses techniques (une quantification par infrarouge non dispersif par exemple). Le carbone organique est mesuré après élimination des carbonates (HCl)	Fraction organique capable de soutenir la déchloration réductrice ou d'adsorber les organo-chlorés	Source de carbone et d'énergie. L'utilisation des sources de carbone va contribuer à épuiser les principaux accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates), réduire le milieu et favoriser la déchloration réductrice. Les sources de carbone peuvent être naturelles ou anthropogéniques.

TABLEAU 11 - PARAMÈTRES POUR L'ÉVALUATION QUALITATIVE DE LA BIODÉGRADATION DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES DANS LA ZONE NON SATURÉE

5.4 Expertise des données pour la zone saturée

L'expertise des données s'appuie sur l'exploitation de la piézométrie et des paramètres cités précédemment qu'il convient de mesurer dans un **nombre minimal de 7 piézomètres** (1 en amont de la zone source, 2 dans la zone source et 4 dans le panache de composés dissous, sur deux sections d'écoulement différentes). L'objectif de ces mesures est triple :

- ◆ préciser la piézométrie de la nappe au droit de la zone source et dans le panache,
- ◆ préciser les différentes zones redox dans le panache,
- ◆ évaluer de façon détaillée la déchloration réductrice.

Pour l'expertise des données dans la zone non saturée, une méthodologie similaire pourrait être utilisée.

Une première exploitation consiste à établir, pour chacun des paramètres, des cartographies des concentrations.

Pour évaluer la déchloration réductrice, une seconde exploitation consiste à collecter les mesures des piézomètres implantés dans **la zone la plus polluée** et à renseigner un tableau de synthèse **pour lequel des valeurs seuils indicatives ont été définies pour chacun des paramètres** (Tableau 12). Ces valeurs seuils sont une aide à l'expertise des données pour qualifier la nature et la performance de la biodégradation du site. Elles ont été choisies à l'issue des expérimentations menées dans le cadre de MACAOH et au vu des valeurs seuils du protocole de l'USEPA [97]. La **démarche recommandée consiste à prendre en compte l'ensemble des paramètres décrits précédemment (pas de paramètres facultatifs)**. L'objectif vise à **identifier les conditions les plus favorables (conditions anaérobies et très réduites) à la biodégradation des organo-chlorés qui sont, sans ambiguïté, celles de la déchloration réductrice**, certainement métaboliques (c'est-à-dire très favorables pour les bactéries du genre Dehalococcoides). Ces conditions réduites sont en principe rencontrées au centre du panache en aval proche de la zone source et parfois au droit même de la zone source. Il convient d'éviter de prendre en compte des piézomètres situés en position latérale vis-à-vis du centre du panache, les conditions redox étant moins réduites et l'expertise des données étant brouillée par l'effet des mécanismes non destructifs (dispersion, « dilution », ...).

Comme mentionné précédemment, une évaluation qualitative de la biodégradation aérobie pourra également être menée, les paramètres expertisés étant alors limités aux intermédiaires métaboliques les plus moins chlorés (CV, éthène, éthane pour les chloroéthènes), à l'oxygène dissous et aux chlorures.

Les commentaires suivants accompagnent le Tableau 12. Ils sont réalisés pour les chloroéthènes mais peuvent être transférés aux deux autres familles de composés organo-chlorés aliphatiques.

Comment caractériser la déchloration réductrice du PCE et du TCE ?

La **production des intermédiaires métaboliques (cis-DCE et CV)** est généralement avérée, mais sans indication de valeur seuil, ces mesures ne sont pas discriminantes. Plutôt qu'une valeur seuil sur les concentrations, nous avons préféré un **taux de déchloration** (emprunté au protocole NOBIS [83]) pour **traduire qualitativement la « performance » de la déchloration réductrice sur un piézomètre donné**. Ce taux de déchloration est simple à calculer si l'un des deux composés (PCE ou TCE) est le seul polluant primaire du site, mais son évaluation est plus difficile dans le cas d'une source multi-composés (nous proposons de faire la moyenne entre les deux taux de déchloration).

Si le PCE est le composé organo-chloré primaire, le taux de déchloration s'écrit :

$$\frac{([TCE] + 2[DCE] + 3[CV] + 4[Éthène] + 4[Éthane]) * 100\%}{4 * ([PCE] + [TCE] + [DCE] + [CV] + [Éthène] + [Éthane])}$$

[XXX] concentration en composés dissous exprimée en µmol/L
(la fuite de chlore d'origine organique est donnée par le numérateur)

Si le TCE est le composé organo-chloré primaire, le taux de déchloration s'écrit :

$$\frac{([DCE] + 2[CV] + 3[Éthène] + 3[Éthane]) * 100\%}{3 * ([TCE] + [DCE] + [CV] + [Éthène] + [Éthane])}$$

[XXX] concentration en composés dissous exprimée en µmol/L
(la fuite de chlore d'origine organique est donnée par le numérateur)

Par exemple, démontrer que 40% des polluants initiaux (TCE ou PCE) ont été convertis en intermédiaires métaboliques (DCE, CV, éthène et éthane) dans la zone la plus contaminée constitue indiscutablement la preuve d'une biodégradation active. Les produits inoffensifs de la déchloration réductrice (éthène et éthane), qui contribuent également à la mesure globale du taux de déchloration, sont fréquemment en concentrations faibles.

L'éthène et l'éthane sont les indiscutables preuves que la déchloration réductrice peut être complète et ils sont volontairement pris en compte à part. Le seuil de concentration retenu peut apparaître peu élevé (entre 20 et 200 µg/L pour la somme de l'éthène et l'éthane).

La mesure des chlorures est importante (véritables produits finals de tous les processus dégradatifs des organo-chlorés aliphatiques). Nous avons retenu une évaluation de la production des chlorures selon l'approche de l'USEPA (la concentration de la zone fortement polluée doit être le double de celle de l'amont), avec cependant un risque important de disposer de renseignements inexploitable si les concentrations sont hétérogènes et élevées (cas des expérimentations MACAOH). L'usage précisera ultérieurement si ce paramètre indiscutable au niveau du laboratoire peut être exploité sur un site industriel, notamment pour établir un bilan de masse.

Quelles conditions redox de l'aquifère favorisent la déchloration réductrice ?

Pour apprécier les conditions redox de l'aquifère, il s'agit de déterminer quel est l'accepteur d'électrons terminal dominant, sachant que seules les conditions qui correspondent à la méthanogénèse et à la réduction des sulfates sont à même de produire un environnement favorable à la déchloration réductrice (notamment métabolique). Si la **mesure du méthane** (caractéristique de la méthanogénèse) est apparue comme une mesure « robuste », la production de sulfures (traduisant la réduction des sulfates) n'a pas été retenue. Dans des aquifères riches en sulfates, avec des concentrations hétérogènes (cas des sites industriels MACAOH), la consommation des sulfates n'est pas mise en évidence de façon probante et la production de sulfures n'a pas été retenue. Nous recommandons donc de **caractériser la réduction des sulfates par une forte diminution des concentrations**, qui aboutit donc à une faible concentration de sulfates (20 mg/L, valeur indicative mentionnée par le protocole de l'USEPA). Le groupement MACAOH recommande d'y associer une mesure du fer ferreux > 2 mg/L ou un POR < -100 mV pour confirmation. Rappelons que les sulfates sont probablement en compétition avec les chloroéthènes pour être les accepteurs d'électrons. L'utilisation séquentielle des accepteurs d'électrons n'est pas exhaustive et la production de méthane (facile à mesurer) sera probablement toujours concomitante à une réduction des sulfates. La concentration seuil retenue pour le méthane est de 1 mg/L.

Si l'oxygène est présent, associé à une production de fer ferreux faible (inférieure à 2 mg/L), **il est parfaitement inutile d'évaluer la déchloration réductrice**. Cependant la mesure de ce paramètre peut ne pas être représentative (aquifère peu transmissif, contamination par de l'air atmosphérique lors de l'échantillonnage, ...). Il est nécessaire de valider le diagnostic « électrochimique » (sonde) par un faisceau d'indices concordants. Dans ces conditions, si la concentration en fer ferreux produit est

inférieure à 2 mg/L et/ou si le POR (Ag/AgCl) est positif, **seule la dégradation aérobie peut être envisagée**. La concentration en fer ferreux de 2 mg/L est retenue pour « surmonter » un faux positif (colorimétrie issue d'une interférence analytique, par exemple avec une eau turbide). Dans des conditions aérobies avérées, la dégradation ne pourra concerner que les composés connus pour être oxydables en présence d'oxygène.

Des conditions ni aérobies, ni franchement anaérobies peuvent être identifiées. Elles peuvent être qualifiées d'anoxiques (anaérobie avec un milieu peu réduit). Ces conditions correspondent à un épuisement des nitrates, voire une légère production de fer ferreux. Ces conditions sont le plus souvent **caractéristiques de conditions qui conduisent à une accumulation de cis-DCE** (comme mentionné par Volkering et Piljs [107], après examen de 60 sites néerlandais et belges).

Les conditions redox sont confirmées par la mesure du POR. Les seuils sont de -100 mV pour le POR (Ag/AgCl) et de +100 mV pour le potentiel Eh (valeur corrigée par rapport à l'électrode hydrogène, T # 15°C).

L'alcalinité n'est pas une mesure du redox, mais c'est un paramètre qui va traduire le fait qu'une production de CO₂ (dégradation de matière organique) a eu lieu et que celle-ci va augmenter l'alcalinité. La mesure est « robuste » (comme le méthane), et même si elle n'apparaît pas décisive, elle participe à confirmer le diagnostic global. Ce paramètre est considéré comme favorable à la déchloration réductrice quand la concentration dans la zone fortement polluée est le double de celle de l'amont hydraulique (approche USEPA).

Comment mesurer et identifier le carbone organique disponible pour attester d'une déchloration réductrice efficace ?

La preuve d'une déchloration réductrice efficace est d'abord fournie par une mesure globale du carbone telle que celle du **COD par la procédure NPOC**, dans laquelle les organo-chlorés aliphatiques et les composés les plus volatils ne sont pas pris en compte. Une concentration supérieure à 10 mg/L indique que du carbone organique est disponible. Son oxydation va contribuer à rendre anaérobie la zone polluée par les organo-chlorés et produire les électrons nécessaires à la déchloration réductrice. Cette mesure ne renseigne pas sur la nature du carbone.

Dans le cadre du pack « Volatils », la mesure des BTEX et alkyl-benzènes peut être réalisée parallèlement à celle des organo-chlorés aliphatiques. Dans le cas d'une pollution pétrolière avérée, cette mesure va compléter la mesure du COD-NPOC (mesure dans laquelle ces composés volatils ne sont pas pris en compte). De la même façon que pour le COD, nous faisons l'hypothèse qu'une concentration supérieure à 2 mg/L va contribuer à produire les conditions favorables à la déchloration réductrice (en particulier quand celle-ci est métabolique).

Pourquoi conserver une liste importante de paramètres à mesurer ?

Les expérimentations conduites sur deux sites industriels dans le cadre du programme MACAOH ont montré les difficultés à obtenir des lectures simples et limpides de la biodégradation in situ des organo-chlorés aliphatiques. Ce retour d'expérience montre que c'est la concordance de plusieurs paramètres qui seule permet d'illustrer et de préciser le redox in situ, les opportunités de la déchloration réductrice, et in fine la réalisation d'un diagnostic pertinent.

Information	Paramètre	Taux de déchloration ou seuil de concentration dans l'eau	Objectifs et motivations
CARACTERISATION DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES			
Performance de la déchloration	Taux de déchloration (%)	> 60%	Prise en compte d'un aspect "semi-quantitatif" de la production des intermédiaires métaboliques chlorés et non chlorés. L'ensemble des intermédiaires métaboliques contribue à qualifier l'efficacité de la déchloration réductrice
		de 40 à 60%	
		de 20 à 40%	
		de 5 à 20 %	
		< 5%	
Métabolites "inoffensifs"	Ethène + Ethane	20 à 200 µg/L	Prise en compte forte des intermédiaires métaboliques "inoffensifs" qui traduisent une déchloration aboutie (produits non conservatifs)
Produit final	Chlorures	> 2 fois la concentration à l'amont (mg/L)	Si et seulement si les concentrations hors site sont homogènes. Cette mesure risque fort d'être non conclusive. Les chlorures peuvent être intégrés dans un bilan "chlore" (lorsqu'ils constituent un traceur conservatif)
CARACTERISATION DES CONDITIONS REDOX DE L'AQUIFÈRE			
Méthanogénèse	Méthane	> 1 mg/L	Le méthane est un élément robuste, facile à mettre en évidence. Il sera le principal indicateur des conditions très réduites.
Réduction des Sulfates	Sulfates	< 20 mg/L	La réduction des sulfates est difficile à mettre en évidence. La concentration doit être significativement inférieure à l'amont, le fer ferreux doit être supérieur à 2 mg/L et le POR (valeur lue) inférieur à -100mV. La production de sulfures n'a pas été retenue.
Réduction du fer ferrique (Fe III)	Fer ferreux (Fe II)	> 2 mg/L	
Réduction des nitrates	Nitrates	< 1 mg/L	Les nitrates ne sont pas présents dans tous les aquifères
Anaérobiose	Oxygène dissous (OD)	< 0,5 mg/L	Si OD > 0,5 mg/L et FeII < 2 mg/L (ou le POR positif), alors les voies de la dégradation sont strictement aérobies. Attention à la représentativité de la mesure
Pression électronique	Potentiel d'Oxydo-Réduction (POR avec électrode Ag/AgCl)	< +100 mV (Eh)	La mesure du POR est simple et suffisamment robuste pour confirmer la pression électronique du milieu
		< -100 mV (POR)	
	Alcalinité	> 2 fois la concentration à l'amont (mg/L)	L'alcalinité est un paramètre robuste, facile à mesurer, qui est utilisé pour valider l'appréciation d'une production de CO ₂
CARACTERISATION DES SOURCES DE CARBONE			
Carbone Organique Dissous "Non Purgeable"	COD-NPOC	> 10 mg/L	Prise en compte d'un aspect quantitatif du Carbone "non purgeable" disponible (ne renseigne pas sur la pérennité de la source de COD)
Carbone "Purgeable"	Composition carbonée : mesure des COV autres que les organo-chlorés (BTEX + Alkyl-benzènes + naphthalène)	> 2 mg/L	La mesure des COV (autres que les organo-chlorés) est à réaliser en cas de pollution par des hydrocarbures pétroliers (généralement BTEX et alkyl-benzènes + naphthalène). Ces composés sont "purgeables" et ne sont pas pris en compte dans la mesure du COD-NPOC. Leur présence est la garantie d'une source de carbone facile à dégrader si l'OD est présent.

TABLEAU 12 – TABLEAU DE SYNTHÈSE POUR L'ÉVALUATION QUALITATIVE DE LA BIODÉGRADATION DES ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES – ANALYSES EFFECTUÉES SUR DES ÉCHANTILLONS D'EAU

5.5 Exemples d'applications (sites industriels MACAOH)

5.5.1 Site A (sables, biodégradation forte)

5.5.1.1 Hydrogéologie et contexte de la pollution

Le site A est un site industriel en activité (montage et fabrication de pièces métalliques pour l'industrie), situé dans une plaine alluviale. Les sondages géologiques indiquent que l'aquifère est constitué d'alluvions sableuses reposant sur un substratum marneux. Une carte piézométrique, dressée entre le site et la rivière qui constitue l'exutoire de la nappe, indique un écoulement orienté globalement du Nord vers le Sud et des variations temporelles de la direction d'écoulement (amplitude de 30° sur 3 ans). On note une modification du gradient entre la zone du site (environ 0,3%) et le secteur compris entre le site et la rivière où le gradient est plus fort (0,8 à 1%).

Le niveau de la nappe se situe à environ 2 m de profondeur au droit du site. La conductivité hydraulique moyenne de l'aquifère alluvial est de $3 \cdot 10^{-4}$ m/s et la vitesse interstitielle moyenne de la nappe varie de 0,8 à 1,5 m/j.

La pollution en organo-chlorés est ancienne (environ 30 ans, débordements d'une cuve située dans une cave en sous-sol des ateliers). L'extension latérale de la zone source principale (25 m² environ) n'a pas été caractérisée en totalité (difficultés d'accès, site en activité et bâtiments) mais l'effort de caractérisation des sols a porté sur les profils verticaux au centre de la source. De la phase organique mobile, constituée d'un mélange PCE/TCE (environ 60/40 en fraction molaire), a été identifiée au contact alluvions/marnes (concentration totale maximale de l'ordre de 60 g/kg de MS, soit une saturation de l'ordre de 25%). La ZNS présente des concentrations très faibles dans les sols. En plus de la zone source principale, d'autres zones sources en organo-chlorés ont été identifiées sur le site et sur un site voisin situé en aval hydraulique. Deux sources d'hydrocarbures (émulsion d'huile de coupe et phase flottante d'huile minérale) ont également été identifiées sur le site.

Le panache d'organo-chlorés dissous issu de la source principale s'étend longitudinalement jusqu'à la rivière, soit environ 700 m, et présente une largeur importante, environ 300 m à proximité de la rivière. A environ 250 m en aval hydraulique de la source principale, ce panache est rejoint par une autre pollution organo-chlorée dissoute issue du site industriel situé en aval.

5.5.1.2 Evaluation qualitative de la biodégradation

Pour apprécier les processus biologiques in situ dans le cadre d'une évaluation qualitative de la biodégradation, tous les paramètres décrits précédemment ont été mesurés. Les prélèvements d'eau ont été réalisés dans des piézomètres situés dans le tube de courant central.

Les données sont présentées Tableau 13 et commentées au moyen des valeurs seuils préconisées.

Comment se caractérise la pollution organo-chlorée dans la zone la plus polluée ?

Le TCE est le principal organo-chloré du site en phase aqueuse (Pz9 et Pz11), même si le principal polluant sous forme de phase organique est le PCE. La concentration aqueuse « initiale » en PCE ne peut être mesurée, car la déchloration réductrice est particulièrement efficace et ce dès la zone source comme cela est parfois mentionné dans la littérature.

La déchloration réductrice aboutit rapidement à une production élevée de tous les intermédiaires métaboliques et en particulier de cis-DCE (Pz-11). Le cis-DCE ne constitue apparemment pas en zone source un goulot d'étranglement car les productions de CV et d'éthène sont importantes. Les taux de déchloration calculés sont donc assez élevés : respectivement 24 et 53% pour Pz9 et Pz11. Cette valeur est une moyenne des taux de déchloration du PCE et du TCE.

Il convient d'insister sur les productions très importantes d'éthène et d'éthane (Pz11, 1100 µg/L d'éthène, une concentration rarement rapportée dans la littérature) qui traduisent une déchloration réductrice efficace et aboutie.

La concentration très élevée en chlorures en amont hydraulique de la zone source ne permet pas l'exploitation de ce paramètre.

Pourquoi cette déchloration réductrice biologique est-elle efficace ?

Elle est efficace car les conditions redox sont celles de la méthanogénèse et ceci au droit présumé de la zone source (Pz9). Sur ce piézomètre, la concentration est légèrement inférieure à la valeur seuil, mais les piézomètres situés à l'aval proche de Pz9 (Pz11, puis Pz25) indiquent des productions considérables de méthane (17 à 21 mg/L). La mesure du POR confirme parfaitement la nature très réduite de la nappe sur ces piézomètres de la zone source et de son aval proche (-186 à -265 mV).

La réduction des sulfates n'est pas correctement démontrée au moyen des mesures réalisées et ces accepteurs d'électrons sont en concentrations élevées dans la zone la plus fortement polluée (70 à 90 mg/L). Les concentrations en sulfates sont élevées à l'entrée du site (55 à 100 mg/L) et hétérogènes. La caractérisation du redox indique clairement des conditions favorables à la déchloration réductrice et tout particulièrement aux halorespirateurs jusqu'à Pz25. Il est cependant possible que les concentrations très élevées en sulfates nuisent à une déchloration encore plus aboutie (compétition forte entre sulfato-réducteurs et halorespirateurs pour la disponibilité des électrons).

La mesure du fer ferreux (6 à 18 mg/L sur Pz9, Pz11 et Pz25) ne vient que confirmer la réduction du milieu, les nitrates et l'oxygène dissous étant par ailleurs absents ou quasiment absents à l'amont de la zone source. Enfin, l'alcalinité vient confirmer une production importante de CO₂ sur Pz25 (début du panache).

Sur ce site, et principalement dans la zone la plus fortement polluée, un faisceau d'indices particulièrement concordants traduit l'existence d'une dégradation biologique active.

Pourquoi les conditions redox sont-elles si réduites ?

La pollution par les organo-chlorés aliphatiques est accompagnée d'autres pollutions carbonées dont l'une est très ancienne et l'autre plus récente. Le carbone organique dissous (méthode NPOC) est élevé et nettement supérieur à la concentration seuil. Il constitue le « carburant » des réactions biologiques. Ce carbone accessible est utilisé en tant que donneur d'électrons par les microflores de l'aquifère et l'accepteur final d'électrons dominant (dans la zone source) est le CO₂ (réduit en méthane). Tant que du carbone accessible sera disponible, la méthanogénèse perdurera et la production très élevée d'éthène et d'éthane atteste que les déshalorespirateurs les plus performants (*Dehalococcoides ethenogenes* a par ailleurs été identifié au moyen d'une analyse de type 16s) sont présents et disposent de conditions physico-chimiques adéquates.

Cette source de carbone est-elle pérenne ?

Nous ne disposons pas de renseignements capables de confirmer cette hypothèse. La source de carbone est locale et probablement anthropique. En aval de la limite du site (200 m en aval hydraulique de la zone source), l'absence de carbone organique est démontrée (PzA et PzC). Les conditions redox deviennent insuffisamment réduites pour favoriser la déchloration réductrice (nappe de nouveau oxygénée, oxygène dissous proche de 1 mg/L).

Les conditions réduites sont-elles suffisantes pour satisfaire les exigences de protection des cibles ?

Non, car d'une part les dimensions de la zone « très réduite » sont insuffisantes pour que le temps de séjour des organo-chlorés permette une déchloration réductrice aboutie (éthène et éthane, intermédiaires inoffensifs) et, par ailleurs, le cis-DCE et surtout le CV atteignent les cibles identifiées (PzA et PzC). Par ailleurs, la dégradation biologique du TCE, du cis-DCE et du CV dans le panache « éloigné » (au-delà de PzC), en conditions devenues aérobies, se révèle parfaitement inefficace (résultats non présentés).

SITE A		AMONT	ZONE SOURCE	PANACHE			
			Pz9	Pz11	Pz25	PzA	PzC
Distance au centre de la zone source (m)		-250	0	10	65	190	470
Paramètres	Seuil	Mesure ou moyenne	Mesure	Mesure	Mesure	Mesure	Mesure
CARACTERISATION DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DES ORGANO-CHLORES ALIPHATIQUES							
Chloroéthènes et intermédiaires métaboliques (µg/L)	PCE	0	129	537	26	18	114
	TCE	0	22 153	147	71	55	313
	cis-DCE	0	8 734	21 665	265	281	990
	trans-DCE	0	51	59	0	15	0
	11-DCE	0	18	0	0	0	0
	CV	0	172	3 207	96	202	3
	Ethène	0	58	1 026	18	24	0
	Ethane	0	3	84	135	4	27
Taux de déchloration (%)	> 60%				74 (3)		
	de 40 à 60 %			53 (2)		59 (3)	
	de 20 à 40 %		24 (1)				39 (3)
	de 5 à 20 %						
	< 5%						
Ethène + Ethane (µg/L)	20 à 200	0	61	1110	153	28	27
Chlorures (mg/L)	> 2 fois concentration amont (mg/L)	198 et 469	323	237	162	279	174
CARACTERISATION DU REDOX IN SITU							
Méthane (mg/L)	> 1 mg/L	0	0,85	17	21,1	0,66	1,01
Sulfates (mg/L)	< 20 mg/L	55 et 100	95,2	73,2	22,7	128	36
Fer II (mg/L)	> 2 mg/L	1,2	6,3	10,2	18,1	2,08	0,14
Nitrates (mg/L)	< 1 mg/L	2	0	0	0	0	9,3
Oxygène dissous (mg/L)	< 0,5 mg/L	0.2 et 0.8	0,07	0	0,1	0,1	1,29
Potentiel Oxydo réduction (mV)	Eh < + 100 mV	225	2	-54	25	274	298
	POR < -100 mV	11	-212	-265	-186	60	81
Alcalinité (mg/L)	> 2 fois concentration amont (mg/L)	160	200	260	1260	280	260
CARACTERISATION DES SOURCES DE CARBONE							
COD-NPOC (mg/L)	> 10 mg/L	7	10	16	180	4,9	9,5
COV (BTEX + Alkyl-benzènes + naphthalène) (mg/L)	> 2 mg/L	0,001	0	0,036	0,034	0,001	0,005

(1) Moyenne PCE/TCE. Calcul sur le PCE, 35%, calcul sur le TCE, 13%

(2) Moyenne PCE/TCE. Calcul sur le PCE, 60%, calcul sur le TCE, 47%

(3) Moyennes données à titre indicatif, résultats n'ayant aucune pertinence (ne sont pas situés dans la zone la plus polluée, métabolites susceptibles d'avoir été transportés par la nappe et dégradés par oxydation aérobie pour PzC)
Les concentrations « 0 » correspondent à des concentrations inférieures à la limite de quantification

TABLEAU 13 – EVALUATION QUALITATIVE DE LA DÉGRADATION BIOLOGIQUE, MÉTHODOLOGIE MACAOH, SITE A

5.5.2 Site B (limons, volatilisation forte, biodégradation faible)

5.5.2.1 Hydrogéologie

Le site B est un ancien site industriel dont l'activité était la manipulation de produits chimiques, organiques et minéraux. Les sondages de sols indiquent que l'ensemble des horizons géologiques correspondent à une lithologie de type limons. Le substratum argileux a été atteint vers 14 mètres.

L'écoulement se fait globalement d'Ouest en Est et varie peu dans le temps. Le niveau de la nappe se situe à environ 1 m de profondeur. Le gradient moyen est de 1,4%. L'aquifère est faiblement transmissif et semi-captif avec une conductivité hydraulique moyenne de 8.10^{-7} m/s et une vitesse interstitielle moyenne de la nappe inférieure à 0,1 m/jour.

La pollution en organo-chlorés est ancienne (environ 40 ans, fuites de cuves de stockage et débordements lors de dépotages). La zone source a été délimitée à une superficie de l'ordre de 1500 m² (30 m dans la direction d'écoulement et 50 m dans la direction perpendiculaire). La répartition verticale de la pollution montre de la phase organique (mélange PCE/TCE, 67/33 en fraction molaire) sur toute l'épaisseur de l'aquifère avec une accumulation au contact limons/argiles (concentration totale maximale de l'ordre de 10 g/kg de MS, soit une saturation de 30% qui rend compte d'une phase organique mobile). La distribution verticale des intermédiaires métaboliques de la déchloration réductrice dans les sols est particulière puisque ces derniers (Cis-DCE et CV) ne sont identifiés que dans les horizons supérieurs du milieu poreux, essentiellement dans la zone non saturée [90]. De nombreux autres composés organo-chlorés aliphatiques sont présents : des chloroéthanes et des chlorométhanes ainsi que des hydrocarbures pétroliers (BTEX notamment), mais en concentrations nettement plus faibles.

Le panache d'organo-chlorés dissous issu de la zone source rend compte de concentrations proches de l'équilibre. La caractérisation du panache n'a pas été réalisée au-delà de 25 m en aval hydraulique de la source (impossibilité de prélever l'eau de nappe à l'extérieur du site).

5.5.2.2 Evaluation qualitative de la biodégradation

Pour l'évaluation qualitative de la biodégradation, tous les paramètres décrits précédemment ont été mesurés. Le prélèvement d'eau dans des piézomètres situés sur une même ligne de courant n'a pas été réalisé de façon satisfaisante, le panache n'ayant pu être investigué sur une distance suffisante.

Les données sont présentées Tableau 14 et commentées au moyen des valeurs seuils préconisées.

Comment se caractérise la pollution organo-chlorée dans la zone la plus polluée ?

La zone source est relativement étendue. Le piézomètre Pz103 est le plus représentatif de la zone source. Le piézomètre Pz107 est également situé dans la zone source, mais les concentrations en organo-chlorés aliphatiques sont beaucoup moins élevées. Pz36, également localisé dans la zone source, est un piézomètre atypique (faible profondeur : 6 m au lieu de 14 m pour tous les autres piézomètres).

Sur ce site, le PCE est le principal polluant, mais du fait de la solubilité supérieure du TCE, ce dernier constitue le principal organo-chloré en solution aqueuse. Le cis-DCE est en concentrations relativement élevées (6 à 24 mg/L), mais en regard des concentrations très élevées en PCE et TCE (proches des concentrations d'équilibre), les taux de déchloration sont faibles, voire très faibles en Pz103 (11%). Rappelons que ce taux correspond à la moyenne des taux PCE et TCE. Sur Pz103, le taux de déchloration calculé sur le TCE n'est que de 1%. Il est probable que cette dernière valeur soit la plus représentative (il est peu réaliste d'envisager une origine strictement biologique du TCE). Sur Pz107, les taux de déchloration sont proches de 30%, notamment du fait d'une forte conversion en cis-DCE. Mentionnons que le 11-DCE n'est pas pris en compte dans le calcul du taux de déchloration, ce composé étant principalement issu de la déchloration du 1,1,1-TCA, présent en fortes concentrations sur le site.

La déchloration réductrice aboutit à une production de tous les intermédiaires métaboliques, mais les produits inoffensifs (« pseudo finaux ») que sont l'éthène et l'éthane sont en concentrations faibles (inférieures aux seuils), sauf sur Pz36.

La manipulation de sels sur le site ne permet pas d'exploiter le paramètre « chlorures ».

Pourquoi cette déchloration réductrice est-elle peu efficace ?

La déchloration réductrice est peu efficace car les conditions de l'aquifère ne sont pas suffisamment réduites.

L'oxygène dissous est présent, le plus souvent à l'état de traces, mais les mesures sont peut-être peu représentatives compte tenu du faible renouvellement de l'eau dans le piézomètre. Les concentrations en nitrates sont très élevées. Globalement, le fer ferreux est absent (sauf en Pz36). Les sulfates ne sont pas réduits et par ailleurs les concentrations sont très élevées et particulièrement hétérogènes. Le méthane est toujours identifié, souvent à l'état de traces.

La lecture des mesures réalisées sur ce site montre bien l'utilité d'une lecture concomitante de plusieurs paramètres pour obtenir une représentation correcte des conditions redox de l'aquifère. Comment définir en effet un environnement dans lequel il y a la présence simultanée d'oxygène dissous et de méthane ? Dans ces conditions, c'est la mesure du fer ferreux, de l'alcalinité et du POR qui viennent confirmer que, globalement, le milieu n'est pas anaérobie, ni même anoxique (pas de fer ferreux). La présence de méthane est en quelque sorte accidentelle (0,15 à 0,27 mg/L).

A l'inverse, ces mêmes mesures montrent sur Pz36 (situé également en zone source) une poche « plus réduite » au milieu d'un environnement « oxydé ». Sur ce piézomètre, l'ensemble des mesures tend à montrer que la concentration en oxygène dissous n'est pas représentative car la déchloration réductrice des chloroéthènes est possible (méthane élevé, fer ferreux présent, POR négatif (sans indiquer des conditions très réduites) et alcalinité nettement plus élevée).

Pourquoi les conditions redox sont-elles si peu réduites ?

Il n'existe pas de carbone organique « naturel ». Le COD-NPOC est quasi-inexistant. Les sources de carbone anthropiques (BTEX et alkyl-benzènes) sont en faibles concentrations (0,1 à 0,5 mg/L). Les conditions ne sont pas réunies pour soumettre le milieu aqueux souterrain à des conditions anaérobies.

Les mesures sont-elles représentatives ?

Un aquifère peu perméable comme que c'est le cas du site B génère des problèmes de représentativité des mesures, induits en particulier par un faible renouvellement de l'eau dans le piézomètre lors de l'échantillonnage d'eau (rabattement important du niveau de la nappe, recharge possible en oxygène atmosphérique durant le prélèvement d'eau, ...).

Par ailleurs, vis-à-vis d'un milieu bien perméable, un tel milieu a davantage tendance à constituer des « niches biologiques » à une échelle très petite, avec des conditions redox différentes, qui peuvent aboutir à des indications contradictoires telles que la présence d'oxygène dissous associée à une production de méthane. Dans une telle situation, l'évaluation pourrait être utilement complétée par une approche plus détaillée (3D), les profils verticaux en oxygène dissous mesurés en conditions statiques (sonde descendue à différentes profondeurs dans le piézomètre) montrant dans certains piézomètres des niveaux dépourvus d'oxygène et des niveaux aérobies.

Les conditions réduites sont-elles suffisantes pour satisfaire les exigences de protection des cibles ?

Non, car d'une part l'activité de la déchloration réductrice est faible (le cis-DCE représente certainement un goulot d'étranglement) et d'autre part les quantités d'organo-chlorés aliphatiques sont très importantes. La dégradation aérobie est certainement très inefficace car les concentrations de cis-DCE et CV sont relativement élevées.

SITE B		AMONT	ZONE SOURCE			PANACHE	
		Moyenne Pz1/Pz100	Pz103	Pz107	Pz36 (atypique)	Pz115	Pz116
Distance à la zone source (m)		-60	0	0	0	25	25
PARAMETRES	Seuil	Mesure	Mesure	Mesure	Mesure	Mesure	Mesure
CARACTERISATION DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DES ORGANO-CHLORES ALIPHATIQUES							
Chloroéthènes et intermédiaires métaboliques (µg/L)	PCE	403	104 155	16 975	5 293	59 540	12 728
	TCE	258	251 008	6 388	7 423	143 560	36 473
	cis-DCE	15	6 920	24 410	37 373	4 073	35 130
	trans-DCE	0	57	124	154	59	149
	11-DCE	0	132	28	1 744	49	109
	CV	10	200	368	2 009	9	617
	Ethène	0	8	11	327	48	7
	Ethane	0	0	1	14	243	1
Taux de déchloration (%)	> 60%						
	de 40 à 60 %				40		
	de 20 à 40 %			32 (2)			28
	de 5 à 20 %		11 (1)			11	
	< 5%						
Ethène + Ethane (µg/L)	20 à 200	0	8	12	341	291	8
Chlorures (mg/L)	> 2 fois concentration amont (mg/L)	28 (de 16 à 40)	136	160	298	39	80
CARACTERISATION DU REDOX IN SITU							
Méthane (mg/L)	> 1 mg/L	0,02	0,27	0,15	5,53	0,06	0,96
Sulfates (mg/L)	< 20 mg/L	285 (de 205 à 364)	302	269	187	74	34
Fer II (mg/L)	> 2 mg/L	0,05	0,53	0,11	2,0	ND	0,02
Nitrates (mg/L)	< 1 mg/L	71 (de 17 à 126)	149	79	0	10	3
Oxygène dissous (mg/L)	< 0,5 mg/L	2,3	1,21	0,2	2,76	1,52	0,64
Potentiel Oxydo réduction (mV)	Eh < +100 mV	380	430	300	136	124	291
	POR < -100 mV	179	215	85	-80	-92	75
Alcalinité (mg/L)	> 2 fois concentration amont (mg/L)	160	280	320	520	340	380
CARACTERISATION DES SOURCES DE CARBONE							
COD-NPOC (mg/L)	> 10 mg/L	1,4	3	2,8	3	2,8	
COV (BTEX + Alkyl-benzènes + naphtalène) (mg/L)	> 2 mg/L	0	0,52	0,015	0,11	0,06	0,02

(1) Moyenne PCE/TCE. Calcul sur le PCE, 20%, calcul sur le TCE, 1%

(2) Moyenne PCE/TCE. Calcul sur le PCE, 36%, calcul sur le TCE, 29%

Les concentrations « 0 » correspondent à des concentrations inférieures à la limite de quantification. ND, non déterminé

TABLEAU 14 – EVALUATION QUALITATIVE DE LA DÉGRADATION BIOLOGIQUE, MÉTHODOLOGIE MACAOH, SITE B

5.5.3 Site C (Plate-forme expérimentale SCERES à Strasbourg)

5.5.3.1 Hydrogéologie

Le site C est la plate-forme expérimentale SCERES de l'IMFS/IFARE située à Strasbourg. Trois essais d'infiltration de TCE ou de TCE/PCE ont été expérimentés dans le cadre du programme MACAOH (cf. Rapport final MACAOH « Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg »).

La plate-forme est constituée d'un bassin en béton de grande taille (longueur 25 m, largeur 12 m, profondeur 3 m), rempli de sable, avec un niveau d'eau imposé en amont et en aval pour simuler une nappe.

La configuration de base est bicouche : le milieu principal (conductivité hydraulique $K = 9 \times 10^{-4}$ m/s, épaisseur 2,5 m) repose sur une couche plus perméable d'épaisseur 50 cm ($K = 6 \times 10^{-3}$ m/s) assurant un drainage au fond. Selon les essais, des hétérogénéités constituées de sable fin ont été introduites en surface ou à l'intérieur du milieu principal. La porosité cinématique du milieu principal est de 40%. La vitesse intrinsèque moyenne est de l'ordre de 0,4 m/j (fonction du gradient hydraulique imposé).

Les données retenues pour l'évaluation de la biodégradation correspondent à l'essai n°3 (infiltration d'un mélange TCE/PCE, configuration du bassin avec toutes les hétérogénéités).

5.5.3.2 Evaluation qualitative de la biodégradation

Comment se caractérise la pollution organo-chlorée dans la zone la plus polluée ?

Le polluant est un mélange PCE/TCE. L'évolution des concentrations dans l'eau et le gaz a été suivie et un contrôle des paramètres qui rendent compte de la dégradation biologique a été réalisé. Les concentrations en TCE et en PCE à l'aval immédiat de la zone source sont très élevées (respectivement de l'ordre de 200 et 30 mg/L). Les données sont présentées Tableau 15.

Une absence totale d'intermédiaires métaboliques de la déchloration réductrice des chloroéthènes est observée (cis-DCE, 6 µg/L, seul intermédiaire métabolique identifié, et seulement mesuré dans le panache). Aucune production de chlorures n'est observée. La dégradation biologique du PCE est inexistante (voire impossible) sur ce site. L'absence de méthane et de composés organiques autres que les chloroéthènes rend parfaitement improbable la dégradation biologique aérobie cométabolique du TCE.

Pourquoi cette déchloration réductrice est-elle totalement inefficace ?

La déchloration réductrice est inefficace car les conditions de l'aquifère sont aérobies. Cette aérobose est confirmée par la présence d'oxygène dissous et par une absence de consommation des nitrates. Le POR est par ailleurs très nettement positif.

Le milieu n'étant pas anoxique, il est normal de ne pas observer une diminution de la concentration en sulfates et de constater une absence totale de méthane.

Pourquoi les conditions redox ne sont-elles pas réduites ?

La pollution par organo-chlorés aliphatiques n'est pas associée à une présence de carbone organique disponible. Les premiers accepteurs d'électrons, l'oxygène dissous et les nitrates, ne sont donc pas consommés par les microflore et le milieu n'est ni anoxique, ni bien sûr anaérobie. Ces conditions ne peuvent pas produire un environnement favorable à la déchloration réductrice (métabolique ou cométabolique).

Paramètre	Seuil	Mesure (aval immédiat de la zone source)	Commentaire
CARACTERISATION DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE DES ORGANO-CHLORES ALIPHATIQUES			
Taux de déchloration des chloroéthènes (%)	> 60%		
	de 40 à 60		
	de 20 à 40		
	de 5 à 20		
	< 5%	0,05%	6 µg/L de cis-DCE mesurés dans le panache
Ethène + Ethane (µg/L)	20 à 200 µg/L	0	
Chlorures (mg/L)	> 2 fois concentration amont	38,0	(amont 39,1 mg/L)
CARACTERISATION DES CONDITIONS REDOX DE L'AQUIFERE			
Méthane (mg/L)	> 1 mg/L	0	
Sulfates (mg/L)	< 20 mg/L	67,6	(amont 67 mg/L)
Fer II (mg/L)	> 2 mg/L	ND	
Nitrates (mg/L)	< 1 mg/L	15,2	(amont 15,5 mg/L)
Oxygène dissous (mg/L)	< 0,5 mg/L	1,50	Voie aérobie obligatoire
Potentiel Oxydo réduction (mV)	Eh < + 100 mV		
	POR < -100 mV	120	
Alcalinité (mg/L)	> 2 fois concentration amont	ND	
CARACTERISATION DES SOURCES DE CARBONE			
COD-NPOC (mg/L)	> 10 mg/L	2,1	
COV (BTEX, Alkyl-benzènes + naphthalène) (mg/L)	> 2 mg/L	0,025	

Les concentrations « 0 » correspondent à des concentrations inférieures à la limite de quantification. ND, non déterminé.

TABLEAU 15 - EVALUATION QUALITATIVE DE LA DÉGRADATION BIOLOGIQUE, MÉTHODOLOGIE MACAOH, SITE C

6 ETAPE 3 : EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE

6.1 Objectifs et méthodes

Ce chapitre présente une méthodologie permettant de **quantifier, au temps t de l'étude, (1) la contribution de chaque mécanisme dans l'Atténuation Naturelle de la zone source et des panaches d'organo-chlorés dissous et/ou gazeux, et (2) les taux de (bio)dégradation des organo-chlorés dans les panaches (dissous et gazeux).**

La méthodologie proposée repose sur **la mise en œuvre, pour des scénarios types, de bilans de masse** à partir des données acquises dans le cadre de la caractérisation de la pollution du site.

Ces données, dont l'acquisition est décrite § 3.7, sont un pré-requis à la mise en œuvre des bilans de masse. Selon les situations, cette méthodologie peut nécessiter l'acquisition de données complémentaires à celles déjà connues pour la réalisation des étapes 1 et 2. Elle nécessite en particulier une distribution spécifique des données dans l'espace 2D voire 3D, notamment au niveau des limites du (ou des) volume(s) de contrôle sur lesquels les bilans sont réalisés.

Les scénarios décrits ne sont pas exhaustifs (en termes de mécanismes notamment). Ils sont donnés à titre d'illustration et seront adaptés aux conditions hydrogéologiques, géochimiques, biologiques et historiques (mise en place de la zone source notamment) spécifiques du site étudié.

L'évaluation quantitative de l'Atténuation Naturelle permet en outre de **mettre à jour le schéma conceptuel initial** réalisé à l'étape 1, en mettant en lumière les mécanismes prépondérants. A ce titre, cette étape constitue **l'un des préalables aux travaux de modélisation numérique**, le choix des mécanismes à prendre en compte orientant le choix des fonctionnalités d'écoulement et de transport, et donc des outils de calcul (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères »).

Cette étape d'évaluation quantitative des mécanismes d'AN est fondée sur une approche analytique, qui induit parfois des simplifications (traitement mathématique des équations et/ou des hypothèses sur les mécanismes) pour faciliter sa mise en œuvre tout en interprétant au mieux les données acquises. Ces simplifications peuvent, certes, amener à des solutions approchées du problème posé mais permettent, outre de répondre aux deux objectifs précédemment cités, (i) de fournir une première estimation des paramètres difficilement mesurables sur site (dispersivités, taux de biodégradation, ...) pour alimenter d'éventuelles simulations numériques, (ii) de réaliser rapidement des études de sensibilité sur les paramètres des mécanismes considérés dans les bilans de masse.

Enfin, l'étape 3 constitue, dans la démarche générale, la première approche quantitative permettant d'évaluer la possibilité d'une mise en œuvre de l'Atténuation Naturelle sous Surveillance pour le site étudié. C'est donc **une étape incontournable à la justification du choix de l'ANS comme solution envisageable pour la dépollution du site.**

6.2 Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans la zone source (zone saturée et zone non saturée)

6.2.1 Démarche générale

La démarche consiste à évaluer les flux massiques issus de la dissolution et/ou de la volatilisation de la phase organique présente dans la zone source. L'estimation de la composition, de la localisation et du volume de phase organique se fera à partir d'une méthodologie fondée sur les concentrations dans les sols telle que décrite dans le Guide méthodologique MACAOH « Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques ».

L'évaluation des flux dissous et volatilisés s'effectue au travers d'un **bilan de masse en composés organo-chlorés sur un volume de contrôle²⁰ situé autour de la zone source**, ce qui revient à estimer le flux de vapeurs transitant à l'interface sol/atmosphère et le flux dissous transitant au travers de la section aval de la zone source, comme illustré Figure 36.

L'équation (5) est appliquée à la phase organique présente en zone source (phase organique supposée immobile), et intégrée sur le volume de contrôle autour de la zone source en faisant certaines hypothèses (absence de terme puits/source pour la phase organique dans la zone source et absence de dégradation de la phase organique). Le bilan de masse peut alors s'écrire sous la forme suivante en supposant que les intégrales des termes de transfert de masse interphase phase organique/eau et phase organique/phase gazeuse puissent être approchés respectivement par le flux de composés dissous transitant par la section aval du volume de contrôle et par le flux de composés gazeux transitant par la section au sol du volume de contrôle :

$$-\frac{dM_o}{dt}(t) = \Phi_{total}^{dissous}(x = x_{section}, t) + \Phi_{total}^{vapeurs}(z = z_{sol}, t) \quad (60)$$

M_o	masse de phase organique présente dans la zone source [M]
t	temps [T]
$\Phi_{total}^{dissous}(x = x_{section}, t)$	flux massique d'organo-chlorés dissous issus de la zone source et transitant à travers la section située en aval de la zone source à l'abscisse $x_{section}$ à l'instant t [MT ⁻¹]
$\Phi_{total}^{vapeurs}(z = z_{sol}, t)$	flux massique de vapeurs d'organo-chlorés issues de la zone source et transitant à l'interface sol/atmosphère située à la cote z_{sol} à l'instant t [MT ⁻¹]

La position et la taille du volume de contrôle sur lequel sera réalisé le bilan de masse devront être fixées pour intercepter la totalité du flux de composés dissous et volatilisés. En particulier, il conviendra d'élargir la section de nappe en aval immédiat de la zone source pour prendre en compte l'effet de dispersion hydrodynamique latérale tout en veillant à ne pas placer cette section de nappe trop loin de la zone source compte tenu des possibles effets de la biodégradation. De même, pour la zone non saturée, il conviendra d'augmenter la surface de la section au sol dans les directions x et y pour tenir compte des effets de diffusion latérale des vapeurs.

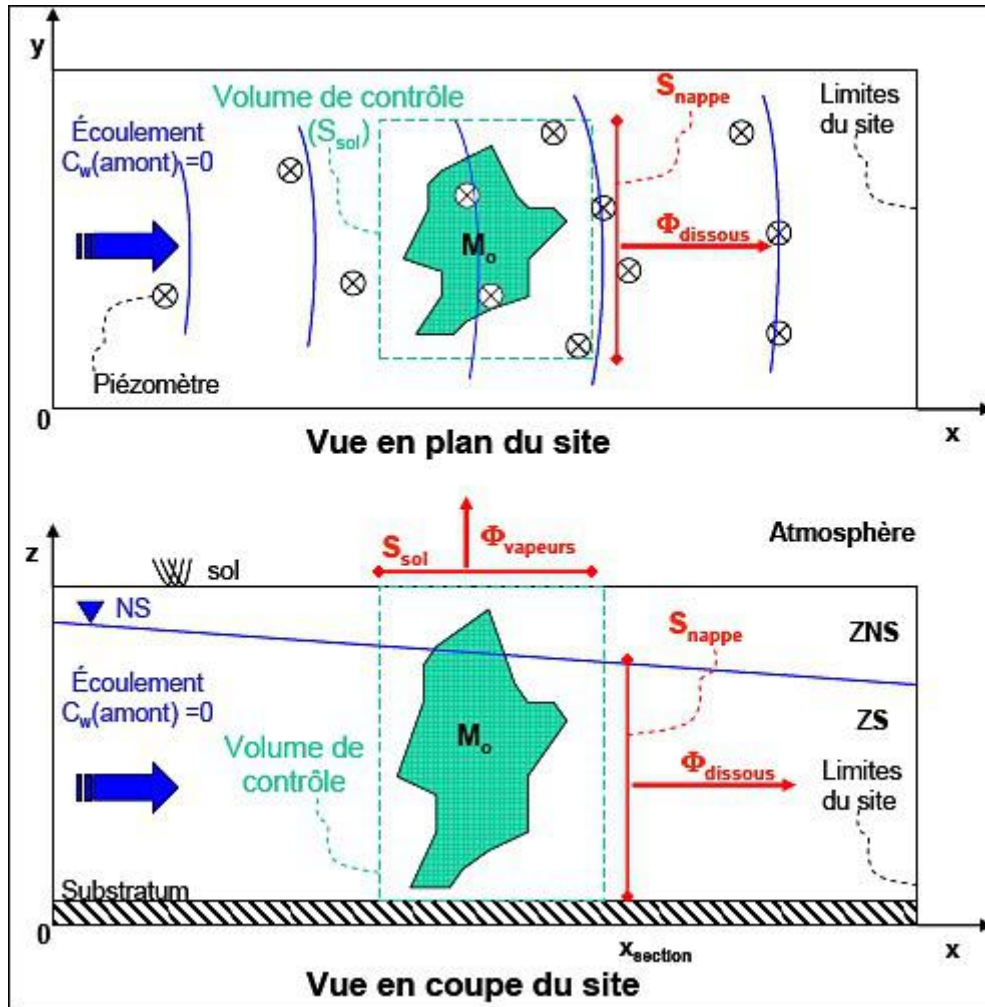
Une fois défini le volume de contrôle, l'évaluation du flux de composés dissous se fera à partir des paramètres hydrodynamiques (conductivité hydraulique de chaque niveau lithologique, gradient hydraulique..., cf. § 3.7.1) et des concentrations en composés dissous dans la nappe (cf. § 3.7.3). Le flux de composés volatilisés sera estimé par des mesures de flux de vapeurs à l'interface sol/atmosphère à l'aide de chambres à flux ou par des mesures de concentrations gazeuses à plusieurs profondeurs à l'aide de cannes gaz ou de piez-air (cf. § 3.7.4).

La biodégradation des organo-chlorés au droit de la zone source est prise en compte au travers des composés organo-chlorés mesurés (composés parents et intermédiaires métaboliques) sur les sections de nappe et à l'interface sol/atmosphère (cf. § 6.2.4).

²⁰ Le volume de contrôle est le volume d'aquifère retenu dans lequel est effectué le bilan de masse.

Les autres mécanismes de transfert de masse entre ZNS et ZS (volatilisation depuis la nappe vers la ZNS, lessivage de la zone source dans la ZNS par la pluie, ...) sont potentiellement présents au droit de la zone source. Ces mécanismes sont de fait intégrés dans l'évaluation des flux massiques dissous et volatilisés puisqu'ils ne font que transférer la pollution d'un compartiment à l'autre sans induire de sortie de masse supplémentaire du volume de contrôle (en négligeant les effets du régime transitoire).

Certains effets d'accumulation de masse dans le volume de contrôle (adsorption notamment) peuvent être négligés vis-à-vis de la dissolution et de la volatilisation. En tout état de cause, ils peuvent même être nuls sous certaines conditions, en particulier dans le cas d'un état stationnaire.



C_w : concentration dans la nappe ; M_o : masse de phase organique dans la zone source ; NS : niveau statique de la nappe ; S_{sol} : section de contrôle à l'interface ZNS/atmosphère ; S_{nappe} : section de contrôle dans la nappe en aval de la source ; ZNS : Zone Non Saturée ; ZS : Zone Saturée ; $\Phi_{dissous}$: flux massique de composés dissous dans la nappe issus de la source et transportés par celle-ci ; $\Phi_{vapeurs}$: flux massique de composés gazeux émis par la source vers l'atmosphère

FIGURE 36 - SCHÉMATISATION DU BILAN DE MASSE DE LA ZONE SOURCE

6.2.2 Evaluation du flux massique de composés dissous issus de la zone source

Le flux massique de composés dissous dans la nappe issu de la dissolution de la zone source est évalué à partir de concentrations mesurées dans une section représentative d'aquifère située en aval immédiat de la zone source, c'est-à-dire de dimensions suffisantes pour prendre en compte l'ensemble des filets d'eau polluée par le contact phase organique/eau lors du passage de la nappe au travers de la zone source.

En supposant l'absence de biodégradation dans la nappe à proximité de la zone source, le flux massique convectif à l'instant t d'un composé i présent dans la phase organique et dissous dans la nappe transitant par une section unitaire de nappe peut s'écrire (le flux lié à la dispersion est négligé) :

$$d\Phi_{i,x}^{\text{dissous}} = C_{w,i} \cdot V_{w,x} \cdot dS_{\text{nappe},x} \quad (61)$$

$d\Phi^{\text{dissous}}$	flux massique convectif [MT ⁻¹]
$C_{w,i}$	concentration du composé i dissous dans la nappe [ML ⁻³]
$V_{w,x}$	vitesse de Darcy dans la nappe selon l'axe d'écoulement local, noté x [LT ⁻¹]
$dS_{\text{nappe},x}$	section unitaire de nappe représentative située immédiatement en aval de la zone source, orientée perpendiculairement à l'axe d'écoulement local et sur laquelle $C_{w,i}$ et $V_{w,x}$ sont considérées uniformes [L ²]

Pour une phase organique multi-composés, en considérant une distribution hétérogène des polluants et des vitesses dans la zone source, le flux massique convectif total de composés issus de la zone source et transportés par la nappe à travers une section représentative de la nappe située à l'abscisse x_{section} à l'instant t peut s'écrire (Figure 37) :

$$\Phi_{\text{total}}^{\text{dissous}}(x = x_{\text{section}}) = \sum_{y,z \text{ de } S_{\text{nappe}}} \left(\sum_{i \text{ dans phase}} C_{w,i}(x_{\text{section}}, y, z) \cdot V_{w,x}(x_{\text{section}}, y, z) \cdot dy \cdot dz \right) \quad (62)$$

$\Phi_{\text{total}}^{\text{dissous}}$	flux massique convectif total de composés issus de la zone source [MT ⁻¹]
$C_{w,i}(x_{\text{section}}, y, z)$	concentration locale au point (y, z) du composé i , présent dans la phase organique, dissous dans la nappe au droit de la section verticale d'intérêt située à l'abscisse x_{section} [ML ⁻³]
$V_{w,x}(x_{\text{section}}, y, z)$	vitesse locale de Darcy dans la nappe selon l'axe d'écoulement, noté x , [LT ⁻¹]
dy et dz	dimensions caractéristiques d'une section unitaire selon les axes perpendiculaires à la direction d'écoulement (largeur et profondeur) dans la section de nappe représentative, S_{nappe} , située immédiatement en aval de la zone source à l'abscisse x_{section} [L]

Le flux ainsi estimé est égal au flux massique convectif d'organo-chlorés dissous issus de la zone source seulement si les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- la nappe n'est pas polluée en amont de la zone source, c'est-à-dire le flux de composés dissous à l'amont de la zone source est nul. Dans le cas contraire, il convient de retrancher le flux massique transitant à l'amont de la zone source à celui calculé en sortie de zone source ;
- la dispersion latérale des écoulements dans la zone source est négligeable, c'est-à-dire les flux de composés dissous qui transitent à travers les faces latérales (plans Oxz) sont nuls. Dans le cas contraire, il conviendra d'adapter les limites de la section sur laquelle le bilan de masse sera réalisé, notamment en l'élargissant latéralement. Cette condition implique une bonne caractérisation des concentrations dans la nappe avec un maillage relativement fin dans le panache autour de la zone source (à l'aval immédiat mais également aux limites latérales du volume de contrôle) ;
- la biodégradation est négligée (pour une prise en compte de ce mécanisme, voir § 6.2.4).

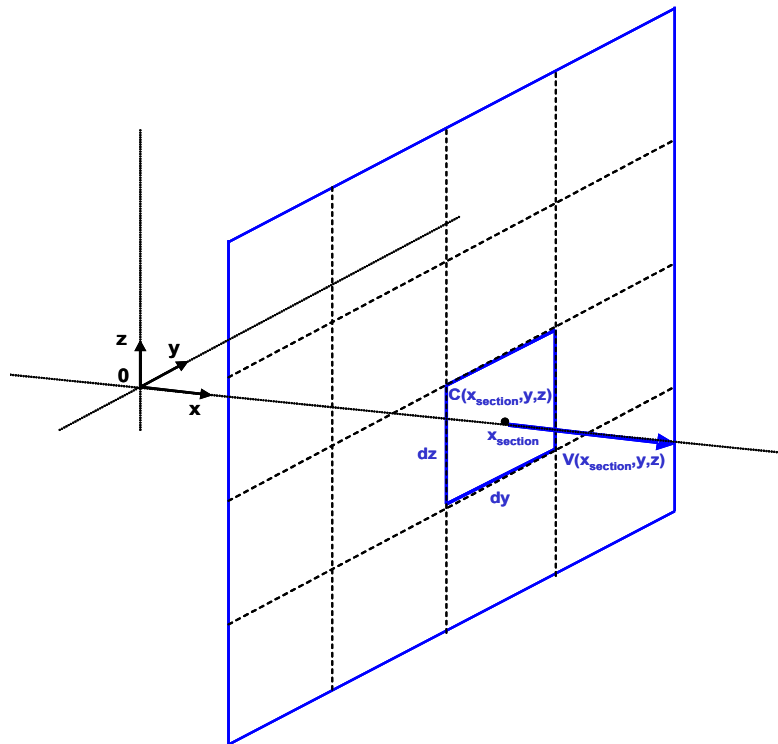


FIGURE 37 - DISCRÉTISATION DANS LE PLAN VERTICAL DU FLUX MASSIQUE DE COMPOSÉS DISSOUS TRANSPORTÉS PAR LA NAPPE À TRAVERS UNE SECTION REPRÉSENTATIVE

Les données nécessaires à l'évaluation sont des mesures moyennes ou des mesures ponctuelles selon le degré d'hétérogénéité du milieu et de la pollution et selon la précision recherchée :

- ◆ la concentration en organo-chlorés dans la nappe est mesurée à partir de prélèvements d'eau effectués dans la section représentative considérée. Le prélèvement se fait soit à l'aide d'un pompage d'eau de nappe dans un piézomètre (concentration moyenne en z dans chaque ouvrage) soit à l'aide d'un préleveur d'eau multi-niveaux ou d'un échantillonneur à l'avancement d'eau interstitielle (profil de concentration en z ; cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères » pour une description des outils de prélèvement) ;
- ◆ la vitesse moyenne est déduite de cartes piézométriques et d'essais de pompage ou de traçages. La caractérisation détaillée des vitesses peut être évaluée à partir de profils en z des vitesses dans un piézomètre (micromoulinet, profil de disparition de traceur, ...).

La discrétisation des grandeurs de concentration et de vitesse en y et en z sur la section de nappe assure une estimation plus précise du flux de composés dissous. **Les zones sources de type organo-chlorés étant généralement fortement hétérogènes, il est recommandé une caractérisation détaillée (discrétisation dans le plan Oyz) de ces grandeurs.**

6.2.3 Evaluation du flux massique de composés volatilisés issus de la zone source

La zone source est formellement présente à la fois dans la zone saturée (ZS) et dans la zone non saturée (ZNS). Ainsi au droit de la zone source, le flux d'organo-chlorés gazeux mesuré intègre théoriquement les flux de vapeurs issus de la phase organique, de la phase adsorbée et de la phase dissoute (en ZS ou en ZNS).

Ce flux de vapeurs est émis depuis l'air de la zone non saturée vers l'atmosphère à travers une section de sol (interface ZNS/atmosphère) englobant a minima la zone source dans un plan horizontal. Les dimensions de la section de sol seront adaptées en fonction des dimensions du panache de vapeurs issues de la zone source.

En supposant l'absence de biodégradation dans la nappe ainsi que dans les phases gazeuse et aqueuse de la ZNS à proximité de la zone source, le flux massique à l'instant t d'un composé gazeux issu de la zone source transitant à l'interface ZNS/atmosphère peut être directement mesuré à l'aide d'une chambre à flux ou estimé à partir de mesures de concentrations en vapeurs dans des cannes gaz/piez-air et de la loi de Fick (cf. § 3.74).

Pour une phase organique multi-composés, en considérant une distribution hétérogène des flux de vapeurs et l'absence de biodégradation dans la nappe ainsi que dans les phases gazeuse et aqueuse de la ZNS à proximité de la zone source, le flux massique total de vapeurs d'organo-chlorés issu de la zone source transitant à travers l'interface sol/atmosphère située à la cote z_{sol} à l'instant t peut s'écrire (cf. Figure 38) :

$$\Phi_{total}^{vapeurs}(z = z_{sol}) = \sum_{x,y \text{ de } S_{sol}} \left(\left(\sum_{i \text{ dans phase}} d\Phi_{g,i}(x,y,z_{sol}) \right) \cdot dx \cdot dy \right) \quad (63)$$

Φ_{total}^{vapeur}	flux massique total de vapeurs d'organo-chlorés issu de la zone source [MT ⁻¹]
$d\Phi_{g,i}(x,y,z_{sol})$	flux massique local au point (x,y) du composé i par unité de surface, présent dans la phase organique, sous forme vapeur dans la ZNS au droit de la section horizontale à la cote z_{sol} [ML ⁻² T ⁻¹]
dx et dy	dimensions caractéristiques d'une section unitaire selon les axes perpendiculaires à la section horizontale (longueur et largeur) à l'interface sol/atmosphère [L]

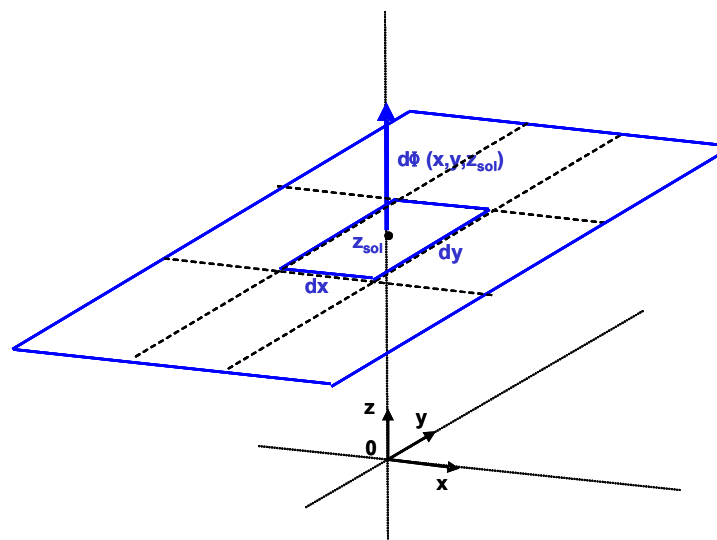


FIGURE 38 - DISCRÉTISATION DANS LE PLAN HORIZONTAL DU FLUX MASSIQUE DE VAPEURS À TRAVERS UNE SECTION REPRÉSENTATIVE DE L'INTERFACE SOL/ATMOSPHÈRE

Les flux de vapeurs d'organo-chlorés rendent compte potentiellement de flux diffusifs et de flux convectifs. En fonction des situations, les flux convectifs pourront être négligés.

Comme explicité précédemment (§ 3.7.4), l'acquisition sur site du flux de vapeurs est réalisable de deux manières :

- mesure directe du flux par unité de surface à l'aide de chambres à flux placées à l'interface sol/atmosphère. Cette méthode peut inclure sous certaines conditions (hétérogénéité de pression au sein de la ZNS) de la convection ;
- mesure directe de concentrations gazeuses dans la ZNS à différentes profondeurs sur une même verticale, à l'aide de cannes gaz ou de piez-air, puis calcul du flux diffusif à l'aide de la loi de Fick à l'aide de l'équation 9 appliquée à l'axe des z.

Pour estimer spécifiquement le flux convectif, une approche par modélisation (analytique ou numérique) prenant en compte les conditions qui génèrent ces flux convectifs (présence de bâtiments, dépression, gradient de température ...) est généralement nécessaire.

Les flux de vapeurs (diffusifs et convectifs) ainsi estimés sont égaux au flux total de vapeurs émis par la zone source seulement si les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- la diffusion ou le transport des vapeurs issues de la zone source se fait principalement selon l'axe vertical,
- la biodégradation est négligée (pour une prise en compte de ce mécanisme, voir § 6.2.4).

Les zones sources de type organo-chlorés étant généralement fortement hétérogènes, il est recommandé une caractérisation détaillée (discrétisation dans le plan Oxy) des flux gazeux.

6.2.4 Prise en compte de la biodégradation des organo-chlorés dans la zone source

En l'état actuel des connaissances, il existe un consensus dans la littérature pour affirmer qu'une phase organique constituée d'organo-chlorés n'est pas susceptible d'être biodégradée. Seuls les composés en solution aqueuse ou éventuellement en phase gazeuse peuvent être dégradés biologiquement (s'ils sont dégradables et si les conditions sont propices).

Par contre, de nombreuses expérimentations ont démontré que **la biodégradation peut être très efficace au droit des zones sources** (travaux en laboratoire et sur site, en particulier dans le cadre du programme MACAOH). Ainsi, dans une zone source, il peut y avoir concomitance de la dissolution et de la biodégradation, ou de la volatilisation et de la biodégradation, cette dernière pouvant accélérer les cinétiques de dissolution et de volatilisation du fait de la consommation des composés dissous ou gazeux (augmentation locale (à l'échelle du pore) du gradient de concentrations).

Dans l'hypothèse où la biodégradation est active au droit de la zone source, elle peut être prise en compte en faisant **un bilan sur le nombre de moles de phase organique dans la zone source** à partir des flux molaires de composés dissous et de vapeurs en tenant compte de tous les composés présents dans la nappe et dans la ZNS susceptibles d'être des métabolites de dégradation (biologique ou abiotique) des composés présents dans la phase organique.

L'évaluation des mécanismes au droit de la zone source s'effectue alors au travers d'un **bilan molaire** en organochlorés, illustré Figure 36, et qui peut s'écrire :

$$-\frac{1}{MW_o(t)} \cdot \frac{dM_o}{dt}(t) = \sum_{y,z_de_S_{nappe}} d\Phi_{total,molaire}^{dissous}(x = x_{section}, y, z, t) \cdot dy \cdot dz + \sum_{x,y_de_S_{sol}} d\Phi_{total,molaire}^{vapeurs}(x, y, z = z_{sol}, t) \cdot dx \cdot dy \quad (64)$$

M_o	masse de phase organique présente dans la zone source [M]
MW_o	masse molaire de la phase organique à l'instant t [Mmole ⁻¹]. Pour une phase organique multi-composés, du fait des mécanismes sélectifs de dissolution et de volatilisation, cette grandeur n'est pas constante dans le temps car elle est fonction de la composition de la phase organique
t	temps [T]
$d\Phi_{total,molaire}^{dissous}(x = x_{section}, y, z, t)$	flux molaire d'organo-chlorés dissous issu de la zone source par unité de surface au point (y,z) à travers la section verticale de la nappe, S_{nappe} , en aval de la source et située à l'abscisse $x_{section}$ à l'instant t [mole L ⁻² T ⁻¹]
$d\Phi_{total,molaire}^{vapeurs}(x, y, z = z_{sol}, t)$	flux molaire de vapeurs d'organo-chlorés issu de la zone source par unité de surface au point (x,y) à travers la section horizontale à l'interface sol/atmosphère (cote z_{sol}), S_{sol} , au droit de la source à l'instant t [mole L ⁻² T ⁻¹]
dx, dy et dz	dimensions caractéristiques [L], selon les axes de l'espace 3D (longueur, largeur et profondeur), des sections unitaires verticales situées immédiatement en aval de la zone source, S_{nappe} (Figure 37), et horizontale située au droit de la source, S_{sol} (Figure 38)

où

$$d\Phi_{total,molaire}^{dissous}(x = x_{section}) = V_{w,x}(x_{section}, y, z) * \sum_{i_composé_parent} \left(\frac{C_{w,i}(x_{section}, y, z)}{MW_i} + \sum_{j_métabolite_i} \frac{C_{w,j}(x_{section}, y, z)}{MW_j} \right) \quad (65)$$

$C_{w,k}(x_{section}, y, z)$	concentration du composé k ($= i$ ou j) dans la nappe au point de coordonnées (y,z) dans la section verticale située à l'abscisse $x_{section}$ [ML ⁻³]
MW_k	masse molaire du composé k [Mmole ⁻¹]
$V_{w,x}(x_{section}, y, z)$	vitesse locale de filtration, ou de Darcy, de la nappe selon l'axe d'écoulement, noté x , [LT ⁻¹]
k	indice du composé, composé parent i présent dans la phase organique ou composé fils j issu de la déchloration séquentielle de i et présent dans l'eau uniquement

et où

$$d\Phi_{total,molaire}^{vapeurs}(z = z_{sol}) = \sum_{i_composé_parent} \left(\frac{d\Phi_{g,i,z}(x, y, z_{sol})}{MW_i} + \sum_{j_métabolite_i} \frac{d\Phi_{g,j,z}(x, y, z_{sol})}{MW_j} \right) \quad (66)$$

$d\Phi_{g,k,z}(x, y, z_{sol})$	flux massique de vapeurs d'organo-chlorés k par unité de surface au point (x,y) à travers la section horizontale à l'interface sol/atmosphère au droit de la source (cote z_{sol}) selon la direction verticale, notée z [ML ⁻² T ⁻¹]
--------------------------------	---

Comme précédemment, les flux convectifs de composés dissous ne sont pas mesurés directement sur la surface délimitant la zone source, mais sur les surfaces de contrôle qui peuvent être différentes (pour intercepter tout le flux issu de la zone source).

Les métabolites à retenir dépendent du schéma de dégradation en jeu et de la composition de la phase organique.

En effet, pour une phase organique constituée de PCE et 1,1,1-TCA par exemple, et dans le cas d'une déchloration séquentielle réductrice, les métabolites issus de la biodégradation du PCE d'une part (TCE, DCE – 3 isomères, CV, éthène voire éthane) et du 1,1,1-TCA d'autre part (1,1-DCA, CA, éthane) étant différents, la sommation se fait sur le nombre de moles de chaque composé, sauf dans le cas où le 1,1,1-TCA est dégradé par voie abiotique (1,1-DCE est un produit de dégradation des deux composés parents, cf. Figure 29).

Par contre, pour une phase organique composée de PCE et de TCE, dans le cas d'une déchloration séquentielle réductrice, le nombre de moles de ces composés ne sera sommé qu'une seule fois car les

métabolites sont les mêmes pour chaque composé parent. Conceptuellement, cela revient à faire un bilan sur le nombre de moles de chlore présent dans les composés de la phase organique.

Dans les équations (64) à (66), la minéralisation complète des organo-chlorés en CO_2 n'est pas prise en considération (voie aérobie surtout). Cette prise en compte nécessiterait d'ajouter le nombre de moles de CO_2 dissous, pondéré par un facteur stœchiométrique associé, pour la fraction de CO_2 uniquement due à la minéralisation des organo-chlorés, ce qui est délicat à quantifier du fait des origines multiples du CO_2 dans la nappe.

Dans ces équations, les facteurs stœchiométriques sont tous égaux à 1, ce qui convient notamment aux réactions de déchloration réductrice séquentielle et de dégradation abiotique.

6.2.5 Exemple d'application (site B du programme MACAOH)

Le site B est un site industriel d'une superficie de 6 000 m^2 environ, avec une activité de stockage de produits chimiques démarrée fin des années 1960 et aujourd'hui arrêtée.

Au droit du site, l'aquifère est composé de sols limoneux sur une épaisseur moyenne de 14 m reposant sur un substratum argileux. La nappe est située vers 1 m de profondeur, avec un gradient variant entre 1,2 et 1,6%. La conductivité hydraulique moyenne de l'aquifère est de $8 \cdot 10^{-7}$ m/s. La porosité totale est en moyenne de 7%. La vitesse interstitielle est faible, inférieure à 0,1 m/j.

La source principale de pollution, constituée de PCE et de TCE, est localisée au droit de l'emplacement de cuves de stockage et d'activités de dépotage (cuve fuyarde démantelée en 1987 au droit des piézomètres Pz108, Pz104, Pz109 et Pz105, cf. Figure 39). La superficie au sol de la zone source est estimée à 1 400 m^2 environ (cf. Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères »).

Les 8 sondages de sols réalisés dans la zone source ont permis d'estimer la répartition et le volume de phase organique dans la ZNS et la ZS (10 m^3 environ). L'analyse de la phase organique indique une composition molaire de 72-28% en PCE-TCE, soit une masse volumique de 1,58 kg/L et une masse molaire de 155 g/mol. A partir de ces données, le nombre de moles de phase organique dans la zone source est évalué à environ 102 000.

La phase organique est répartie sur toute l'épaisseur de l'aquifère (la saturation variant entre 0 et 30%) et il n'a pas été mis en évidence de contraste vertical de concentrations des composés dissous dans la nappe. Les grandeurs associées à la zone saturée (vitesse et concentration) sont considérées comme uniformes sur l'épaisseur de la nappe (13 m). Sur la plupart des piézomètres du site et à l'occasion de plusieurs campagnes, les concentrations en PCE, TCE, DCE, CV, éthène, éthane ont été mesurées. Des mesures directes de flux de vapeurs à l'interface sol/atmosphère ont été réalisées en plusieurs localisations au droit de la zone source (PCE, TCE et métabolites, plusieurs campagnes).

L'évaluation qualitative des mécanismes de biodégradation a conclu à la présence de la déchloration anaérobie réductrice du PCE et du TCE, mais que celle-ci était peu efficace (§ 5.5.2). Les concentrations en PCE et TCE dans la nappe témoignent d'un mécanisme de dissolution proche de l'équilibre. Les flux de volatilisation en PCE, TCE et composés dégradés rendent également compte d'un mécanisme de volatilisation proche de l'équilibre avec la phase organique et la nappe.

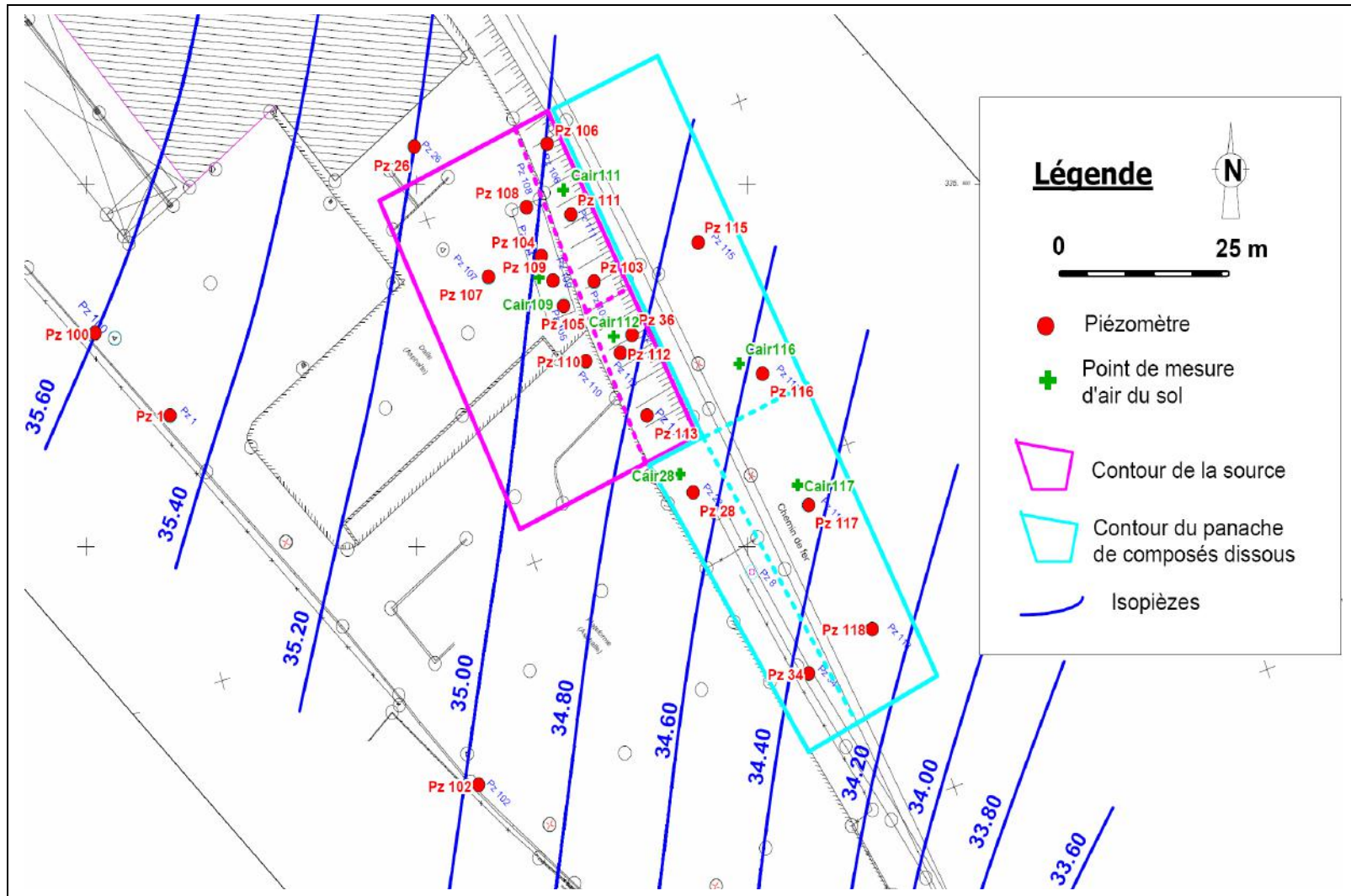


FIGURE 39 - LOCALISATION DES POINTS DE MESURE ET PIÉZOMÉTRIE EN 2005 – SITE B DE MACAOH

Evaluation du flux molaire de composés organo-chlorés dissous issus de la zone source

Le flux d'organo-chlorés dissous transportés par la nappe est estimé à travers une section représentative de la nappe à l'aval immédiat de la zone source, en l'occurrence à partir des isopièzes 35,00 / 34,80 m NGF (piézomètres Pz106, Pz111, Pz115, Pz103, Pz36, Pz112, Pz110, Pz113 et Pz28, cf. Figure 39).

Selon les campagnes (entre 2003 et 2005, la section, la vitesse de nappe ainsi que les concentrations en organo-chlorés varient sensiblement), le flux molaire de composés dissous issu de la zone source en tenant compte de la biodégradation est de l'ordre :

- 340 moles / an en 2003, en retenant une section de nappe de 46 m de largeur sur 14 m d'épaisseur, soit $S_{nappe} \# 640 \text{ m}^2$, et une vitesse moyenne de Darcy de 0,40 m/an, soit un débit d'eau traversant la section concernée de 260 m³/an ;
- 250 moles / an en 2005, en retenant une section de nappe de 50 m de largeur sur 13 m d'épaisseur, soit $S_{nappe} \# 650 \text{ m}^2$, et une vitesse moyenne de Darcy de 0,30 m/an, soit un débit d'eau traversant la section concernée de 200 m³/an.

Le Tableau 16 illustre la méthode d'évaluation du flux molaire total de chloroéthènes dissous dans la nappe issu de la zone source pour la campagne de 2003.

Cette évaluation est réalisée à partir des concentrations massiques mesurées dans les piézomètres de la section de nappe retenue. Ces concentrations massiques sont ensuite exprimées en concentrations molaires puis sommées pour chaque piézomètre. Le flux molaire en chloroéthènes est alors calculé à travers chaque sous-section associée au piézomètre. La somme des contributions de chaque sous-section permet d'estimer le flux total à travers la section de nappe.

La discrétisation de la section de nappe est faite dans la largeur (grandeurs homogènes sur la profondeur) en associant à chaque piézomètre une largeur de section de nappe représentative dans laquelle les concentrations en composés dissous sont considérées uniformes et égales aux moyennes mesurées dans chaque piézomètre.

L'estimation du flux molaire total de composés dissous tient compte de la biodégradation en sommant les concentrations molaires mesurées dans la nappe pour chaque composé de la chaîne de dégradation séquentielle du PCE à l'éthène : PCE et TCE (composés présents dans la phase organique) et les composés issus de la déchloration séquentielle anaérobie (3 isomères du DCE, le CV et l'éthène).

Le flux molaire total en composés dissous issus de la zone source est d'environ 340 moles / an en 2003.

Evaluation du flux molaire de composés organochlorés volatilisés depuis la zone source

Le flux d'organo-chlorés gazeux émis à partir de la zone source vers l'atmosphère est estimé à travers une superficie au sol représentative de la zone source (points de mesure Cair109, Cair111 et Cair112, cf. Figure 39). Les points de mesure ont été choisis pour représenter les différentes situations du site (plateforme surélevée au droit de la zone associée à Cair109, nappe affleurante au droit de Cair111 et Cair112). Les flux unitaires diffusifs ont été directement mesurés à l'aide de chambres à flux.

L'évaluation des flux est réalisée à partir des flux unitaires massiques mesurés en différents points à la surface du sol au droit de la zone source. Ces flux massiques sont ensuite exprimés en flux molaires puis sommés pour chaque point de mesure. Le flux molaire en chloroéthènes est alors calculé à travers chaque sous-section associée au point de mesure, la somme des contributions de chaque sous-section donnant le flux total. La discrétisation de la superficie au sol est faite en fonction des caractéristiques du site (épaisseur variable de la ZNS) en associant une superficie représentative à chaque point de mesure pour laquelle les flux unitaires de vapeurs sont considérés uniformes.

Le Tableau 17 illustre la méthode d'évaluation du flux molaire total de vapeurs de chloroéthènes issu de la zone source pour la campagne de 2005. Le flux molaire total en composés gazeux issus de la zone source, en tenant compte de la biodégradation, est d'environ 4 100 moles / an en 2005, pour une superficie totale de la zone source de 1 400 m².

Concentrations en chloroéthènes et éthène mesurées dans la nappe au droit des piézomètres [$\mu\text{g/l}$]							
Piézomètre	PCE	TCE	Cis-DCE	trans-DCE	1,1-DCE	CV	Ethène
Pz106	14000	9600	24000	170	450	440	0
Pz111	92000	200000	77000	290	360	1700	50
Pz115	82000	130000	2900	62	30	9.5	70
Pz103	100000	130000	22000	93	120	14000	30
Pz36	580	1500	58000	160	2400	5500	840
Pz112	120000	110000	62000	230	1400	3300	190
Pz110	35000	16000	10000	80	2400	460	67
Pz113	120000	160000	40000	170	630	3900	0
Pz28	98	170	580	3,3	55	280	85

Estimation du flux molaire total de chloroéthènes dissous issus de la zone source										
Piézomètre	Largeur associée au piézomètre*	PCE (MW = 165,9 g/mol)	TCE (MW = 131,4 g/mol)	Cis-DCE (MW = 96,9 g/mol)	trans-DCE (MW = 96,9 g/mol)	1,1-DCE (MW = 96,9 g/mol)	CV (MW = 62,5 g/mol)	Ethène (MW = 28,1 g/mol)	Somme des chloroéthènes	Flux molaire total pondéré **
	m	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	$\mu\text{mol/l}$	moles de phase organique / an
Pz106	9	84	73	250	1,8	4,6	7,0	0,00	420	21
Pz111	5,5	550	1500	790	3,0	3,7	27	1,9	2900	89
Pz115	4	490	990	30	0,60	0,30	0,20	2,5	1500	34
Pz103	5,5	600	990	230	1,0	1,2	220	1,0	2000	63
Pz36	4	3,5	11	600	1,7	25	88	30	760	17
Pz112	2,5	720	840	640	2,4	14	53	6,8	2300	32
Pz110	3	210	120	100	0,80	25	7,4	2,4	470	7,7
Pz113	5,5	720	1200	410	1,8	6,5	62	0,00	2400	74
Pz28	7	0,60	1,3	6,0	0,00	0,60	4,5	3,0	16	0,65
Somme	46	-	-	-	-	-	-	-	-	340

MW : masse molaire

* chaque piézomètre est représentatif des conditions de la nappe sur une certaine largeur d'aquifère, en considérant une profondeur constante

** la pondération est réalisée par le débit transitant à travers la sous-section d'aquifère associée à chaque piézomètre en considérant une vitesse uniforme sur toute la section

TABLEAU 16 - ESTIMATION DU FLUX MOLAIRE TOTAL EN CHLOROÉTHÈNES DISSOUS DANS LA NAPPE ISSU DE LA ZONE SOURCE - SITE B, 2003

Flux unitaires massiques en chloroéthènes et éthène mesurés à la surface du sol [mg/m ² /j]										
Point de mesure	PCE	TCE	Cis-DCE	trans-DCE	1,1-DCE	CV	Ethène *			
Cair109	20	87	22	0,96	< 0,28	< 0,14	< 0,01			
Cair111	770	2000	630	18	< 2,8	3,3	0,1			
Cair112	390	870	1500	37	3,4	< 1,4	< 0,1			
Estimation du flux molaire total de chloroéthènes gazeux issus de la zone source										
Point de mesure	Superficie associée au point de mesure **	PCE (MW = 165,9 g/mol)	TCE (MW = 131,4 g/mol)	Cis-DCE (MW = 96,9 g/mol)	trans-DCE (MW = 96,9 g/mol)	1,1-DCE (MW = 96,9 g/mol)	CV (MW = 62,5 g/mol)	Ethène (MW = 28,1 g/mol)	Somme des chloroéthènes	Flux molaire total pondéré ***
	m ²	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	mmol/m ² /j	moles de phase organique / an
Cair109	1000	0,12	0,66	0,22	0,01	< 0,003	< 0,002	< 0,0004	1,0	370
Cair111	190	4,7	15	6,6	0,19	< 0,03	0,05	0,004	27	1800
Cair112	210	2,4	6,6	16	0,38	0,03	< 0,02	< 0,004	25	1900
Somme	1400	-	-	-	-	-	-	-	-	4100

MW : masse molaire

* les flux en éthène sont calculés à partir des flux en CV à l'aide de la relation (84) et des concentrations dans la nappe de chaque composé au droit du point de mesure

** chaque point de mesure est représentatif des conditions de flux sur une certaine superficie au sol

*** la pondération est réalisée par la superficie au sol de la sous-section associée à chaque point de mesure

TABLEAU 17 - ESTIMATION DU FLUX MOLAIRE TOTAL EN VAPEURS DE CHLOROÉTHÈNES ISSU DE LA ZONE SOURCE - SITE B, 2005

Bilan molaire et incertitudes

Le nombre de moles de phase organique présent dans la zone source est estimé à 102 000 en 2005. A cette période, le flux de chloroéthènes dissous est d'environ 250 moles/an et le flux de chloroéthènes gazeux d'environ 4 100 moles/an. **L'Atténuation Naturelle de la zone source (en 2005) est donc majoritairement due à la volatilisation, la dissolution n'intervenant que marginalement (6%) dans l'atténuation de la zone source.**

Cette évaluation est valable pour 2005 uniquement mais peut être extrapolée à des périodes pour lesquelles la piézométrie, les vitesses de nappe, la composition de la phase organique, les concentrations dans la nappe en chloroéthènes, et les flux unitaires de vapeurs de chloroéthènes sont semblables à ceux observés en 2005 (pour 2003, l'estimation des flux indique que la dissolution contribue pour 8% dans l'atténuation de la zone source).

La modification de la composition de la phase organique, du fait des mécanismes sélectifs de dissolution et de volatilisation, génère une modification des concentrations dans la nappe et dans la phase gazeuse ainsi qu'une modification des masses molaire et volumique de la phase organique. Ces modifications tendent à réduire au cours du temps les flux molaires de composés dissous et gazeux issus de la zone source.

Cette évaluation des flux issus de la zone source repose sur un certain nombre d'hypothèses et d'approximations imposées à la fois par la méthode et par les caractéristiques du site.

En particulier, l'absence de piézomètres en limite latérale Nord du panache de composés dissous issu de la zone source engendre une incertitude sur la largeur de la section de nappe retenue. Ce constat peut être également partagé pour les flux de vapeurs.

Le faible nombre de points de mesure pour l'évaluation du flux de vapeurs (3 chambres à flux représentant chacune une superficie de 0,1 m², pour une superficie totale de la zone source dans le plan Oxy de 1 400 m²) engendre aussi une incertitude. Cette incertitude est plus faible pour l'estimation du flux dissous (9 piézomètres pour une largeur de nappe de l'ordre de 50 m).

Enfin, les variations temporelles d'écoulement et des protocoles d'échantillonnage induisent également des incertitudes (variation globale de 30% du flux dissous estimé entre 2003 et 2005).

En supposant que les flux de composés dissous et gazeux issus de la zone source sont constants dans le temps (ce qui n'est pas vrai pour une phase organique multi-composés, du fait du caractère sélectif des mécanismes de dissolution et de volatilisation), il est possible d'estimer grossièrement :

- la durée de vie de la zone source, avec l'équation suivante :

$$t_{fin} - t \approx \frac{\left[\frac{M_o(t)}{MW_o(t)} \right]}{\sum \Phi_{molaire}(t)} \quad (67)$$

t_{fin} date de fin de vie de la source [T]

t date de la mesure [T]

M_o masse de la phase organique présente dans la zone source [M]

MW_o masse molaire de la phase organique [Mmole⁻¹]

$\sum \Phi_{molaire}$ somme des flux molaires d'atténuation de la zone source, dissolution et volatilisation le plus souvent, [moleT⁻¹]

- le volume de phase organique présent à l'état initial, si t_0 est connu, avec l'équation suivante :

$$V_o(t_0) \approx V_o(t) + (t - t_0) \cdot \frac{MW_o(t)}{\rho_o(t)} \cdot \sum \Phi_{molaire}(t) \quad (68)$$

V_o volume de la phase organique présente dans la zone source [L³]

t_0 date de mise en place de la phase organique [T]

ρ_o masse volumique de la phase organique [ML⁻³]

Ces résultats [$t_{fin} \# 2005 + 23 = 2028$ et $V_o(t_0=1985) \# 19 \text{ m}^3$] sont bien évidemment des valeurs approchées étant donné que les flux issus de la zone source vont diminuer très sensiblement entre t_0 et t_{fin} et que les valeurs de masse molaire et de masse volumique varient en fonction de l'évolution des fractions molaires en PCE et TCE dans la zone source.

6.3 Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache de composés dissous (zone saturée)

L'estimation des mécanismes d'Atténuation Naturelle des organo-chlorés dans le panache de composés dissous doit être réalisée sur la totalité du panache caractérisé en 2D ou en 3D.

Pour fixer les besoins en paramètres à acquérir ainsi que la démarche, l'estimation quantitative est détaillée pour un panache 2D-homogène, c'est-à-dire un schéma où les grandeurs (concentrations, vitesses de nappe, flux ...) sont homogènes sur les sections considérées dans la nappe, dans la ZNS et aux interfaces ZS/ZNS et ZNS/atmosphère (sections amont, aval, latérales et supérieure dans le modèle conceptuel, cf. Figure 40). Cette méthode est illustrée au § 6.3.4 à l'aide des données du site A du programme MACAOH.

Ce cas 2D-homogène est un cas « dégradé » du cas 3D hétérogène, plus complexe mais plus proche de la réalité de terrain, pour lequel certaines recommandations relatives à la discrétisation des données et leur représentativité sont proposées § 6.5.

La simplification du panache 2D-homogène en un panache 1D pourrait être réalisée dans le cas d'une caractérisation « incomplète » du panache, mais elle ne permettra pas de rendre compte de manière adéquate des mécanismes de dispersion et/ou « dilution » entraînant par exemple un étalement latéral des panaches, lesquels devront alors être estimés de manière indépendante (hors du bilan de masse).

6.3.1 Pré-requis pour une évaluation dans un panache 2D-homogène

L'évaluation de l'atténuation dans le panache d'organo-chlorés dissous dans la nappe (ZS) est basée sur l'atténuation des concentrations en composés dissous dans le sens d'écoulement du panache. Sur un site donné, **les mécanismes d'AN des organo-chlorés dissous dans la nappe sont quantifiés entre des sections successives perpendiculaires à l'axe d'écoulement, situées en aval de la zone source.**

Dans la formulation mathématique adoptée ici, **la recharge est considérée comme un terme distinct des équations et la « dilution » comprend strictement l'étalement supplémentaire du panache induit par les variations temporelles de la direction des écoulements.** Ce choix a été guidé par les données de terrain du site A du programme MACAOH. En fonction des situations, cette schématisation et les formulations associées pourront être modifiées.

L'atténuation des concentrations en organo-chlorés dissous dans la nappe (ZS) entre deux sections successives du panache est ainsi induite par 5 mécanismes :

- ◆ 3 mécanismes provoquant une diminution des concentrations le long de l'écoulement :
 - **la dispersion hydrodynamique** (longitudinale, transversale, et verticale pour le cas 3D) couplée à l'écoulement de la nappe,
 - **la « dilution »**, comprenant ici exclusivement les variations temporelles de la direction des écoulements. La « dilution » correspond à un phénomène transitoire dont l'effet sera moyenné sur une période à déterminer (année, saison ...),
 - **la volatilisation** des composés dissous dans la nappe vers la ZNS, puis éventuellement vers l'atmosphère,
- ◆ 2 mécanismes provoquant, selon les cas, une diminution ou une augmentation des concentrations le long de l'axe d'écoulement :

- **la biodégradation.** Les concentrations diminuent si les composés sont dégradés et elles augmentent si les composés sont produits. Les concentrations en métabolites peuvent éventuellement diminuer après une phase d'augmentation. Ces effets sont notamment observés lors de la déchloration réductrice séquentielle des organo-chlorés,
- **le lessivage de la ZNS par la pluie** (recharge) qui induit, selon les débits de nappe et de recharge et les concentrations en polluants, une augmentation ou une diminution des concentrations en organo-chlorés dans la nappe. Les deux situations extrêmes sont : apport d'eau par la pluie vers la nappe sans transfert de pollution depuis la ZNS (diminution des concentrations dans la nappe) et apport de masse depuis la ZNS vers la ZS dans une nappe non polluée en amont (augmentation des concentrations dans la nappe). La pluie est un mécanisme transitoire dont il est possible de moyenniser l'effet sur une période déterminée.

Le panache d'organo-chlorés dissous est considéré comme stationnaire, ou du moins les variations temporelles de concentrations sont considérées comme négligeables sur la durée nécessaire à l'eau de nappe pour parcourir la distance entre les sections amont/aval retenues pour réaliser le bilan de masse. Dans ce cas, le mécanisme d'adsorption pourra être négligé, puisque à l'équilibre local les phénomènes d'adsorption/désorption s'annulent, ce qui est une hypothèse réaliste pour la plupart des composés organo-chlorés notamment en dehors de la zone source.

Les données nécessaires à la résolution des équations de bilan de masse sont les suivantes :

- les concentrations dans l'eau de la nappe, C_w [ML^{-3}], dans chaque section de nappe,
- les dimensions des panaches de composés dissous dans la nappe (épaisseur, e [L], et largeur, d [L]) au droit de chaque section de nappe,
- les vitesses de Darcy, V_w [LT^{-1}], (ou la conductivité hydraulique, K [LT^{-1}], et le gradient de nappe, i [-]) au droit de chaque section de nappe et les porosités cinématiques de l'aquifère, ω [-], valeur moyenne dans le volume de nappe compris entre les 2 sections ou discrétisée selon les volumes,
- les flux de vapeurs par unité de surface, $d\Phi_g$ [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], à l'interface ZS/ZNS (ou à l'interface sol/atmosphère lorsque l'accumulation et la dégradation de masse en ZNS est négligeable) au droit du volume de nappe compris entre les 2 sections,
- l'intensité de la pluie utile, $I_{\text{pluie-utile}}$ [LT^{-1}], correspondant à la recharge de la nappe au droit du volume de nappe compris entre les 2 sections (valeur moyenne ou discrétisation),
- les concentrations dans l'eau de lessivage qui a percolé jusqu'au toit de la nappe, $C_w^{\text{lessivage}}$ [ML^{-3}], et qui a participé au transfert de masse dans la ZNS. Ces concentrations sont difficiles à mesurer sur site. En conséquence, l'approche proposée est une modélisation analytique à partir des concentrations gazeuses dans la ZNS ou dissoutes dans la nappe, même si les mécanismes en jeu sont complexes et nécessiteraient formellement une modélisation numérique diphasique en régime transitoire (échanges gaz/eau capillaire, gaz/eau de recharge, eau capillaire/eau de recharge, eau de recharge / frange capillaire).

Ces données seront mesurées sur site ou proviendront de bases de données (données météorologiques notamment). Les seules données que l'on ne peut mesurer sur site sont les paramètres de dispersion, de « dilution » et de biodégradation.

Dans le cadre de l'interprétation en 2D-homogène, les grandeurs sont considérées comme uniformes sur les sections et les volumes considérés.

En fonction des situations, une interprétation 2D-hétérogène ou 3D sera mise en œuvre. L'acquisition des données devra être adaptée à la distribution spécifique de chaque grandeur. Pour chaque grandeur à acquérir, les besoins en méthodes, outils et normes de prélèvement, le cas échéant, seront précisés (voir également § 6.5).

6.3.2 Bilan de masse et démarche générale dans le panache 2D-homogène

L'objectif de la méthode est la réalisation d'un bilan de masse permettant d'estimer la contribution de chacun des mécanismes d'Atténuation Naturelle.

6.3.2.1 Bilan de masse en organo-chlorés dissous entre 2 sections de nappe amont et aval

Comme indiqué précédemment, la méthode repose sur **un bilan de masse à l'instant t de l'étude pour chaque organo-chloré dissous dans le volume de nappe situé entre 2 sections d'aquifère successives**, chacune représentée par un (ou plusieurs) piézomètre(s) selon la discrétisation 2D/3D effectuée dans le panache. Le bilan de masse est réalisé en faisant l'hypothèse du caractère stationnaire du panache sur une période supérieure à la durée de transit entre la zone source et l'extrémité aval du panache (adsorption négligeable).

Dans le modèle conceptuel 2D-homogène, le panache est divisé en **3 volumes de contrôle** (Figure 40) dans lesquels les bilans de masse sont réalisés **afin de déduire par différence les mécanismes de dispersion, de « dilution » et de biodégradation** puisqu'ils ne sont pas directement mesurables sur site :

- ◆ le volume de contrôle central ($V_{ZS-cent}$, en orange sur la figure) est constitué, dans le plan Oxy , du tube de courant de largeur égale à la largeur de la section de nappe amont, soit $S_{aval-cent} = S_{amont}$.
- ◆ le volume de contrôle intermédiaire (V_{ZS-int} , en orange + jaune sur la figure) est représenté dans le plan Oxy par un parallélogramme pour rendre compte de l'étalement des concentrations sous l'effet de la dispersion hydrodynamique. La largeur de la section aval correspondant à ce volume de contrôle ($S_{aval-int}$) doit être déterminée indépendamment des panaches observés sur le site (loi empirique - proportionnalité à la distance d'observation par exemple - ou interprétation d'un essai de traçage). Le panache dispersé théorique issu du tube de courant central (ligne en pointillés noirs sur la figure) est différent d'un parallélogramme (la largeur du panache varie théoriquement en \sqrt{x} pour un écoulement uniforme). Les dimensions retenues pour le volume de contrôle intermédiaire parallélépipède, qui ne sont pas mesurables dans le panache sur site, induisent donc une approximation de la méthode,
- ◆ le volume de contrôle total (V_{ZS-tot} , en orange + jaune + vert sur la figure) est représenté dans le plan Oxy par un parallélogramme pour rendre compte de l'étalement des concentrations sous l'effet combiné de la dispersion hydrodynamique et de la « dilution » générée ici par les variations temporelles de la direction des écoulements. La largeur de la section aval correspondant à ce volume de contrôle ($S_{aval-tot}$) est celle du panache observé sur site. La forme parallélépipédique de ce volume est une approximation des limites latérales du panache réellement observées. Réaliser un bilan de masse sur un volume de contrôle total épousant le contour précis du panache nécessite un effort important de caractérisation entre les sections amont et aval et notamment à proximité des limites latérales (besoins en discrétisation explicités au § 6.5).

Cette division en 3 volumes n'est pas une représentation exacte de la réalité des mécanismes dans le panache mais c'est la schématisation adoptée pour simplifier la résolution des bilans de masse. Elle est toutefois basée sur l'observation détaillée des grandeurs caractéristiques du panache en organo-chlorés et en accepteurs/donneurs d'électrons (dimensions, concentrations, ...) mesurées sur site.

La formulation du bilan de masse dans chacun des 3 volumes de contrôle vient de l'application de l'équation (1) à un composé dissous dans la nappe (hors zone source), de son intégration sur chacun de ces volumes de contrôle entre les sections amont et aval en faisant quelques hypothèses (absence de terme puits/source pour la phase aqueuse dans ces volumes, panache stationnaire sur la durée nécessaire à l'eau pour parcourir la distance amont-aval, terme de transfert eau/solide négligeable en supposant l'équilibre local, concentrations et vitesses d'écoulement de l'eau uniformes sur les sections amont, aval et à l'interface ZS/ZNS).

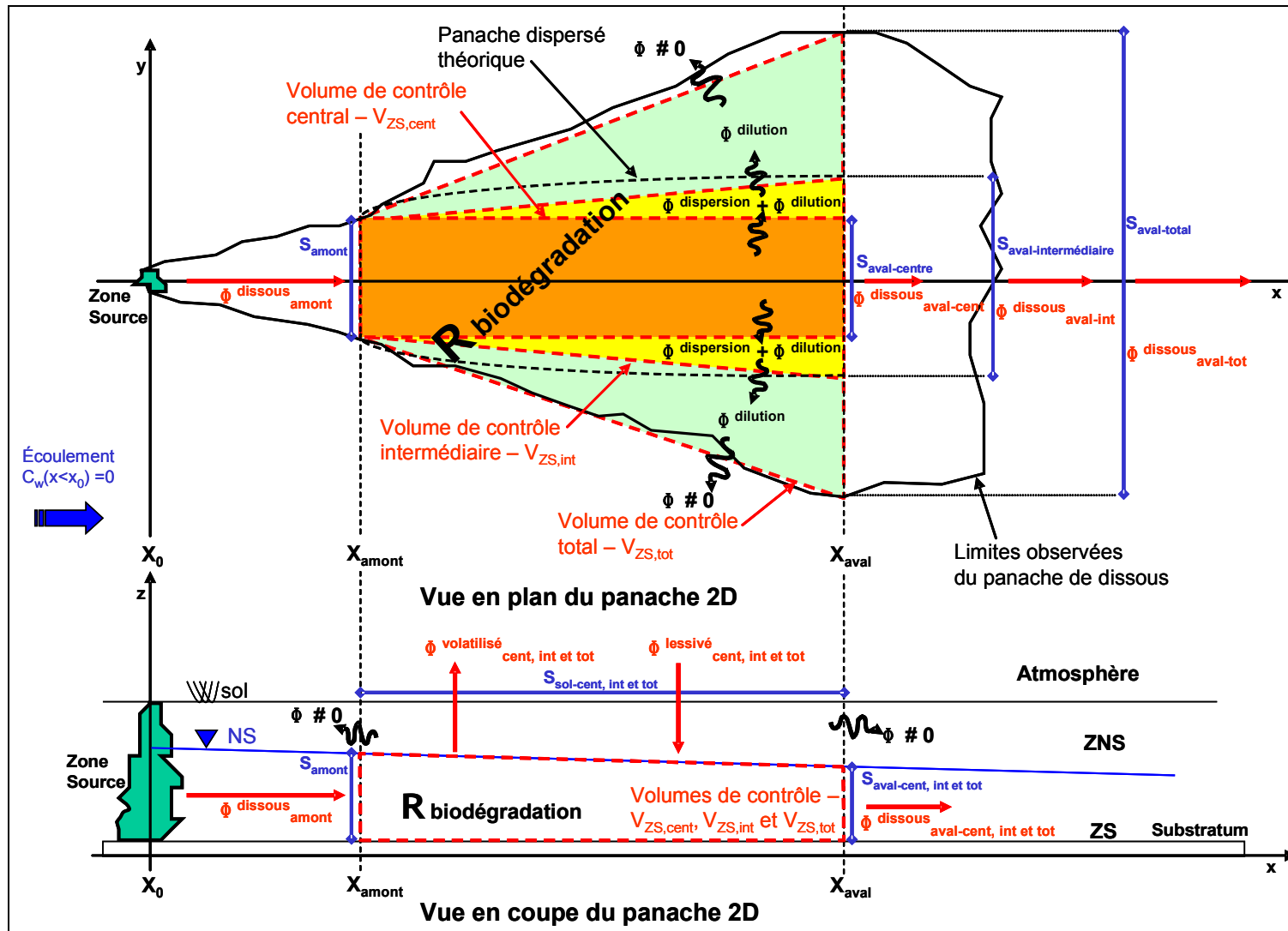


FIGURE 40 - SCHÉMATISATION 2D-HOMOGÈNE DU BILAN DE MASSE ET DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE DANS LE PANACHE D'ORGANO-CHLORÉS DISSOUS DANS LA NAPPE - (TERMES EXPLICITÉS DANS LES ÉQUATIONS (69) À (71))

Dans chacun de ces volumes, le bilan de masse fait intervenir, en plus de la biodégradation, de la dispersion et de la « dilution », l'apport de masse dissoute à travers la section amont de la nappe (masse identique pour chaque volume de contrôle), la perte de masse dissoute à travers la section aval de la nappe (masse a priori différente pour chaque volume de contrôle), la perte de masse volatilisée depuis la nappe et l'apport de masse lessivée depuis la ZNS à travers les sections au sol (masses a priori différentes pour chaque volume de contrôle).

Les masses entrantes et sortantes sous l'action des mécanismes autres que la biodégradation, la dispersion et la « dilution » sont directement estimées à l'aide des grandeurs acquises sur site (cf. § 3.7). Le détail de l'estimation est présenté § 6.3.3 Cette estimation est soumise aux approximations faites sur les dimensions des volumes de contrôle intermédiaire et total (notamment les flux volatilisés et lessivés à travers les sections au sol).

Bien que les mécanismes de dispersion mécanique (hors diffusion donc) dans la nappe et de « dilution » ne soient dépendants que des caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives de l'aquifère, des conditions imposées (pompage, ...) et aux limites (cours d'eau, pluie) et non des caractéristiques physico-chimiques des composés dissous, les flux massiques intervenant dans les bilans de masse sont eux dépendant du champ de concentration de chaque organo-chloré dissous.

Il convient de noter que les volumes de contrôle ne sont pas nécessairement symétriques par rapport à l'axe d'écoulement, leurs limites latérales (même pour le volume central) dépendant du champ de vitesse de nappe (piézométrie). De même, les sections de nappe ne sont pas nécessairement planes puisqu'elles suivent localement la forme des isopièzes.

Dans ces conditions, **les bilans de masse entre les sections amont et aval à un instant t donné, pour chaque organo-chloré dissous dans la nappe, et pour les limites des 3 volumes de contrôle considérés Figure 40** se résument au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_{w,cent} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-cent} - \Phi_{volatilisé\ sol-cent} + \Phi_{lessivé\ sol-cent} - \Phi_{dispersion\ cent \rightarrow int} - \Phi_{dilution\ cent \rightarrow tot} \\ \mathfrak{R}_{w,int} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-int} - \Phi_{volatilisé\ sol-int} + \Phi_{lessivé\ sol-int} - \Phi_{dilution\ cent \rightarrow tot} \\ \mathfrak{R}_{w,tot} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-tot} - \Phi_{volatilisé\ sol-tot} + \Phi_{lessivé\ sol-tot} \end{array} \right. \quad (69)$$

$\mathfrak{R}_{w,cent}$, $\mathfrak{R}_{w,int}$ et $\mathfrak{R}_{w,tot}$	intégrale $\mathfrak{R}_w = \int_{volume} R.dV$	des termes réactionnels R , présents dans l'équation (1), du composé organo-chloré considéré dissous dans les volumes de nappe compris entre les sections de nappe amont (abscisse x_{amont} [L]) et aval (abscisse x_{aval} [L]) pour chacun des volumes de contrôle central ($V_{ZS-cent}$ [L ³]), intermédiaire (V_{ZS-int} [L ³]) et total (V_{ZS-tot} [L ³]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{dissous\ amont}$		flux massique convectif de l'organo-chloré considéré dissous dans l'eau de nappe et transporté par la nappe à travers la section de nappe amont (S_{amont} [L ²]) située à l'abscisse amont (x_{amont} [L]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{dissous\ aval-cent}$, $\Phi_{dissous\ aval-int}$ et $\Phi_{dissous\ aval-tot}$		flux massique convectif de l'organo-chloré considéré dissous dans l'eau de nappe et transporté par la nappe à travers chacune des sections de nappe aval ($S_{aval-cent}$, $S_{aval-int}$ et $S_{aval-tot}$ [L ²]) situées à l'abscisse aval (x_{aval} [L]) qui correspondent à chacun des volumes de contrôle central, intermédiaire et total [MT ⁻¹]
$\Phi_{volatilisé\ sol-cent}$, $\Phi_{volatilisé\ sol-int}$ et $\Phi_{volatilisé\ sol-tot}$		flux massique de l'organo-chloré considéré volatilisé et émis (diffusion et/ou convection) depuis la nappe à travers l'interface ZS/ZNS caractérisée par chacune des sections au sol ($S_{sol-cent}$, $S_{sol-int}$ et $S_{sol-tot}$ [L ²]) présente au droit de chacun des volumes de contrôle central, intermédiaire et total [MT ⁻¹]
$\Phi_{lessivé\ sol-cent}$, $\Phi_{lessivé\ sol-int}$ et $\Phi_{lessivé\ sol-tot}$		flux massique de l'organo-chloré considéré rechargeant la nappe par lessivage de la masse de l'organo-chloré présent en ZNS sous l'action de la pluie (utile) à travers l'interface ZS/ZNS caractérisée par chacune des sections au sol ($S_{sol-cent}$, $S_{sol-int}$ et $S_{sol-tot}$ [L ²]) présente au droit de chacun des volumes de contrôle central, intermédiaire et total [MT ⁻¹]
$\Phi_{dispersion\ cent \rightarrow int}$		flux massique de l'organo-chloré considéré dissous à travers les limites latérales du volume de contrôle central vers le volume de contrôle intermédiaire seulement sous l'action de la dispersion hydrodynamique [MT ⁻¹]
$\Phi_{dilution\ cent \rightarrow tot}$		flux massique de l'organo-chloré considéré dissous à travers les limites latérales du volume de contrôle central vers le volume de contrôle total, via le volume de contrôle intermédiaire, sous l'action de la « dilution » [MT ⁻¹]

Ce système d'équations repose sur deux hypothèses fortes :

- ◆ les flux de composés dissous, volatilisés et lessivés à travers les limites latérales du volume de contrôle total sont négligeables, ce qui revient à considérer que les limites latérales du panache observé sont assimilables à celles du volume de contrôle,
- ◆ les flux de composés volatilisés et lessivés à travers la section amont en ZNS et les 3 sections aval de la ZNS sont négligeables, ce qui suppose que les flux volatilisés et lessivés sont sub-verticaux.

6.3.2.2 Hypothèses faites pour la résolution des équations de bilan de masse

Ce paragraphe explicite les hypothèses faites pour la résolution du système d'équations présenté précédemment, laquelle permet de **quantifier la part relative de chacun des mécanismes contribuant à l'atténuation des concentrations en organo-chlorés dissous entre la section amont et la section aval dans chaque volume de contrôle.**

Les hypothèses qui sous-tendent le système d'équations du bilan de masse sont les suivantes :

- ◆ l'homogénéité des grandeurs dans les sections et volumes considérés. Si ce n'est pas le cas une discrétisation sera nécessaire en vue d'une évaluation 2D-hétérogène ou 3D (cf. § 6.5),
- ◆ le traitement en moyenne annuelle des mécanismes transitoires (recharge par la pluie, « dilution », ...). Si cette hypothèse est jugée trop contraignante vis-à-vis des objectifs de l'évaluation, les bilans seront réalisés sur une période plus courte (par exemple mensuelle),
- ◆ les 5 mécanismes contribuant à l'Atténuation Naturelle des organo-chlorés dissous dans la nappe sont la dispersion hydrodynamique, la « dilution », la biodégradation, la volatilisation et le lessivage de la ZNS par la pluie,
- ◆ le panache est considéré à l'état stationnaire, ce qui, en considérant un mécanisme d'adsorption/désorption à l'équilibre local, permet de négliger l'adsorption,
- ◆ le terme réactionnel des organo-chlorés dissous dans les volumes de contrôle de la ZS est lié à la biodégradation avec le formalisme suivant (un taux moyen de biodégradation est défini ici sur chaque volume de nappe considéré) :

$$\mathfrak{R}_{w,ZS} = R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega \cdot V_{ZS} \quad (72)$$

$\mathfrak{R}_{w,ZS}$	intégrale du terme réactionnel du composé organo-chloré considéré dissous dans le volume de nappe compris entre les sections amont et aval dans V_{ZS} [MT^{-1}]
$R_{biodégradation}^{apparent}$	taux moyen apparent de biodégradation entre les sections de nappe amont et aval (ou de dégradation abiotique le cas échéant) de l'organo-chloré considéré dissous dans l'eau de nappe dans V_{ZS} [$ML^{-3}T^{-1}$]. Ce taux est positif pour une dégradation apparente et négatif pour une production apparente, à distinguer du taux intrinsèque qui rend toujours compte d'une dégradation (diminution de la concentration).
ω	porosité cinématique moyenne entre les sections de nappe amont et aval de l'aquifère dans V_{ZS} [-]
V_{ZS}	volume de contrôle de la ZS compris entre les sections amont et aval et sur lequel est réalisé le bilan de masse [L^3]

- ◆ l'estimation des limites latérales du volume de contrôle intermédiaire, qui nécessite une méthode indépendante illustrée § 6.3.3.5, induit une approximation sur le flux de dispersion,
- ◆ l'approximation sur les limites latérales des volumes de contrôle intermédiaire et total induisent une approximation sur les sections au sol pour lesquelles sont estimées les flux d'organo-chlorés volatilisés (cf. § 6.3.3.2) et lessivés (cf. § 6.3.3.3) et donc sur les flux de dispersion et de « dilution ».

En introduisant l'équation (72) dans chacune des 3 équations de bilan de masse (équations (69) à (71)), il en résulte un système de 3 équations à 5 inconnues, qui sont les taux de biodégradation dans chacun des 3 volumes de contrôle ($R_{biodégradation}^{apparent}$), le flux de dispersion ($\Phi_{cent \rightarrow int}^{dispersion}$) et le flux de dilution ($\Phi_{cent \rightarrow tot}^{dilution}$).

Notons que la définition du terme réactionnel dans l'équation (72) permet de prendre en compte la biodégradation séquentielle d'un composé organo-chloré (car le taux calculé est un taux apparent, sauf pour le composé parent, cf. § 6.3.3.7).

La résolution de ce système d'équations nécessite de faire une hypothèse sur les taux de biodégradation :

- ◆ **hypothèse 1 :** le taux de biodégradation est uniforme dans les 3 volumes de contrôle. Ce qui fournit une limite basse de ce taux. Cette hypothèse est critiquable aux limites latérales du volume total où les conditions redox (et donc les schémas réactionnels et les cinétiques) sont généralement différentes de celles du volume central (en général des conditions réduites sont observées au cœur du panache et des conditions oxydantes aux limites latérales). Le système d'équations s'écrit alors :

$$R_{biodégradation}^{apparent} = \left(\Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-tot} - \Phi_{volatilisé\ sol-tot} + \Phi_{lessivé\ sol-tot} \right) / (\omega_{tot} \cdot V_{ZS-tot}) \quad (73)$$

$$\Phi_{dilution\ cent \rightarrow tot} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-int} - \Phi_{volatilisé\ sol-int} + \Phi_{lessivé\ sol-int} - R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega_{int} \cdot V_{ZS-int} \quad (74)$$

$$\Phi_{dispersion\ cent \rightarrow int} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-cent} - \Phi_{volatilisé\ sol-cent} + \Phi_{lessivé\ sol-cent} - R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent} \quad (75)$$

- ◆ **hypothèse 2 :** le taux de biodégradation dans le volume central est nettement supérieur à ceux dans les volumes extérieurs. Les taux de biodégradation sont alors considérés comme nuls en dehors du volume central, ce qui génère une limite haute de ce taux. Le système d'équation s'écrit dans ce cas :

$$R_{biodégradation}^{apparent} = \left(\Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-tot} - \Phi_{volatilisé\ sol-tot} + \Phi_{lessivé\ sol-tot} \right) / (\omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent}) \quad (76)$$

$$\Phi_{dilution\ cent \rightarrow tot} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-int} - \Phi_{volatilisé\ sol-int} + \Phi_{lessivé\ sol-int} - R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent} \quad (77)$$

$$\Phi_{dispersion\ cent \rightarrow int} = \Phi_{dissous\ amont} - \Phi_{dissous\ aval-cent} - \Phi_{volatilisé\ sol-cent} + \Phi_{lessivé\ sol-cent} - R_{biodégradation}^{apparent} \cdot \omega_{cent} \cdot V_{ZS-cent} \quad (78)$$

Une troisième hypothèse, correspondant à un taux de biodégradation uniforme dans les volumes central et intermédiaire et à un taux nul ailleurs, pourrait être envisagée, mais elle n'apporte pas de valeur ajoutée.

La démarche consiste donc à évaluer dans un premier temps les flux d'organo-chlorés dissous (convection), volatilisés et lessivés pour chaque volume de contrôle à partir des données acquises, puis à estimer, par différence et pour chaque hypothèse 1 et 2, les taux de biodégradation, les flux de dispersion et de « dilution ».

La résolution du système d'équations fournit en définitive la part relative de chaque mécanisme dans la différence de flux d'organo-chlorés dissous entre la section amont et la section aval.

Les formulations adoptées pour les taux de dégradation dans le cadre de ce guide (ici et au paragraphe 3.7.6) sont des expressions simplifiées (ou linéarisées).

En effet, dans le cas de cinétiques non linéaires (avec ou sans compétition) ou d'une dégradation séquentielle (notamment lorsque le composé fils passe par un maximum entre les 2 sections amont et aval), l'intégration des équations de conservation de la masse – équation (1) – pour le composé parent et le composé fils implique des formalismes mathématiques plus rigoureux (et parfois plus complexes) pour l'estimation des constantes cinétiques.

Cette proposition de méthode permet néanmoins de réaliser une interprétation analytique des données mesurées et une analyse rapide de la gamme de variation des différents paramètres. Elle nécessiterait cependant une mise en œuvre sur un nombre conséquent de sites pour en valider la robustesse.

Pour chaque hypothèse sur les taux de biodégradation, la part relative de chaque mécanisme dans la différence de flux convectif d'organo-chlorés dissous entre la section amont et la section aval est calculée à l'aide des ratios suivants dans les 3 volumes de contrôle (les grandeurs présentant l'indice « volume » sont calculées sur chacun des 3 volumes) :

- pour le mécanisme de volatilisation : $\Phi_{\text{sol-volume}}^{\text{volatilisé}} / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$,
- pour le mécanisme de lessivage de la ZNS : $\Phi_{\text{sol-volume}}^{\text{lessivé}} / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$,
- pour le mécanisme de dispersion : $\Phi_{\text{cent} \rightarrow \text{int}}^{\text{dispersion}} / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$,
- pour le mécanisme de « dilution » : $\Phi_{\text{cent} \rightarrow \text{tot}}^{\text{dilution}} / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$,
- pour le mécanisme de biodégradation :
 - $(R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}} \cdot \omega_{\text{volume}} \cdot V_{\text{ZS-volume}}) / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$ avec l'hypothèse 1 – valeur basse (pour chaque volume de contrôle le numérateur, appelé terme réactionnel, est différent),
 - $(R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}} \cdot \omega_{\text{cent}} \cdot V_{\text{ZS-cent}}) / (\Phi_{\text{amont}}^{\text{dissous}} - \Phi_{\text{aval-volume}}^{\text{dissous}})$ avec l'hypothèse 2 – valeur haute (le terme réactionnel dans les 3 volumes est le même, celui du volume central).

Mentionnons que lorsque la variation de flux convectif entre les sections amont et aval est négative (augmentation du flux d'organo-chloré vers l'aval du fait de la production biologique d'un métabolite par exemple), l'hypothèse n°1 sur les taux de biodégradation ne permet pas de calculer correctement les flux liés aux mécanismes de dispersion, de « dilution » et de biodégradation. Dans ce cas, le flux de « dilution » et/ou de dispersion devient négatif (afin de compenser la différence amont/aval négative), ce qui n'est pas physiquement possible (la « dilution » et la dispersion génèrent strictement une diminution des concentrations vers l'aval). Seule l'hypothèse n°2 permet alors de calculer les flux de « dilution » et de dispersion de façon cohérente avec les mécanismes en jeu (flux de dispersion et de « dilution » strictement positifs, taux apparent de biodégradation positif ou négatif selon les cas).

6.3.3 Estimation du flux massique associé à chaque mécanisme dans le panache 2D-homogène

6.3.3.1 Calcul de la différence du flux convectif de composés dissous dans la nappe entre les sections amont et aval

Comme indiqué précédemment (§ 6.2.2) et en supposant toutes les grandeurs uniformes sur les sections de nappe considérées, le flux massique convectif d'organo-chloré dissous transporté à travers une section de nappe située à l'abscisse x et orientée selon l'axe d'écoulement (axe Ox) s'exprime comme suit (les flux dispersifs à travers la section de nappe sont négligés, la convection étant le phénomène dominant dans l'axe Ox dans la plupart des cas) :

$$\Phi_x^{\text{dissous}}(x) = C_w(x) \cdot V_{w,x}(x) \cdot S_{\text{nappe}}(x) = C_w(x) \cdot V_{w,x}(x) \cdot e_{\text{nappe}}(x) \cdot d_{\text{nappe}}(x) \quad (79)$$

Φ_x^{dissous}	flux massique d'organo-chloré dissous dans la direction d'écoulement [MT ⁻¹]
$C_w(x)$	concentration moyenne sur la section S_{nappe} de l'organo-chloré dissous dans la nappe à l'abscisse x [ML ⁻³]
$V_{w,x}(x)$	vitesse de Darcy moyenne sur la section S_{nappe} de la nappe à l'abscisse x selon la direction d'écoulement (axe Ox) [LT ⁻¹]
$S_{\text{nappe}}(x)$	superficie de la section de nappe située à l'abscisse x [L ²]
$e_{\text{nappe}}(x)$	épaisseur de la nappe ou hauteur de la section S_{nappe} à l'abscisse x [L]
$d_{\text{nappe}}(x)$	largeur de la section S_{nappe} à l'abscisse x [L]

Lorsque la distribution des concentrations en organo-chlorés dissous et des vitesses de nappe est hétérogène dans la section de nappe considérée, une discrétisation des grandeurs dans l'espace 2D ou 3D devra être réalisée pour estimer correctement les flux.

La différence de flux massique convectif en organo-chloré dissous entre les 2 sections de nappe amont / aval, selon la direction de l'écoulement et au temps t , s'écrit alors :

$$\Delta \Phi_{\text{dissous amont-aval},x}^{\text{convectif}} = C_w^{\text{amont}} \cdot V_{w,x}^{\text{amont}} \cdot e_{\text{nappe}}^{\text{amont}} \cdot d_{\text{nappe}}^{\text{amont}} - C_w^{\text{aval}} \cdot V_{w,x}^{\text{aval}} \cdot e_{\text{nappe}}^{\text{aval}} \cdot d_{\text{nappe}}^{\text{aval}} \quad (80)$$

$\Delta \Phi_{\text{dissous amont-aval}}^{\text{convectif}}$	différence de flux massique convectif en organo-chloré dissous entre les 2 sections de nappe amont / aval [MT ⁻¹]
C_w	concentration moyenne dans chaque section amont et aval de l'organo-chloré dissous dans la nappe [ML ⁻³]
$V_{w,x}$	vitesse de Darcy moyenne dans chaque section amont et aval selon la direction d'écoulement (axe Ox) [LT ⁻¹]
e_{nappe}	épaisseur de la nappe dans chaque section de nappe amont et aval [L]
d_{nappe}	largeur de chaque section de nappe amont et aval de la nappe [L]

Pour calculer les bilans de masse sur les 3 volumes de contrôle, chaque grandeur de la section de nappe aval (concentration, vitesse de Darcy, épaisseur et largeur) doit être mesurée dans les 3 sections aval-centre, aval-intermédiaire et aval-totale (valeur moyenne sur chaque section ou valeur discrétisée).

6.3.3.2 Calcul et/ou mesure des pertes de masse par volatilisation

Comme indiqué au § 6.2.3 et en supposant toutes les grandeurs uniformes sur la section considérée, **le flux massique d'organo-chloré volatilisé depuis la nappe** (par diffusion et/ou par convection à l'interface ZS/ZNS), **à travers une section au sol**, S_{sol} , située à la cote z_{sol} comprise entre les 2 sections de nappe amont/aval, et orienté selon l'axe vertical Oz s'exprime comme suit :

$$\Phi_{\text{sol},z}^{\text{volatilisé}}(z_{\text{NS}}) = d\Phi_{g,z}(z_{\text{NS}}) \cdot S_{\text{sol}}(z_{\text{sol}}) \quad (81)$$

$\Phi_{\text{sol},z}^{\text{volatilisé}}$	flux massique d'organo-chloré volatilisé depuis la nappe [MT ⁻¹]
$d\Phi_{g,z}(z_{\text{NS}})$	flux massique unitaire (ou par unité de surface) d'organo-chloré sous forme vapeur transitant (par diffusion et/ou convection) à l'interface ZS/ZNS, située à la cote z_{NS} [ML ⁻² T ⁻¹]
$S_{\text{sol}}(z_{\text{sol}})$	superficie de la section à travers laquelle transite le flux de vapeurs [L ²]. Cette section (a priori située à l'interface ZS/ZNS, cote z_{NS}) est équivalente à la section au sol correspondante (cote z_{sol}) [L ²]

La section au sol correspondant au volume de contrôle central est un rectangle dont la superficie est donnée par :

$$S_{\text{sol}} = d_{\text{nappe-amont}} \cdot (x_{\text{amont}} - x_{\text{aval}}) = d_{\text{nappe-amont}} \cdot \Delta x \quad (82)$$

S_{sol}	section au sol [L ²]
$d_{\text{nappe-amont}}$	largeur de la section de nappe amont (égale à celle de la section aval du volume central) [L]
x	abscisse de la section de nappe considérée [L]
Δx	distance longitudinale (selon l'axe Ox) entre les sections de nappe amont et aval [L]

De même que pour les autres grandeurs, le flux massique unitaire de composé volatilisé à travers l'interface ZS/ZNS (flux issu de la nappe) peut être une valeur moyenne sur la surface au sol ou discrétisée dans l'espace 2D selon le besoin de précision et l'hétérogénéité de la distribution de la pollution.

Les flux unitaires d'organo-chlorés volatilisés comprennent formellement un flux diffusif et un flux convectif. Ces flux doivent être estimés ou mesurés à l'interface ZS/ZNS. Cependant, si l'accumulation d'organo-chlorés ou la dégradation dans la ZNS est négligeable, ces flux à l'interface ZS/ZNS peuvent être considérés comme équivalents aux flux transitant l'interface sol/atmosphère. Cela implique, entre autres, que les flux sont alors relativement uniformes sur toute l'épaisseur de la ZNS. Dans le cas de flux purement diffusifs, cela correspond à un panache de vapeurs dont les gradients de concentrations (selon l'axe vertical principalement) sont relativement uniformes sur toute l'épaisseur de la ZNS.

Evaluation du flux diffusif unitaire à l'aide des mesures

Comme explicité au § 3.7.4, l'acquisition sur site du flux diffusif unitaire de vapeurs est réalisable de deux manières : mesure directe à l'aide de chambres à flux (en faisant l'hypothèse que le flux convectif est négligeable) ou mesure des concentrations gazeuses dans la ZNS puis calcul du flux diffusif à l'aide de la loi de Fick. Il est cependant recommandé de mettre en œuvre les deux méthodes en parallèle pour vérifier la cohérence des résultats.

Evaluation du flux diffusif unitaire par modélisation

Une première approche consiste à modéliser ces flux à l'aide de solutions analytiques à partir des concentrations en organo-chlorés dissous dans l'eau et des caractéristiques de la ZNS et de la frange capillaire (cf. § 3.7.4).

Une alternative consiste à extrapoler des mesures réalisées vers des points où les mesures n'ont pas été effectuées ou pour des composés non analysés. En supposant que les concentrations en vapeurs à l'interface sol/atmosphère sont faibles par rapport à celles présentes à l'interface ZS/ZNS, le flux diffusif gazeux est proportionnel à la concentration en composé dissous dans la nappe (ou du moins au toit de la nappe).

Si des mesures (de flux ou de concentrations gazeuses) sont disponibles sur le site en un point (x_o, y_o) autre que le point (x, y) sur lequel le bilan de masse est réalisé, elles pourront servir au calage des paramètres des modèles ou être extrapolées en (x, y) .

En tenant compte d'hypothèses simplificatrices (en négligeant les concentrations gazeuses à l'interface sol/atmosphère, ce qui rend compte d'une valeur par excès du flux calculé) et à partir de la loi de Fick, le flux diffusif de vapeurs par unité de surface est grossièrement proportionnel aux concentrations dans la nappe. L'extrapolation du flux diffusif mesuré en (x_o, y_o) en un point (x, y) peut être approchée par la relation suivante :

$$d\Phi_{g,z}^{diffusion}(x, y) \approx d\Phi_{g,z}^{diffusion}(x_o, y_o) \cdot \frac{C_w(x, y)}{C_w(x_o, y_o)} \quad (83)$$

$d\Phi_{g,z}^{diffusion}$ flux massique unitaire d'organo-chloré émis sous forme vapeur depuis la nappe vers la ZNS par diffusion [ML⁻²T⁻¹]

(x, y) coordonnées au sol du point où le flux est calculé [L]

(x_o, y_o) coordonnées au sol du point où le flux est mesuré ou connu [L]

C_w concentration en organo-chloré dissous dans la nappe au droit d'un point au sol [ML⁻³]

Cette extrapolation repose sur les hypothèses suivantes :

- les concentrations en vapeurs d'organo-chlorés à l'interface sol/atmosphère sont faibles par rapport à celles présentes à l'interface ZS/ZNS (ce qui est vrai sauf dans le cas d'accumulation de vapeurs sous une dalle par exemple),
- les caractéristiques de la ZNS (lithologie, teneur en eau, porosité, épaisseur) sont homogènes entre les points (x, y) et (x_o, y_o) .

Si certains composés ne sont pas analysés ou sont difficilement analysables (en particulier l'éthène et l'éthane), le flux de vapeurs pour un composé non analysé j peut être extrapolé à partir du flux mesuré pour le composé i avec la relation suivante :

$$d\Phi_{g,z}^{diffusion}(j, non_analysé) \approx d\Phi_{g,z}^{diffusion}(i, analysé) \cdot \frac{H_j}{H_i} \cdot \frac{C_{w,j}}{C_{w,i}} \quad (84)$$

$d\Phi_{g,z}^{diffusion}$ flux massique unitaire d'organo-chloré émis sous forme vapeur depuis la nappe vers la ZNS par diffusion [ML⁻²T⁻¹]

$j, non_analysé$ composé pour lequel le flux est calculé (composé non analysé)

$i, analysé$ composé pour lequel le flux est mesuré (composé analysé)

C_w concentration de l'organo-chloré dissous dans la nappe [ML⁻³]

H constante de Henry de l'organo-chloré [ML² mole⁻¹T⁻²] ou [-]

Evaluation du flux convectif unitaire

Ce flux est généralement négligé. Le cas échéant, il peut théoriquement être estimé par modélisation, sachant que la problématique est rendue difficile par les échanges ZS/frange capillaire/ZNS.

Dans certaines situations, la comparaison du flux mesuré à l'aide d'une chambre à flux avec une approche de type « mesure de concentrations dans des piez-air ou des cannes gaz + loi de Fick » peut permettre d'estimer le flux convectif (cf. § 3.7.4).

6.3.3.3 Estimation du flux aqueux apporté par lessivage par la pluie des vapeurs présentes dans la ZNS

L'infiltration de la pluie recharge la nappe en eau (pluie utile), en accepteurs d'électrons inorganiques (oxygène dissous, éventuellement nitrates et sulfates) et potentiellement en organo-chlorés dissous par lessivage des vapeurs présentes dans la ZNS.

Ce mécanisme transitoire est cependant traité dans les équations du bilan de masse en régime permanent en considérant une pluie utile moyenne au lieu d'une suite d'épisodes pluvieux d'intensité variable, ce qui a pour effet de fournir une valeur par excès du flux. En conséquence, il est suggéré de modéliser deux scénarii, l'un sans pluie, l'autre avec une pluie utile en faisant une étude de sensibilité sur les paramètres influençant le flux (intensité de la pluie, discrétisation temporelle, modèle équilibre local ou non, ...).

Le flux massique d'organo-chlorés apporté par le lessivage des vapeurs par la pluie à la cote z_{NS} dans le volume entre les 2 sections de nappe amont/aval et orienté selon l'axe vertical Oz s'exprime comme suit :

$$\Phi_{sol,z}^{lessivé}(z_{NS}) = Q_z^{lessivage}(z_{NS}) \cdot C_w^{lessivage}(z_{NS}) = I_{pluie_utile}^{moyen}(z_{sol}) \cdot S_{sol}(z_{sol}) \cdot C_w^{lessivage}(z_{NS}) \quad (85)$$

$\Phi_{sol,z}^{lessivé}$	flux massique d'organo-chlorés lessivé par infiltration de la pluie via la ZNS [MT ⁻¹]
$Q_z^{lessivage}(z_{NS})$	débit d'eau s'infiltrant à travers l'interface ZS/ZNS, située à la cote z_{NS} [L ³ T ⁻¹]
$C_w^{lessivage}(z_{NS})$	concentration de l'organo-chloré dissous dans l'eau de lessivage s'infiltrant à travers l'interface ZS/ZNS [ML ⁻³]
$I_{pluie_utile}^{moyen}(z_{sol})$	intensité de la pluie utile moyennée sur une période à définir (année, mois, ...) [LT ⁻¹]
$S_{sol}(z_{sol})$	superficie de la section à travers laquelle transite le débit d'eau de lessivage [L ²]. Cette section (a priori située à l'interface ZS/ZNS, cote z_{NS}) est équivalente à la section au sol correspondante (cote z_{sol}) [L ²]

Estimation de la concentration en organo-chlorés dissous dans l'eau de lessivage

La concentration en organo-chlorés dissous dans l'eau de lessivage est une grandeur rarement mesurée sur site (utilisation de bougies poreuses, ...).

Une valeur par excès peut être estimée à partir de la concentration gazeuse (qui est elle-même mesurée ou calculée à partir de la concentration dans l'eau de nappe) et de la constante de Henry en faisant l'hypothèse d'une situation équilibre local :

$$C_w^{lessivage} = \frac{R \cdot T}{H} \cdot C_g^{ZNS} \quad (86)$$

$C_w^{lessivage}$	concentration dans l'eau de lessivage [ML ⁻³]
R	constante des gaz parfaits ($R = 8.3144 \text{ J/mol/K}$ ou $\text{kg.m}^2/\text{s}^2/\text{mol/K}$) [ML ² T ⁻² mole ⁻¹ K ⁻¹]
T	température (supposée uniforme) de la ZNS [K]
H	constante de Henry du composé concerné [ML ² mole ⁻¹ T ⁻²]
C_g^{ZNS}	concentration du composé organo-chloré sous forme vapeur dans la ZNS [ML ⁻³]

Dans la plupart des cas, une discrétisation verticale de ce calcul devra être effectuée car sous l'action de la percolation d'eau de pluie, le champ de concentrations gazeuse et aqueuse dans la ZNS ne sera

très probablement pas linéaire. Dans une situation simple où il est possible de retenir une concentration moyenne de lessivage, il faudra retenir une valeur représentative de concentration en vapeurs.

Une approche moins grossière consiste à simuler à l'aide d'un modèle numérique en régime transitoire différents épisodes pluvieux en prenant en compte des cinétiques d'échange en organo-chlorés entre l'eau infiltrée, les phases gazeuse et aqueuse de la ZNS et de la frange capillaire. Cette approche a pour intérêt de simuler la physique des mécanismes principaux en jeu et de tester différents jeux de paramètres en fonction des données mesurées sur site, pour fournir in fine une gamme de concentrations jugée acceptable à introduire dans l'équation (85).

Pour affiner l'estimation du flux d'organo-chlorés apporté par lessivage, il conviendra de discrétiser les grandeurs (concentrations et intensité de la pluie) sur des superficies au sol plus petites que la surface totale au sol (indispensable notamment dans le cas de terrains couverts jouxtant des terrains nus).

6.3.3.4 Adsorption

Lorsque les panaches de composés dissous sont stationnaires (évolution lente des concentrations au droit de la zone source et dans le panache vis-à-vis du temps nécessaire à l'eau pour parcourir toute la longueur du panache), les concentrations en organo-chlorés dans les phases aqueuse et solide de la zone saturée sont stables, hormis la période transitoire qui suit la mise en place de la zone source et le développement du panache (rarement observée dans le cas de pollutions industrielles historiques).

Pour illustrer ce mécanisme, nous présentons ci-après des simulations numériques de transport réactif réalisées dans le cadre de l'étude de sensibilité du modèle du site A du programme MACAOH. Les mécanismes modélisés sont la convection et l'adsorption avec un modèle équilibre local. Les principaux paramètres sont les suivants : vitesse moyenne de pore 0,6 m/j, longueur du panache 700 m, largeur du panache 200 m. Les valeurs de coefficient de partage sol/eau K_d testées dans ce modèle sont 0 (convection pure) - 0,0001 - 0,001 - 0,01 - 0,3 L/kg (correspondant à la valeur retenue la plus élevée sur le site) avec une concentration en traceur à la source $C_0 = 100$. Les résultats sont présentés sur la Figure 41.

Ces résultats montrent :

- ◆ l'absence d'influence de l'adsorption sur les concentrations pour de faibles valeurs de K_d ($K_d \leq 0,001$) ;
- ◆ un retard dans la migration du traceur pour la valeur de K_d la plus élevée (soit 0,3 L/kg), qui augmente avec la distance entre le point source et le point d'observation. L'influence de l'adsorption se manifeste donc par une arrivée plus tardive du front de pollution sur un piézomètre, mais pas par un niveau de concentration sensiblement plus faible en régime permanent ;
- ◆ pour le piézomètre le plus en aval et pour le K_d le plus élevé, le délai nécessaire pour atteindre le régime permanent est décalé d'environ 1250 j (# 3,5 ans) par rapport au modèle avec une adsorption nulle. Ce délai est court vis-à-vis du délai séparant la mise en place de la zone source de la date de l'étude (20 ans, avec une faible évolution de la composition et du volume).

Ces simulations numériques montrent donc qu'il est possible de **négliger le mécanisme d'adsorption réversible à l'équilibre local pour des panaches quasi-stationnaires, ce qui est généralement le cas pour les pollutions historiques de sites industriels.**

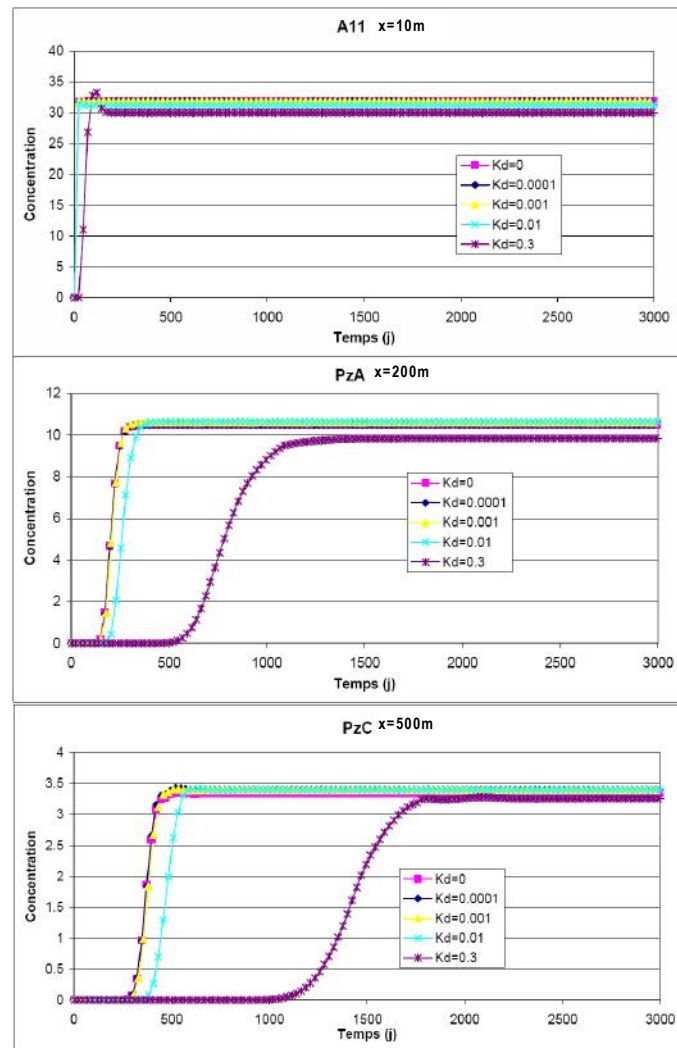


FIGURE 41 - ILLUSTRATION DE L'INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR L'ATTÉNUATION DES ORGANO-CHLORÉS DISSOUS DANS LA NAPPE – MODÉLISATION 2D, SOURCE CONSTANTE

6.3.3.5 Calcul de la perte de masse par dispersion hydrodynamique

L'atténuation des concentrations induite par la dispersion hydrodynamique est calculée par différence des mécanismes connus.

Le problème délicat du calcul de dispersion repose en fait dans le choix des dimensions du volume de contrôle intermédiaire (cf. Figure 40). Comme évoqué précédemment, le volume intermédiaire, tel qu'il est dessiné sur la figure, repose uniquement sur la connaissance de la largeur de la section de nappe à l'abscisse x_{aval} qui rend compte du seul effet de dispersion. L'estimation de la largeur de la section aval intermédiaire peut être réalisée selon une loi simple du type de celles présentées §3.7.2 qui relie de manière proportionnelle la dispersivité longitudinale à la distance d'observation et la dispersivité transversale à la dispersivité longitudinale. Il en résulte dans ce cas la relation suivante :

$$d_{aval-int} = d_{amont} + A_T \cdot \Delta x \quad (87)$$

$d_{aval-int}$ largeur (selon l'axe Oy) de la section de nappe aval du volume de contrôle intermédiaire $S_{aval-int}$ [L]

d_{amont} largeur (selon l'axe Oy) de la section de nappe amont S_{amont} [L]

A_T coefficient lié à la dispersion transversale hydrodynamique par unité de distance longitudinale [-]

Δx distance longitudinale selon l'axe d'écoulement entre les sections amont et aval [L]

Cette largeur supplémentaire à celle du tube de courant central sous l'action de la dispersion (terme $A_T \cdot \Delta x$) est de fait répartie symétriquement de part et d'autre de l'axe d'écoulement au niveau de la section aval.

L'estimation du coefficient A_T peut être réalisée de 2 manières :

- en utilisant des lois empiriques de régression des dispersivités apparentes longitudinales (α_L) et transversales (α_T) en fonction de la distance d'observation, par exemple en combinant la Figure 32 et les équations (47) et (48) ;
- en exploitant les résultats d'un essai de traçage pour déterminer la dispersivité transversale apparente, α_T , et la ramener à la distance L_{obs} entre le puits d'injection du traceur et le(s) puits d'observation, afin d'estimer un (ou plusieurs) coefficient(s) lié(s) à la dispersion transversale avec

$$A_T = \frac{\alpha_T}{L_{obs}} .$$

La dispersion hydrodynamique des particules dissoutes dans l'eau est faiblement dépendante du composé et de sa concentration (lorsque la diffusion moléculaire est négligée dans la nappe, ce qui est le cas dans les nappes où la convection est dominante) mais elle est fortement dépendante de la dispersivité longitudinale apparente. La relation (87) est donc une simplification.

De même, le volume de contrôle intermédiaire ainsi délimité n'épouse pas les limites latérales théoriques d'un panache dispersé.

6.3.3.6 Calcul de la perte de masse par « dilution »

L'atténuation des concentrations par « dilution » concerne ici exclusivement l'étalement du panache induit par les variations temporelles de la direction des écoulements de nappe. La « dilution » est calculée par différence des mécanismes connus.

Comme pour la dispersion, la difficulté principale concerne le choix des dimensions du volume de contrôle total. Comme la section amont est en principe connue précisément, le problème consiste donc à tracer correctement la largeur de la section aval du volume total. De façon pratique, ce problème se pose en termes de seuil de concentration en organo-chlorés dans la nappe en-dessous duquel il est possible de postuler que la perte par « dilution » à travers les limites latérales du panache observé sur site est négligeable.

6.3.3.7 Calcul de la dégradation ou de la production de masse par voie biologique (ou abiotique)

Evaluation qualitative

Sur la base des analyses d'eau de nappe réalisées dans le panache, il est possible de qualifier dans un premier temps le type de schéma réactionnel de dégradation des organo-chlorés (déchloration réductrice, oxydation, ...) ainsi que les espèces qui jouent le rôle d'accepteurs et de donneurs d'électrons dans les différentes zones du panache. Cette évaluation qualitative s'appuie sur l'expertise des données relatives à la biodégradation présentée chapitre 5.

Evaluation quantitative

Dans les bilans de masse présentés précédemment (§6.3.3.2), **les taux apparents de biodégradation sont calculés par différence des mécanismes connus** en fonction de l'hypothèse retenue : une même valeur du taux de dégradation sur les 3 volumes de contrôle ou des taux de dégradation nuls en dehors du volume central.

Il est souvent possible de considérer que la porosité cinématique est uniforme sur le volume total, ce qui simplifie le nombre de paramètres à acquérir.

Le choix de la section aval doit être réalisé de façon à ce que **les 2 sections amont et aval soient situées dans une même zone redox** afin que l'hypothèse d'uniformité des schémas réactionnels soit valable sur le volume total. Cette hypothèse est cependant rarement vérifiée aux limites latérales du volume total qui sont soumises à des conditions redox souvent très différentes du volume central (anaérobies au centre et aérobie en périphérie par exemple).

Le taux intrinsèque de biodégradation de chaque organo-chloré est ensuite estimé à partir du **taux apparent de biodégradation** issu de la résolution des bilans de masse. Les équations sont fonction du mécanisme de biodégradation retenu dans le volume de contrôle.

En conditions aérobies, en supposant l'oxydation directe des organo-chlorés, ces deux taux (intrinsèque et apparent) de dégradation sont égaux pour chaque organo-chloré, sauf pour le composé le plus substitué de chaque famille (PCE pour les chloroéthènes) qui ne se dégrade pas de manière biotique par cette voie. On retient l'égalité suivante :

$$R_{\text{biodégradation}} = R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}} \quad (88)$$

$R_{\text{biodégradation}}$ taux intrinsèque de biodégradation (toujours positif) [ML⁻³T⁻¹]

$R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}}$ taux apparent de biodégradation calculé par différence dans les bilans de masse [ML⁻³T⁻¹]

En conditions anaérobies réductrices, en supposant la déchloration réductrice séquentielle du composé *i* le plus substitué (composé parent) vers l'intermédiaire métabolique suivant, *j*, il ressort les équations suivantes :

pour le composé *i* le plus substitué (PCE pour les chloroéthènes par exemple) :

$$R_{\text{biodégradation}}(i) = R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}}(i),$$

puis de *i* vers *j* (PCE vers TCE par exemple) :

$$R_{\text{biodégradation}}(j) = R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}}(j) + \frac{MW_j}{MW_i} R_{\text{biodégradation}}(i), \quad (89)$$

jusqu'au dernier composé de la chaîne séquentielle.

$R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}}$ taux apparent de biodégradation calculé par différence dans les bilans de masse [ML⁻³T⁻¹]

$R_{\text{biodégradation}}$ taux intrinsèque de biodégradation (toujours positif) [ML⁻³T⁻¹]

MW masse molaire du composé organo-chloré [M mole⁻¹]

Les taux intrinsèques ainsi estimés pour chacune des hypothèses (une même valeur de ce taux pour les 3 volumes de contrôle ou des taux nuls en dehors du volume central) peuvent ensuite être utilisés pour calculer **les concentrations en organo-chlorés corrigées dans le volume central pour tenir compte de la seule biodégradation** sur la base de l'équation (50).

En conditions aérobies, en supposant l'oxydation directe des organo-chlorés, la concentration corrigée de chaque organo-chloré à l'amont est égale à la concentration mesurée sur site, contrairement à la concentration corrigée à l'aval, sauf pour le composé le plus substitué de chaque famille (PCE pour les chloroéthènes par exemple) :

$$C_w^{\text{amont-corrigée}} = C_w^{\text{amont}} \quad \text{et} \quad C_w^{\text{aval-corrigée}} = C_w^{\text{amont}} - \frac{\Delta x}{U_w} R_{\text{biodégradation}}, \quad (90)$$

sauf pour le composé le plus substitué de chaque famille où $R_{\text{biodégradation}} = 0$

$C_w^{\text{corrigée}}$ concentration corrigée de l'organo-chloré pour la seule biodégradation dans les sections amont et aval du volume central [ML⁻³]

C_w concentration mesurée de l'organo-chloré dans les sections amont et aval du volume central [ML⁻³]

Δx distance entre les sections amont et aval [L]

U_w vitesse interstitielle moyenne de la nappe entre les deux sections [LT⁻¹]

$R_{\text{biodégradation}}$ taux intrinsèque de biodégradation (toujours positif) [ML⁻³T⁻¹]

En conditions anaérobies réductrices, en supposant la déchloration réductrice séquentielle du composé i le plus substitué (composé parent) vers l'intermédiaire métabolique suivant, j , il ressort les équations suivantes :

pour le composé i le plus substitué (PCE pour les chloroéthènes par exemple) :

$$C_{w,i}^{amont-corrigée} = C_{w,i}^{amont} \quad \text{et} \quad C_{w,i}^{aval-corrigée} = C_{w,i}^{amont} - \frac{\Delta x}{U_w} R_{biodégradation,i}$$

puis de i vers j (PCE vers TCE par exemple) :

$$\begin{cases} C_{w,j}^{amont-corrigée} = C_{w,j}^{amont} + \frac{\Delta x}{U_w} R_{biodégradation,i} \frac{MW_j}{MW_i} \\ C_{w,j}^{aval-corrigée} = C_{w,j}^{amont-corrigée} - \frac{\Delta x}{U_w} R_{biodégradation,j} = C_{w,j}^{amont} - \frac{\Delta x}{U_w} R_{biodégradation,j}^{apparent} \end{cases} \quad (91)$$

jusqu'au dernier composé de la chaîne séquentielle

$C_w^{corrigée}$	concentration corrigée de l'organo-chloré pour la seule biodégradation dans les sections amont et aval du volume central [ML ⁻³]
C_w	concentration mesurée de l'organo-chloré dans les sections amont et aval du volume central [ML ⁻³]
Δx	distance entre les sections amont et aval [L]
U_w	vitesse interstitielle moyenne de la nappe entre les deux sections ($U_w = V_w / \omega$) [LT ⁻¹]
$R_{biodégradation}^{apparent}$	taux apparent de biodégradation calculé par différence dans les bilans de masse [ML ⁻³ T ⁻¹]
$R_{biodégradation}$	taux intrinsèque de biodégradation (toujours positif) [ML ⁻³ T ⁻¹]

Les concentrations sont ici corrigées pour le seul mécanisme de biodégradation. Il convient donc d'appliquer cette correction sur les concentrations amont et aval mesurées dans le volume de courant central seulement, les bilans dans les autres volumes (intermédiaire et total) ne permettant pas de rendre compte de tous les mécanismes de l'AN (dispersion et/ou « dilution » n'apparaissent pas dans les équations (70) et (71)).

Les concentrations corrigées ainsi calculées permettent d'estimer les **paramètres cinétiques de biodégradation** (cf. § 3.5.5).

Pour une loi du 1^{er} ordre, sur la base de l'équation (54), l'équation est de la forme :

$$\lambda_i = \frac{U_w}{\Delta x} \ln \left(\frac{C_{w,i}^{amont-corrigée}}{C_{w,i}^{aval-corrigée}} \right) \quad (92)$$

λ_i	constante de biodégradation du 1 ^{er} ordre du composé i [T ⁻¹]
$C_w^{corrigée}$	concentration corrigée de l'organo-chloré pour la seule biodégradation dans les sections amont et aval du volume central [ML ⁻³]
Δx	distance entre les sections amont et aval [L]
U_w	vitesse interstitielle moyenne de la nappe entre les deux sections ($U_w = V_w / \omega$) [LT ⁻¹]

Lorsque la concentration corrigée dans la section aval est nulle, la valeur de la constante du 1^{er} ordre pourra être approchée par une formulation du type de celle de l'équation 56, soit le quotient du taux intrinsèque divisé par la moyenne arithmétique des concentrations corrigées aux sections amont et aval dans le volume central.

Pour une loi de type Monod/Michaelis-Menten, il sera préférable de réaliser une estimation graphique soit par régression linéaire de la courbe $R_i(x_{moyen}) = f[R_i(x_{moyen})/C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ sur la base de l'équation (57), soit par ajustement des paramètres cinétiques sur la courbe hyperbolique $R_i(x_{moyen}) = f[C_i^{corrigée}(x_{moyen})]$ sur la base de l'équation (59) lorsque le nombre de couples ($C_i^{corrigée}$, R_i) est suffisant (au moins égal à 2). Dans le cas contraire les approches détaillées § 3.7.6 peuvent être utilisées.

Le formalisme pour une dégradation abiotique s'apparente à l'équation (88), dont la cinétique est le plus souvent décrite par une loi du premier ordre (équation 92).

Enfin, mentionnons que les termes calculés par différence des bilans de masse (biodégradation, dispersion et « dilution ») intègrent les incertitudes des flux convectifs, volatilisés et lessivés, qui sont eux calculés de façon indépendante sur la base des données acquises sur site.

6.3.4 Exemple d'application (site A du programme MACAOH)

Le site A est un site industriel d'une superficie de 13 hectares environ, situé dans une zone industrielle entourée de terrains agricoles et de zones d'habitations (Figure 42). L'activité du site est la fabrication de pièces métalliques pour l'industrie mécanique (depuis 1959 et toujours en activité).

Les terrains au droit du site sont constitués de sables sur une épaisseur moyenne de 5 à 7 m reposant sur un substratum marneux. L'interface entre les deux horizons est constituée de terrains de granulométrie hétérogène (sables fins à graviers) sur une épaisseur comprise entre 50 cm et 2 m.

En aval immédiat de la zone source principale de pollution, d'anciennes fondations ont été identifiées à partir de 3 m de profondeur et sur une superficie de 10 m² minimum (zone située entre les piézomètres A16, A10, A11 et A22, cf. Figure 43). La présence de ces fondations modifie localement les écoulements d'eau souterraine.

Le niveau de nappe est rencontré vers 1,5 m de profondeur. Le gradient hydraulique varie entre 0,25 et 0,45 % au droit du site et atteint 0,7 à 1,0% en aval hydraulique du site, à proximité du cours d'eau qui constitue l'exutoire de la nappe. La nappe est exploitée en aval de la zone industrielle par des particuliers pour l'arrosage de jardins privés et l'abreuvement d'animaux (puits PPZ, PPK, PPB2 et PPB3, cf. Figure 42). Elle est soumise à de **fortes variations saisonnières du sens d'écoulement** (amplitude de 30° environ entre 2002 et 2005, cf. Figure 43) induites principalement par des variations imposées du niveau d'eau dans le cours d'eau.

Les **caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives moyennes de l'aquifère** (alluvions sableuses) au droit du site sont les suivantes : perméabilité horizontale moyenne de l'ordre de 3.10⁻⁴ m/s, coefficient d'emmagasinement moyen de l'ordre de 6%, porosité totale moyenne de l'ordre de 40%, teneur moyenne en carbone organique de l'ordre de 0,09%, dispersion latérale apparente sensiblement inférieure à 8 m pour une distance d'observation de 60 m (essai de traçage). La vitesse moyenne de Darcy varie entre 0,8 à 1,5 m/j au droit du site avec de fortes variations fonction de la position du piézomètre (facteur 2 à 50) et la date de la mesure (facteur 1 à 4).

En aval du site, les perméabilités sont plus hétérogènes avec des valeurs de l'ordre de 1 à 6.10⁻⁵ m/s en PzA, PzC, PzD et PzG alors que les autres zones montrent des perméabilités plus fortes d'un ordre de grandeur environ (9.10⁻⁵ à 2.10⁻⁴ m/s).

Le site A, ainsi que plusieurs sites industriels voisins, comprennent des zones sources en composés organo-chlorés aliphatiques (PCE, TCE, 1,1,1-TCA) mais aussi en hydrocarbures pétroliers.

La zone source principale en organo-chlorés du site A est située au droit des piézomètres A8-A9-A14bis-A16-A17. Sa superficie est de 25 m² environ. Elle est constituée de PCE et de TCE (mélange 40-60% en fraction molaire) avec la présence d'une phase organique à l'interface sables/marnes (saturation maximale 25%). Le site présente également trois zones sources secondaires de PCE/TCE (à proximité du piézomètre A6, en amont du piézomètre A3 et à l'extrémité est du site vers le piézomètre A5) ainsi que deux zones sources d'hydrocarbures pétroliers : huile hydrosoluble en A19-A22 (chaines carbonées à partir de C40) et huile minérale au toit de la nappe en A4bis et A5 (mélange comprenant de faibles teneurs en BTEX).

En amont hydraulique, le site « S » a également utilisé du PCE et du TCE dans un ancien atelier d'usinage (Figure 42). En aval hydraulique, le site « E » a stocké et utilisé du TCE (jusqu'en 1997) et du 1,1,1-TCA (jusqu'en 1990) mais également d'autres produits chimiques pouvant interférer avec le panache de pollution de la nappe issu du site A (essence, acétone, méthyl-éthyl-cétone, toluène, acétate d'éthyle, polyol, dichlorométhane).

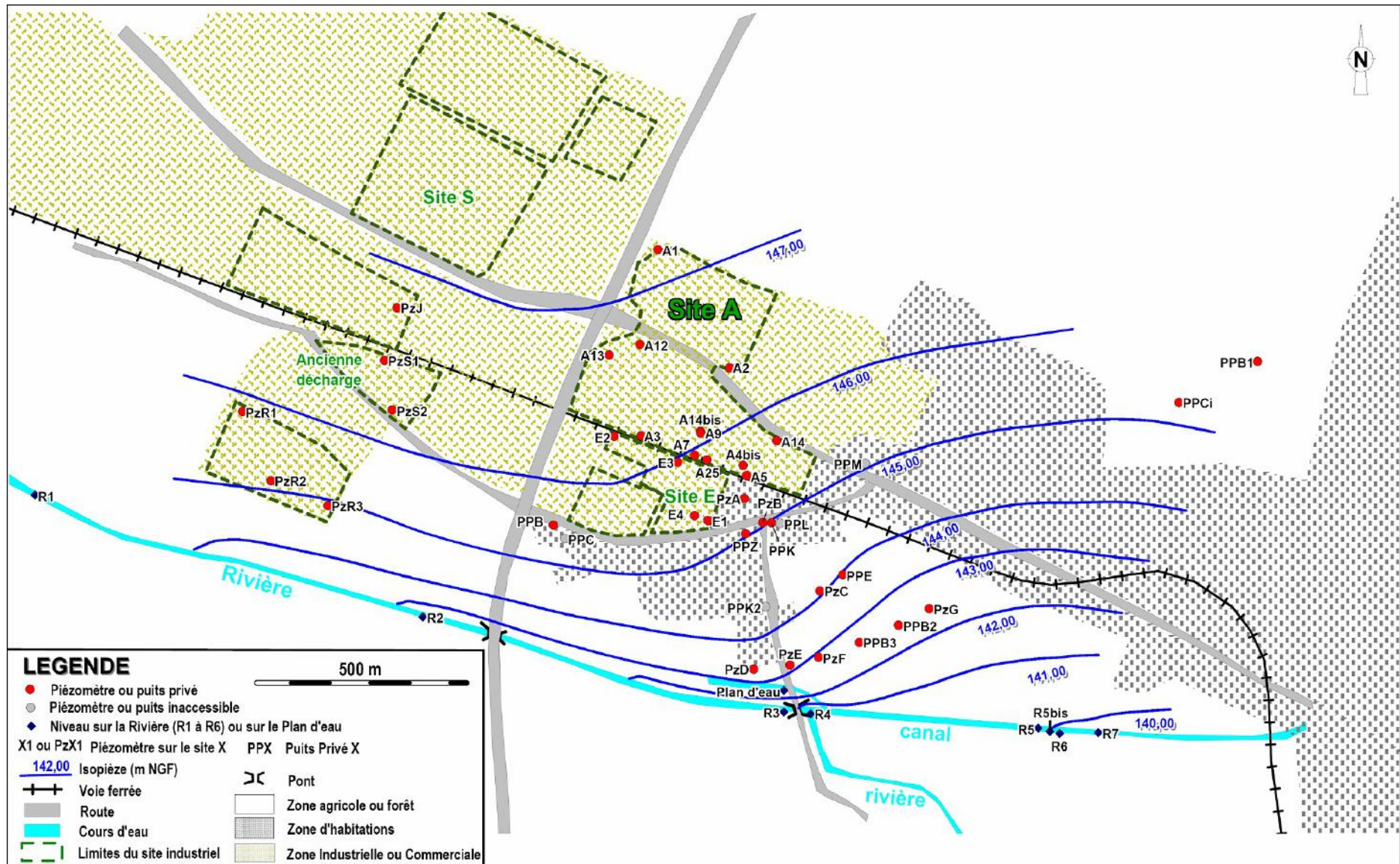


FIGURE 42 - CONTEXTE GÉNÉRAL ET PIÉZOMÉTRIE RÉGIONALE EN JANVIER 2005 - SITE A DE MACAOH

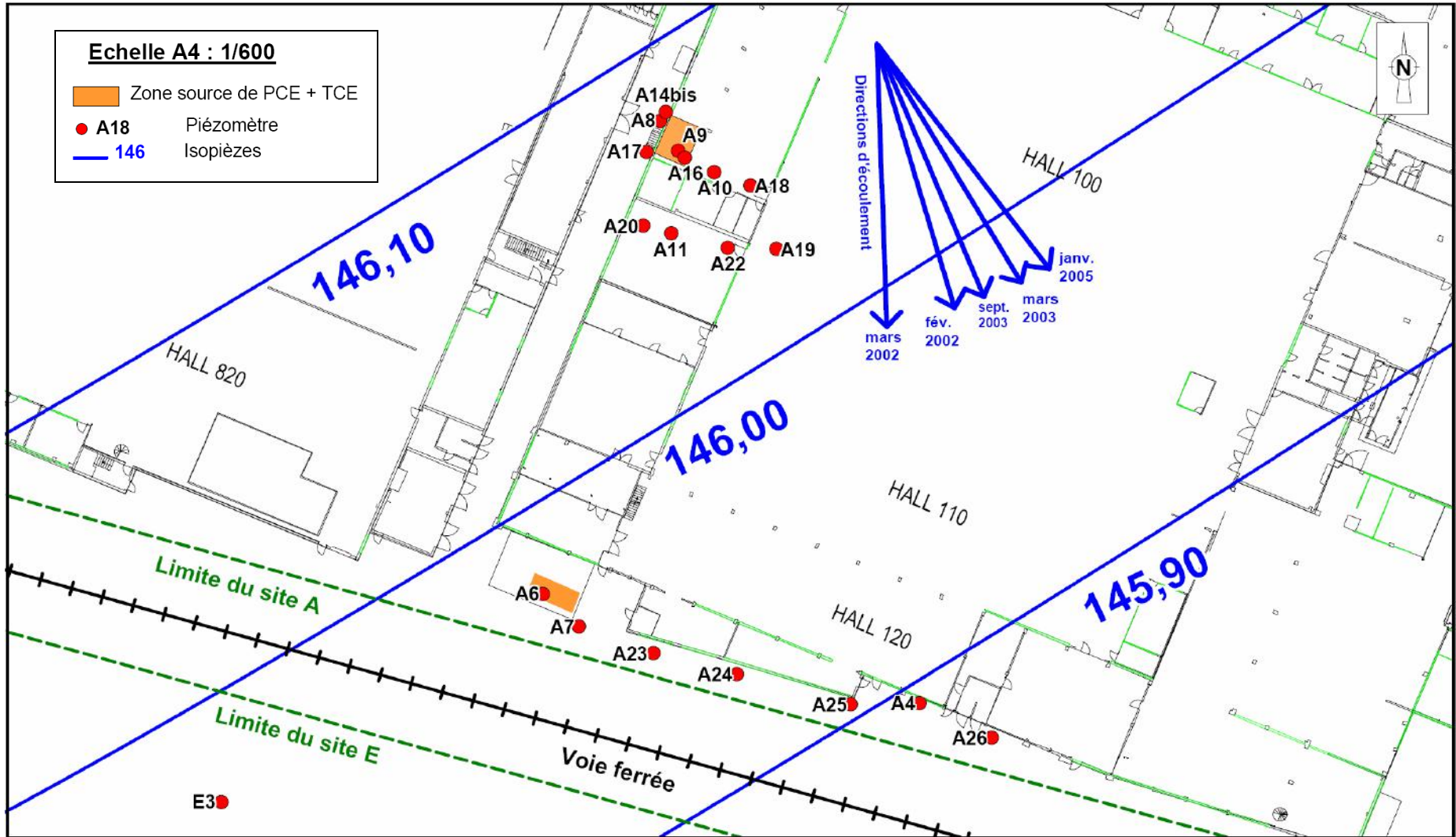


FIGURE 43 - CONTEXTE LOCAL ET PIÉZOMÉTRIE AU DROIT DU SITE EN JANVIER 2005 - SITE A DE MACAOH

Au terme de 4 campagnes de mesures (géologie, piézométrie, paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs, concentrations dans les matrices sol/eau/gaz, conditions redox et géochimiques de la nappe), l'évaluation qualitative des mécanismes de biodégradation a permis de préciser les schémas réactionnels (Figure 44, Figure 45 et Figure 46) :

- de la source principale du site A jusqu'à $x = 120$ m, les conditions méthanogènes favorisent la déchloration réductrice séquentielle des organo-chlorés,
- de $x = 120$ m jusqu'à la rivière, les conditions de la nappe sont aérobies, conditions redox sensiblement équivalentes à celles de l'amont du site (A1, A12, A13) et favorables à l'oxydation.

a . Synthèse des données pour la mise en œuvre des bilans de masse

Au vu de la localisation des deux zones redox et des cibles potentielles (zones d'habitations en aval immédiat du site A), de la présence d'écoulements non uniformes (anciennes fondations) et variables dans le temps, de l'existence de plusieurs zones sources PCE/TCE sur la zone industrielle et du tracé des panaches de polluants, 3 sections perpendiculaires à l'écoulement ont été retenues pour les bilans de masse. Elles sont illustrées Figure 44 :

- section 1 : située à $x = 8$ m de la zone source (isopièze # 146,05 m), représentée par une section de largeur 25 m, allant du piézomètre A20 à l'ouest aux piézomètres A18/A19 à l'est, et une épaisseur moyenne de la nappe de 4,2 m,
- section 2 : située à $x = 120$ m de la zone source (isopièze # 145,60 m), dont la largeur est de 120 m (largeur correspondant approximativement à la distance entre les piézomètres A7 et A5) et une épaisseur moyenne de la nappe de 4,1 m,
- section 3 : située à $x = 650$ m de la zone source (isopièze # 142,50 m), représentée par une section d'une largeur de 370 m, allant du piézomètre PzF à l'ouest au piézomètre PzG à l'est, et une épaisseur moyenne de la nappe de 3,2 m.

2 bilans de masse ont été mis en œuvre :

- bilan n°1 entre les sections 1 et 2, en conditions anaérobies (déchloration séquentielle),
- bilan n°2 entre les sections 2 et 3, en conditions aérobies (oxydation).

Seul le bilan n°1 est présenté ici à titre d'illustration. La méthode est identique pour le bilan n°2, hormis le schéma de biodégradation qui est différent.

Les mécanismes retenus pour les 2 bilans sont ceux décrits § 6.3.2. Les choix retenus pour l'estimation des flux de chaque mécanisme sont présentés de façon synthétique ci-après.

Transport convectif dans la nappe : les conductivités hydrauliques et les gradients de nappe varient selon la section. Une vitesse moyenne de Darcy est retenue pour chaque section : 0,07 m/j pour la section 1, 0,08 m/j pour la section 2 et 0,14 m/j pour la section 3.

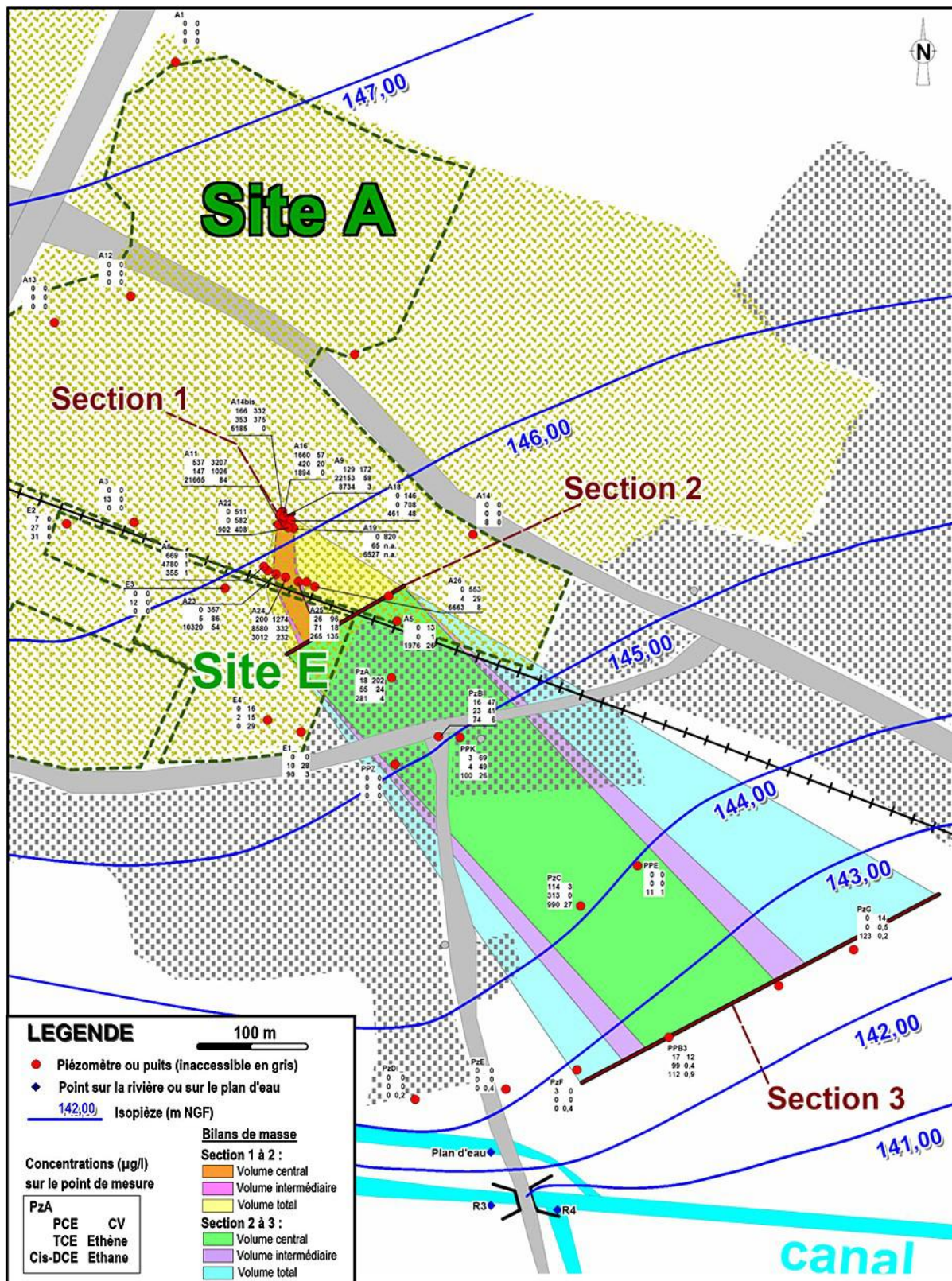


FIGURE 44 - PANACHES EN PCE, TCE, CIS-DCE, CV, ÉTHÈNE ET ÉTHANE DANS LA NAPPE EN JANVIER 2005 ET SECTIONS RETENUES POUR LE BILAN DE MASSE – SITE A DE MACAOH

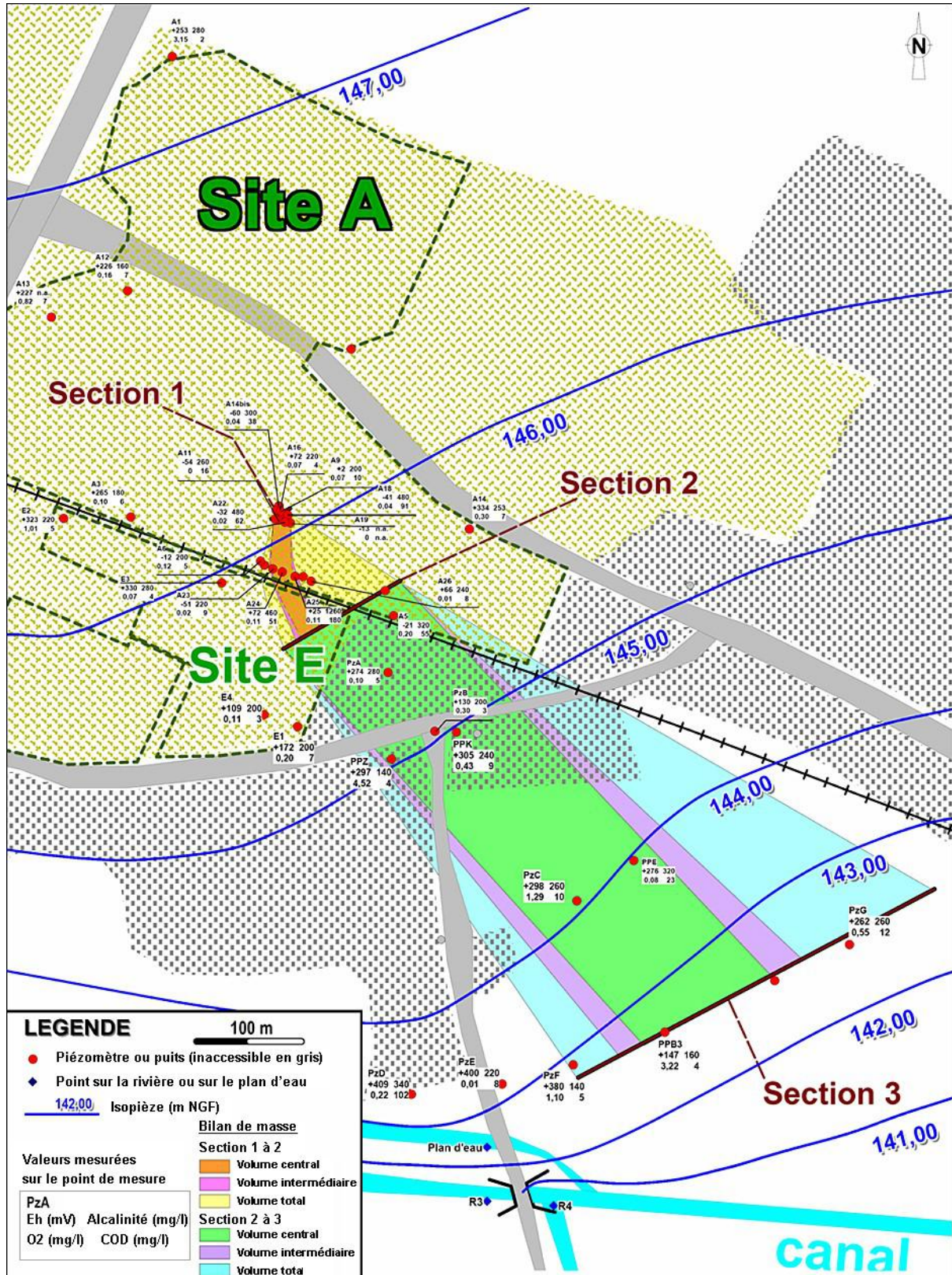


FIGURE 45 - PANACHES EN POTENTIEL REDOX CORRIGÉ, OXYGÈNE DISSOUS, ALCALINITÉ ET COD DANS LA NAPPE EN JANVIER 2005 ET SECTIONS RETENUES POUR LE BILAN DE MASSE – SITE A DE MACAOH

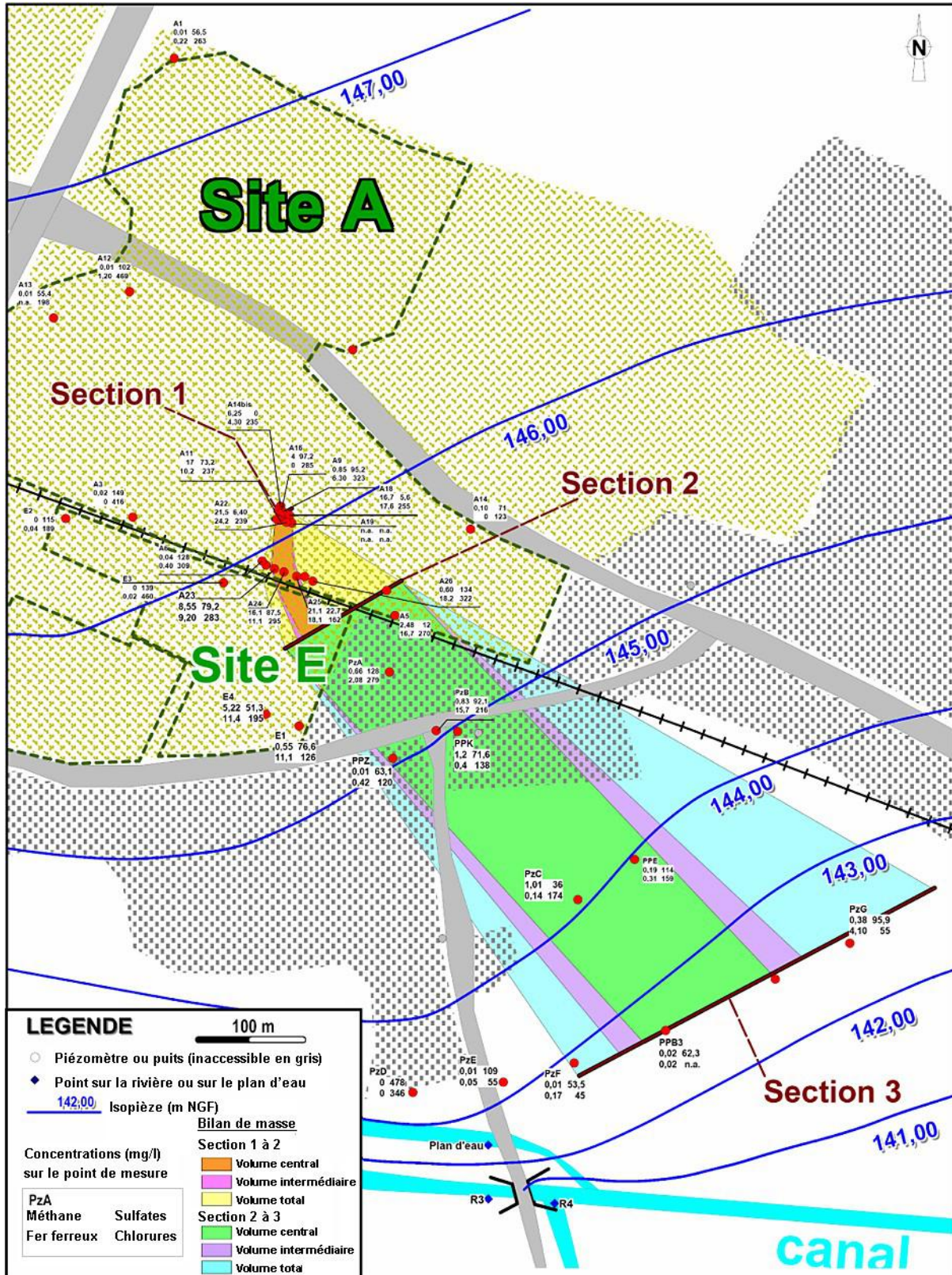


FIGURE 46 - PANACHES EN MÉTHANE, FER FERREUX, SULFATES ET CHLORURES DANS LA NAPPE EN JANVIER 2005 ET SECTIONS RETENUES POUR LE BILAN DE MASSE – SITE A DE MACAOH

Volatilisation depuis la nappe : les flux de vapeurs à l'interface sol/atmosphère ont été mesurés à l'aide de chambres à flux à proximité de 3 piézomètres (A23 (cf. Figure 47), PzC et PPB3). Une modélisation analytique (modèle équilibre local) de la volatilisation des composés dissous dans la nappe avec transport diffusif dans la ZNS a par ailleurs été mise en œuvre au droit de A23. Les flux volatilisés ainsi modélisés sont cohérents avec les mesures, ce qui semble attester de flux gazeux représentatifs d'une situation équilibre local. Par contre, les concentrations mesurées dans la ZNS sont très sensiblement inférieures (2 à 3 ordres de grandeur) aux simulations.

A partir de ces résultats, et comme une mesure unique de flux a été réalisée entre les sections 1 et 2 (A23), des flux gazeux ont été simulés à partir des concentrations mesurées dans l'eau de nappe pour tous les piézomètres existants entre les deux sections. Des moyennes pondérées de flux ont ensuite été calculées pour chacun des 3 volumes de contrôle.

Mentionnons la présence de bâtiments et de zones de parkings (enrobés routiers) au droit d'une partie des sites industriels. Au droit de ces zones (section 1 et une partie de la section 2), des flux nuls ont été retenus.

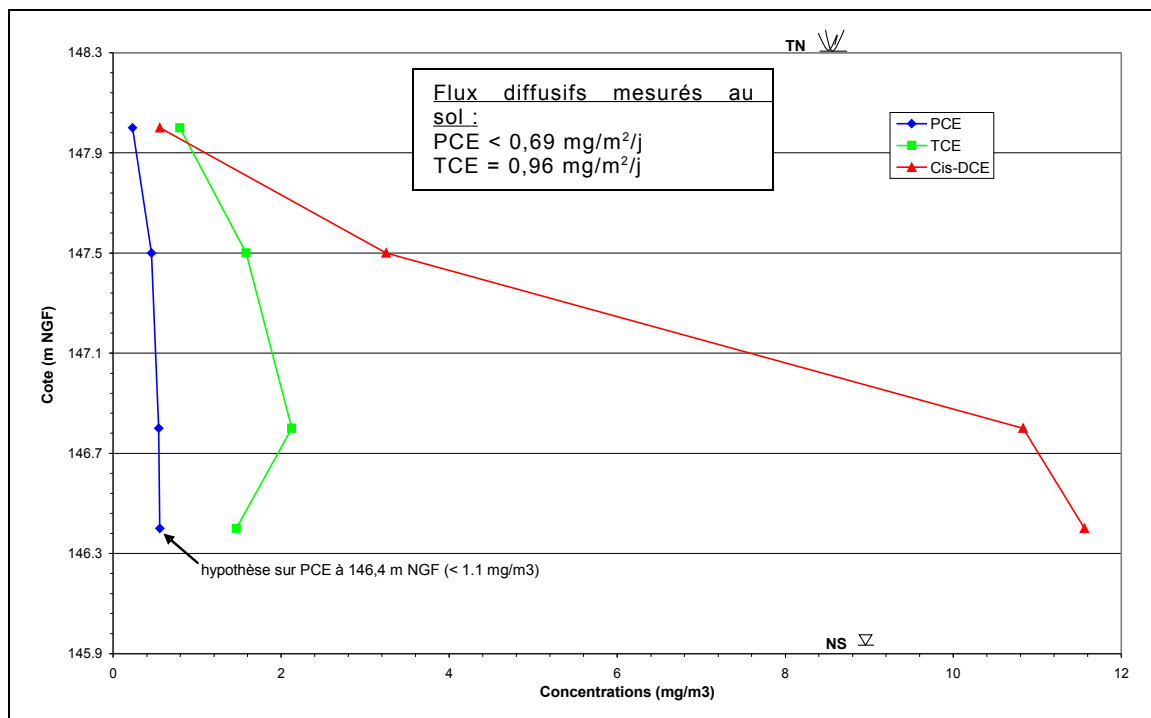


FIGURE 47 - CONCENTRATIONS GAZEUSES EN PCE, TCE ET CIS-DCE MESURÉES À DIFFÉRENTES PROFONDEURS DANS LA ZNS ET FLUX MESURÉS À LA SURFACE DU SOL À PROXIMITÉ DU PIÉZOMÈTRE A23

Lessivage des vapeurs de la ZNS par la pluie : la pluie utile annuelle dans la région est de 30 mm/an. L'intensité de pluie retenue est une moyenne annuelle, soit 0,082 mm/jour. L'intensité de pluie retenue est nulle au droit des bâtiments/parkings (section 1 et une partie de la section 2). La concentration en polluants dans l'eau de lessivage de la ZNS est estimée à partir de la concentration gazeuse dans la ZNS et de l'équation (85). Conjointement aux flux de vapeurs mesurés, les concentrations en vapeurs ont été mesurées au droit des 3 mêmes points de mesures en plusieurs profondeurs (Figure 47). Contrairement aux flux, les concentrations gazeuses modélisées à l'équilibre (transport diffusif depuis la nappe) sont nettement supérieures à celles mesurées (2 à 3 ordres de grandeurs). Deux jeux de concentrations gazeuses ont donc été retenus pour calculer les concentrations dans l'eau de lessivage : les concentrations mesurées qui sont considérées comme les valeurs minimales, et celles modélisées à l'équilibre qui sont considérées comme les valeurs maximales. Pour les points où la mesure n'a pas été réalisée et pour les composés non analysés (éthène et éthane), une extrapolation à partir des mesures a été réalisée à l'aide des équations (83) et (84)

Dispersion hydrodynamique : la largeur de la section intermédiaire aval dans le bilan de masse a été calculée à l'aide de l'équation (87). Le coefficient A_T est estimé de 2 façons :

- en utilisant des lois empiriques de régression des dispersivités apparentes longitudinales (α_L) et transversales (α_T) en fonction de la distance d'observation, en combinant la Figure 32 et les équations (47) et (48). En considérant une longueur de panache de 700 m, cette méthode permet d'estimer $\alpha_T = 0,70$ à 33 m, soit un coefficient lié à la dispersion latérale $A_T = 0,10$ à 4,7 % (valeur moyenne sur toute la longueur du panache),

- en exploitant les résultats d'un essai de traçage réalisé entre A14bis et la ligne A23 à A26 pour déterminer la dispersivité transversale apparente (α_T), celle-ci a été évaluée à 8 m au maximum pour une distance L_{obs} entre le puits d'injection du traceur et ceux d'observation de 60 m. Ainsi

$$A_T = \frac{\alpha_T}{L_{obs}} < 13\%. \text{ Cette valeur de 13\% n'est pas retenue car le traceur a migré entre A23 et A24}$$

en générant de très faibles concentrations sur ces 2 piézomètres (proches du bruit de fond). Par ailleurs, cette valeur est supérieure à la valeur haute de la fourchette déduite des données de la littérature (4,7%) alors que le milieu (sable moyen) génère probablement une (très) faible dispersivité.

Ainsi, nous considérons que le coefficient A_T varie entre 0,1 et 4,7%. Cette échelle de variation permet d'évaluer la sensibilité de la dispersion sur le bilan de masse. Le coefficient A_T retenu en définitive est de 4,7% pour le scénario de référence (dispersion maximale).

« Dilution » du fait des variations de direction d'écoulement : les fortes variations temporelles d'écoulement sont en grande partie à l'origine de l'étalement observé du panache d'organo-chlorés dans la nappe. La largeur retenue pour la section totale est issue de l'interprétation des mesures de concentration en polluants dans la nappe.

Adsorption : le panache est en condition stationnaire et la durée de transfert de l'eau de la zone source à la rivière est courte (4 ans) devant la durée caractéristique d'évolution de la zone source (mise en place dans les années 1980, faible évolution actuelle de sa composition). Des travaux de simulation numérique ont confirmé dans ces conditions que l'adsorption pouvait être négligée (Figure 41).

Biodégradation : les volumes de nappe associés à chaque bilan de masse ont des conditions redox uniformes : déchloration réductrice pour le bilan n°1 et oxydation (sauf PCE) pour le bilan n°2. La porosité cinématique retenue est de 6%, uniforme dans tous les volumes des 2 bilans. Pour la résolution des bilans de masse, les 2 hypothèses, n°1 (une même valeur du taux de biodégradation pour les 3 volumes) et n°2 (des taux de biodégradation nuls hors du volume central) ont été retenues. Les taux intrinsèques sont exprimés directement (en $\mu\text{g/l/j}$) et à l'aide d'une constante cinétique du 1^{er} ordre (λ en an^{-1}).

Compte tenu de la forte hétérogénéité des concentrations en chloroéthènes mesurées au sein de chaque section (sections 1 et 2 notamment, cf. Figure 44), le volume central de chacun des bilans a été discrétisé en 3 sous-volumes pour le bilan n°1 et en 5 sous-volumes pour le bilan n°2.

Ainsi, chaque sous-section est représentée par un ou plusieurs piézomètres (Tableau 18 à Tableau 20). Lorsque les concentrations mesurées sont trop hétérogènes, la concentration moyenne sur la sous-section la plus représentative a été retenue. Ce choix introduit une incertitude sur le bilan de masse. Malgré un nombre important de piézomètres sur la zone d'étude (une quarantaine), certaines sous-sections ne sont associées à aucun piézomètre.

D'autres facteurs d'incertitude concernent les valeurs retenues pour les vitesses de Darcy, l'épaisseur moyenne de la nappe et la largeur totale du panache au niveau des sections considérées.

Section 1	X = 8 m	DY = 25 m	V = 0,05 à 0,08 m/j		e = 3,7 à 4,8 m				
Sous-sections d'est en ouest		Largeur (m)	PCE (µg/l)	TCE (µg/l)	Cis-DCE (µg/l)	CV (µg/l)	Ethène (µg/l)	Ethane (µg/l)	Chloroéthènes (µmol/l)
S1e (est)	A18, A10, A19, A22	12	0	15	2000	400	550	50	48,39
S1c (centre)	A11, A16	5	540	5000	13000	3200	1000	84	265,04
S1o (ouest)	A20, A17	8	0	20	2900	170	170	4	38,98
A _T = 4,7%	Concentrations moyennes Section 1 (25 m de largeur)		108,00	1013,60	4488,00	886,40	518,40	42,08	88,71
e = 4,2 m	V = 0,07 m/j	Flux Section 1 (mg/j)	793,8	7450,0	32986,8	6515,0	3810,2	309,3	652,0

TABLEAU 18 – CARACTÉRISTIQUES RETENUES POUR LA SECTION 1 DANS LA NAPPE (CODE COULEUR EN FIGURE 44)

Section 2	x = 120 m	DY = 120 m	V = 0,07 à 0,10 m/j		e = 4,0 à 4,5 m				
Sous-sections d'est en ouest		Largeur (m)	PCE (µg/l)	TCE (µg/l)	Cis-DCE (µg/l)	CV (µg/l)	Ethène (µg/l)	Ethane (µg/l)	Chloroéthènes (µmol/l)
S2ed (est dilution)	A5, PzA	74,4	0	0	200	80	10	15	4,20
S2e (est)		2,6	0	0	600	200	30	80	13,12
S2ce (centre est)	A25, A4, A26	12	0	5	2500	300	50	100	35,74
S2c (centre)	A23, A24	5	20	2000	8000	1300	330	230	138,09
S2co (centre ouest)	A7	8	0	5	330	40	5	5	4,43
S2o (ouest)		2,6	0	0	150	25	3	4	2,19
S2od (ouest dilution)		15,4	0	0	30	15	1	2	0,65
	C.moyenne Centre (largeur : 25 m)		4,00	404,00	2905,60	416,80	91,60	95,60	46,19
	C.moyenne. Interm. (largeur 30,3 m)		3,30	333,55	2464,33	363,74	78,50	86,25	39,47
A _T = 4,7%	C.moyenne. Total (largeur 120)		0,83	84,17	749,61	143,28	26,13	31,32	12,64
e = 4,1 m	V = 0,08 m/j	Flux Centre (mg/j)	32,8	3312,8	23825,9	3417,8	751,1	783,9	378,7
		Flux Interm. (mg/j)	32,8	3312,8	24475,4	3612,6	779,7	856,7	392,0
		Flux Total (mg/j)	32,8	3312,8	29504,5	5639,4	1028,6	1232,6	497,7

TABLEAU 19 - CARACTÉRISTIQUES RETENUES POUR LA SECTION 2 DANS LA NAPPE (CODE COULEUR EN FIGURE 44)

Section 3		x = 650 m	DY = 370 m	V = 0,07 à 0,22 m/j		e = 3,2 à 3,3 m				
Sous-sections d'est en ouest			Largeur (m)	PCE (µg/l)	TCE (µg/l)	Cis-DCE (µg/l)	CV (µg/l)	Ethène (µg/l)	Ethane (µg/l)	Chloroéthènes (µmol/l)
S3eed (est-est dilution)	PzG		142,5	0	0	20	5	0,5	0,2	0,31
S3ee (est est)			12,5	0	0	60	30	0,8	0,4	1,14
S3e (est)	PPB2, PPE		77	0	0	80	50	1	0,5	1,68
S3ce (centre est)			12	0	0	120	100	5	3	3,12
S3c (centre)			5	0	50	300	10	30	30	5,70
S3co (centre ouest)			8	0	0	40	5	1	1,5	0,58
S3o (ouest)	PPB3		18	0	0	5	4	0,4	0,6	0,15
S3oo (ouest ouest)			12,5	0	0	3	2	0,2	0,5	0,09
S3ood (ouest ouest dilution)	PzF		82,5	0	0	0	0	0	0,4	0,01
	Cmoyenne S3ce-S3co (largeur 25 m)			0,00	10,00	130,40	51,60	8,72	7,92	2,82
	C.moyenne Centre (largeur : 120 m)			0,00	2,08	79,25	43,43	2,52	2,06	1,69
	C.moyenne. Interm.(largeur : 144,9 m)			0,00	1,72	71,02	38,71	2,17	1,78	1,50
A _T = 4,7%	C.moyenne. Total (largeur : 370 m)			0,00	0,68	35,53	17,09	1,04	0,86	0,71
e = 3,2 m	V = 0,14 m/j	Flux S3ce-S3co (mg/j)		0,0	112,0	1460,5	577,9	97,7	88,7	31,6
		Flux Centre (mg/j)		0,0	112,0	4260,5	2335,0	135,4	110,8	90,7
		Flux Interm. (mg/j)		0,0	112,0	4613,1	2514,1	141,0	115,8	97,5
		Flux Total (mg/j)		0,0	112,0	5889,9	2833,3	172,9	143,4	117,9

TABLEAU 20 - CARACTÉRISTIQUES RETENUES POUR LA SECTION 3 DANS LA NAPPE (CODE COULEUR EN FIGURE 44)

b . Bilan de masse n°1 entre les sections 1 et 2 (zone anaérobie)

Le scénario de référence est celui correspondant aux paramètres suivants :

- flux volatilisés : les mesures étant cohérentes avec la modélisation à l'équilibre local, les flux modélisés sont retenus,
- concentrations dans l'eau de recharge (eau de pluie infiltrée) : l'hypothèse basse fondée sur les concentrations gazeuses mesurées est retenue, celles-ci étant très sensiblement inférieures aux concentrations calculées à partir des concentrations dans la nappe avec un modèle équilibre local (facteur 80 à 2000),
- coefficient pour la dispersion hydrodynamique : l'hypothèse haute est retenue, avec $A_T = 4,7\%$.

A partir de la méthodologie présentée § 6.3.2, nous avons calculé les bilans de masse sur les 3 volumes de contrôle pour ce scénario de référence.

Avec l'hypothèse n°1 (un même taux de biodégradation pour les 3 volumes), les résultats, présentés Figure 48 et Tableau 21, mettent en évidence les points suivants :

- les constantes du 1^{er} ordre varient de $0,26 \text{ an}^{-1}$ pour le Cis-DCE à $1,8 \text{ an}^{-1}$ pour l'éthane. Seul l'éthane rend compte d'une « bioproduction » apparente (taux apparent négatif et égal à $-0,54 \mu\text{g/l/j}$),
- quelque soit le volume de contrôle, tous les composés montrent une diminution du flux de composés dissous transportés par la nappe entre la section 1 et la section 2, sauf l'éthane dont le flux augmente ce qui explique que le taux apparent de biodégradation soit négatif,
- pour tous les composés, sauf l'éthane, la « dilution » est le mécanisme prépondérant dans le volume central puisqu'elle explique 61 à 82 % (selon les composés) de la différence de flux entre les sections amont et aval. Le second mécanisme prépondérant est la biodégradation (9 à 35 % selon les composés) sauf pour l'éthane,
- comme explicité au § 6.3.2, le fait que la différence de flux entre les sections amont et aval soit négative pour l'éthane engendre une incohérence entre ce résultat et la réalité physique qui se traduit ici par un flux de « dilution » négatif (ce qui est physiquement impossible),
- la dispersion, malgré l'hypothèse haute retenue, apporte une contribution faible à la diminution du flux (4 à 8% selon les composés).

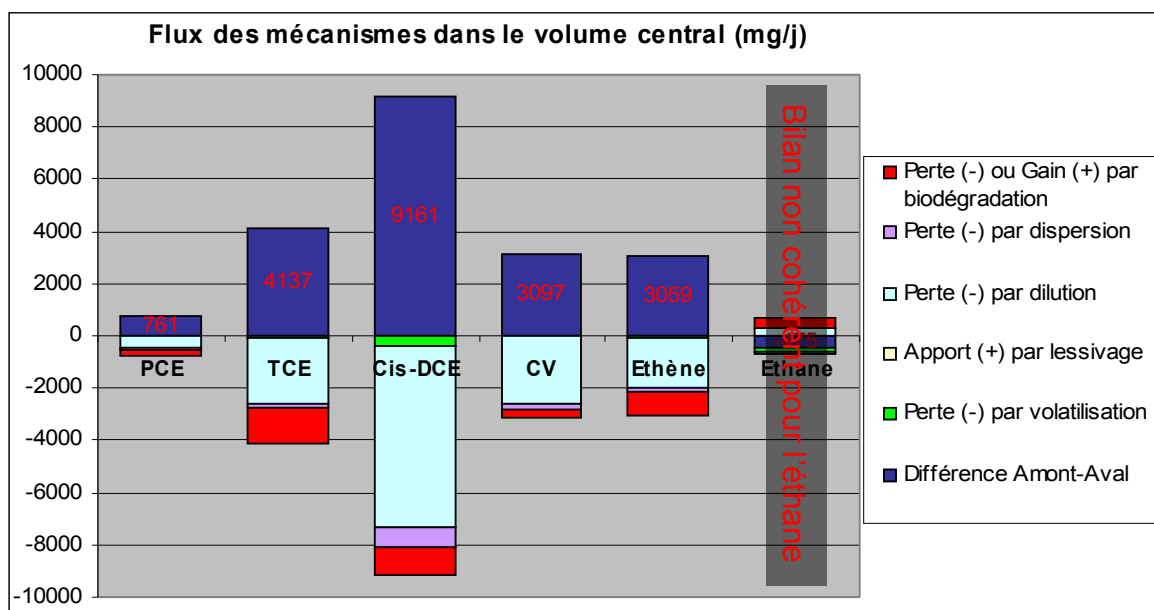


FIGURE 48 - EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE POUR CHAQUE COMPOSÉ DANS LE BILAN DE MASSE N°1 (VOLUME CENTRAL) – HYPOTHÈSE N°1

Bilan n°1 - Hypothèse n°1	PCE	TCE	Cis-DCE	CV	Ethène	Ethane
Résultats indépendants du volume de contrôle						
Flux amont (mg/j)	793,80	7449,96	32986,80	6515,04	3810,24	309,29
R _{bio} apparent (µg/l/j)	0,38	2,02	1,52	0,42	1,34	-0,54
R _{bio} intrinsèque (µg/l/j)	0,38	2,32	3,22	2,50	2,46	2,10
λ _{bio} (an ⁻¹)	1,5	0,91	0,26	0,95	1,8	4,6
Flux dilution (mg/j)	469,76	2515,86	6922,01	2546,14	1921,73	-293,03
Flux dispersion (mg/j)	27,64	148,06	768,16	226,39	128,34	-19,44
Bilan de masse dans le volume central (mg/j)						
Σ centre	262,85	1407,71	1056,65	289,91	935,57	-376,28
Flux aval centre	32,80	3312,80	23825,92	3417,76	751,12	783,92
Flux volatilisé centre	0,76	65,57	419,62	34,86	73,49	154,23
Flux lessivé centre	0,002	0,040	5,556	0,017	0,002	0,002
Différence Amont-Aval (mg/j)	761,00	4137,16	9160,88	3097,28	3059,12	-474,63
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	4,58%	1,13%	2,40%	-32,50%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,06%	0,00%	0,00%	0,90%
% dilution (perte)	61,73%	60,81%	75,56%	82,21%	62,82%	61,74%
% dispersion (perte)	3,63%	3,58%	8,39%	7,31%	4,20%	-8,52%
% biodégradation (dég/prod)	34,54%	34,03%	11,53%	9,36%	30,58%	79,28%
Bilan de masse dans le volume intermédiaire (mg/j)						
Σ intermédiaire	290,49	1555,77	1167,78	320,40	1033,96	-415,85
Flux aval intermédiaire	32,80	3312,80	24475,36	3612,59	779,70	856,66
Flux volatilisé intermédiaire	0,76	65,57	427,31	35,93	74,85	161,51
Flux lessivé intermédiaire	0,002	0,040	5,658	0,018	0,002	0,002
Différence Amont-Aval (mg/j)	761,00	4137,16	8511,44	2902,45	3030,54	-547,37
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	5,02%	1,24%	2,47%	-29,51%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,07%	0,00%	0,00%	0,00%
% dilution (perte)	61,73%	60,81%	81,33%	87,72%	63,41%	53,53%
% biodégradation (dég/prod)	38,17%	37,60%	13,72%	11,04%	34,12%	75,97%
Bilan de masse dans le volume total (mg/j)						
Σ total	760,25	4071,63	3056,22	838,52	2706,00	-1083,34
Flux aval total	32,80	3312,80	29504,52	5639,37	1028,63	1232,58
Flux volatilisé total	0,76	65,57	431,78	37,17	75,61	165,04
Flux lessivé total	0,002	0,040	5,717	0,018	0,002	0,002
Différence Amont-Aval (mg/j)	761,00	4137,16	3482,28	875,67	2781,61	-923,30
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	12,40%	4,25%	2,72%	-17,88%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,16%	0,00%	0,00%	0,00%
% biodégradation (dég/prod)	99,90%	98,42%	87,76%	95,76%	97,28%	117,88%

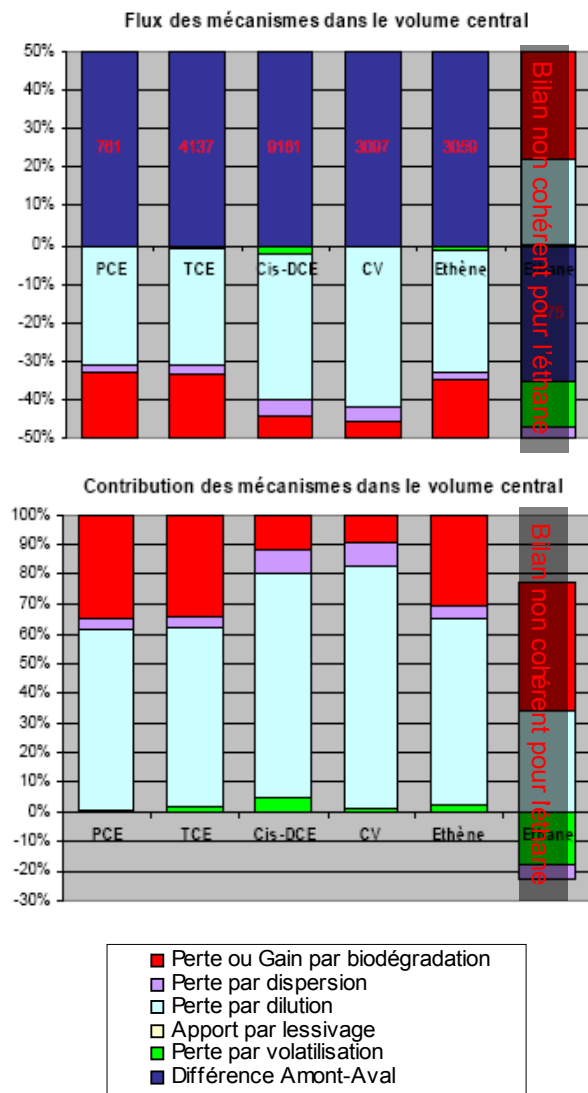


TABLEAU 21 - BILAN DE MASSE N°1 DANS LES 3 VOLUMES DE CONTRÔLE (CODE COULEUR EN FIGURE 44) - HYPOTHÈSE N°1

Avec l'hypothèse n°2 (des taux de biodégradation nuls hors du volume central), les résultats, présentés Figure 49 et Tableau 22, mettent en évidence les points suivants :

- les constantes du 1^{er} ordre varient entre 0,76 an⁻¹ pour le Cis-DCE et 9,6 an⁻¹ pour le PCE. Elles sont supérieures à celles de l'hypothèse n°1 d'un facteur variant entre 2 et 6 (hormis l'éthane dont le bilan n'était pas cohérent). L'augmentation du flux d'éthane dissous rend toutefois compte d'une « bioproduction » apparente 3 fois plus importante que dans le cas de l'hypothèse n°1,
- l'hypothèse n°2 permet d'interpréter correctement le bilan, même pour l'éthane, et ceci malgré une différence négative de flux entre les sections amont et aval. En effet, le flux de « dilution » est ici positif,
- pour tous les composés, sauf le Cis-DCE et le CV, la biodégradation est le mécanisme prépondérant dans le volume central puisqu'elle explique 88 à 99,9 % de la différence de flux. La valeur de 230% pour l'éthane s'explique par le fait que la biodégradation (qui est calculée par différence) doit compenser l'augmentation des concentrations vers l'aval et les pertes dues aux mécanismes de volatilisation, dispersion et « dilution ». La figure du bas du Tableau 22 permet d'évaluer cette contribution à environ 65% du total des pertes,
- la « dilution » est le mécanisme principal pour le Cis-DCE et le CV (respectivement 55 et 65%). Elle est le second mécanisme prépondérant pour l'éthane (10%) et l'éthane (contribution négative car la différence de flux est négative ; elle est estimée à environ 25%, cf. figure du bas du Tableau 22),
- la dispersion, malgré l'hypothèse haute retenue, apporte une contribution faible à la diminution du flux (entre 0 et 7% selon les composés).

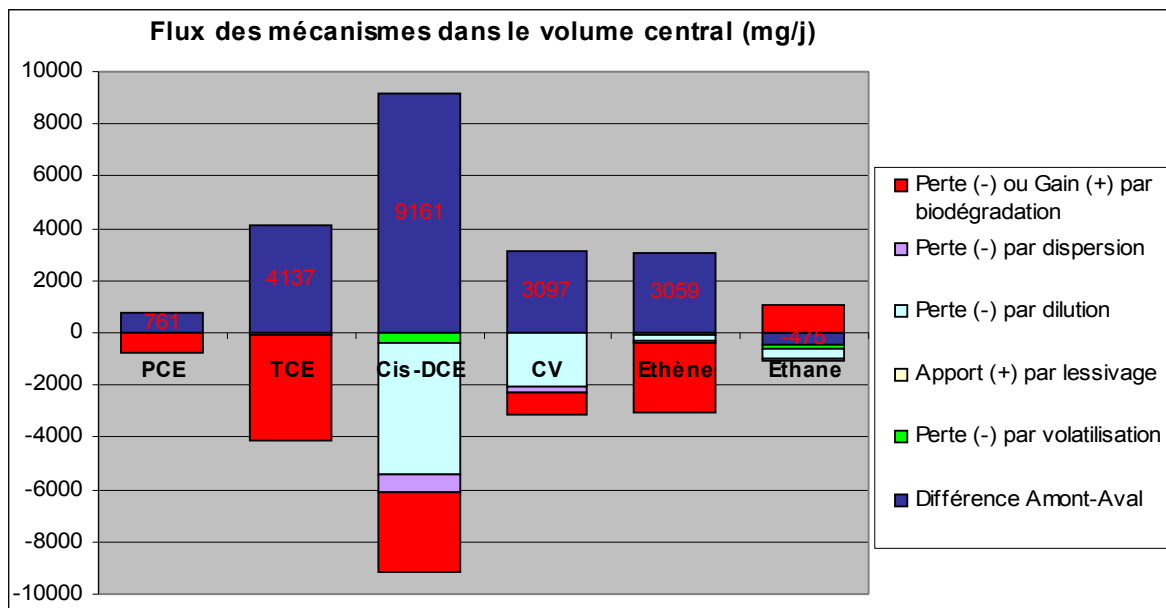


FIGURE 49 : EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE POUR CHAQUE COMPOSÉ DANS LE BILAN DE MASSE N°1 (VOLUME CENTRAL) – HYPOTHÈSE N°2

Bilan n°1 - Hypothèse n°2	PCE	TCE	Cis-DCE	CV	Ethène	Ethane
Résultats indépendants du volume de contrôle						
Flux amont (mg/j)	793,80	7449,96	32986,80	6515,04	3810,24	309,29
R _{bio} apparent (µg/l/j)	1,09	5,84	4,38	1,20	3,88	-1,56
R _{bio} intrinsèque (µg/l/j)	1,09	6,70	9,33	7,22	7,13	6,07
λ _{bio} (an ⁻¹)	9,6	3,3	0,76	2,5	6,3	5,6
Flux dilution (mg/j)	0,00	0,00	5033,57	2028,02	249,70	379,46
Flux dispersion (mg/j)	0,00	0,00	657,03	195,90	29,94	80,02
Bilan de masse dans le volume central (mg/j)						
Σ centre	760,25	4071,63	3056,22	838,52	2706,00	-1088,34
Flux aval centre	32,80	3312,80	23825,92	3417,76	751,12	783,92
Flux volatilisé centre	0,76	65,57	419,62	34,86	73,49	154,23
Flux lessivé centre	0,002	0,040	5,556	0,017	0,002	0,002
Différence Amont-Aval(mg/j)	761,00	4137,16	9160,88	3097,28	3059,12	-474,63
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	4,58%	1,13%	2,40%	-32,50%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,06%	0,00%	0,00%	0,00%
% dilution (perte)	0,00%	0,00%	54,95%	65,48%	8,16%	-79,95%
% dispersion (perte)	0,00%	0,00%	7,17%	6,32%	0,98%	-16,86%
% biodégradation (dég/prod)	99,90%	98,42%	33,36%	27,07%	88,46%	229,30%
Bilan de masse dans le volume intermédiaire (mg/j)						
Σ intermédiaire	760,25	4071,63	3056,22	838,52	2706,00	-1088,34
Flux aval intermédiaire	32,80	3312,80	24475,36	3612,59	779,70	856,66
Flux volatilisé intermédiaire	0,76	65,57	427,31	35,93	74,85	161,51
Flux lessivé intermédiaire	0,002	0,040	5,658	0,018	0,002	0,002
Différence Amont-Aval (mg/j)	761,00	4137,16	8511,44	2902,45	3030,54	-547,37
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	5,02%	1,24%	2,47%	-29,51%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,07%	0,00%	0,00%	0,00%
% dilution (perte)	0,00%	0,00%	59,14%	69,87%	8,24%	-69,32%
% biodégradation (dég/prod)	99,90%	98,42%	35,91%	28,89%	89,29%	198,83%
Bilan de masse dans le volume total (mg/j)						
Σ total	760,25	4071,63	3056,22	838,52	2706,00	-1088,34
Flux aval total	32,80	3312,80	29504,52	5639,37	1028,63	1232,58
Flux volatilisé total	0,76	65,57	431,78	37,17	75,61	165,04
Flux lessivé total	0,002	0,040	5,717	0,018	0,002	0,002
Différence Amont-Aval (mg/j)	761,00	4137,16	3482,28	875,67	2781,61	-923,30
% volatilisation (perte)	0,10%	1,58%	12,40%	4,25%	2,72%	-17,88%
% lessivage (apport)	0,00%	0,00%	-0,16%	0,00%	0,00%	0,00%
% biodégradation (dég/prod)	99,90%	98,42%	87,76%	95,76%	97,28%	117,88%

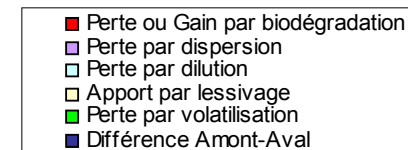
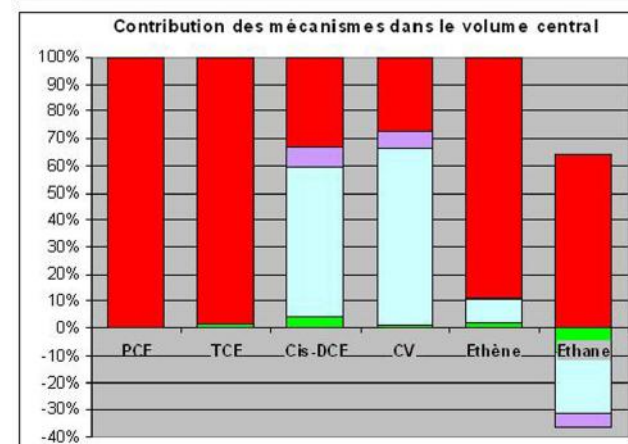
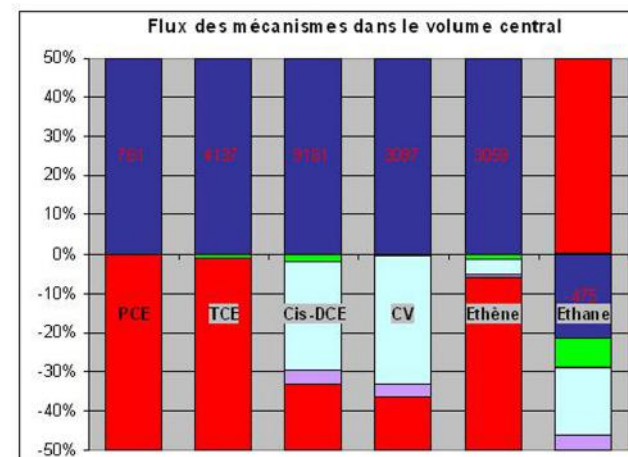


TABLEAU 22 - BILAN DE MASSE N°1 DANS LES 3 VOLUMES DE CONTRÔLE (CODE COULEUR EN FIGURE 44) - HYPOTHÈSE N°2

Pour les 2 hypothèses, la contribution de la volatilisation est très faible (< 5% dans le volume central, sauf pour l'éthane où elle est de l'ordre de 10%²¹ dans l'hypothèse n°2) malgré des flux volatilisés dans des conditions d'équilibre local. La contribution du lessivage est quant à elle nulle ou quasi-nulle. Ces flux peu importants sont dus en bonne part au fait qu'une large superficie de la zone du bilan n°1 empêche tout échange entre la ZNS et l'atmosphère (présence de bâtiments industriels et d'enrobés routiers).

La Figure 48 et la Figure 49 montrent que le Cis-DCE est le composé dont les flux échangés sont les plus élevés en valeurs brutes (2 fois plus que le TCE et 20 fois plus que l'éthane). Les figures présentées Tableau 21 et Tableau 22 ramènent tous les composés à la même échelle, ce qui permet de visualiser les contributions de chacun des mécanismes pour chacun des composés. Les deux représentations apportent en particulier un éclairage sur les « impossibilités physiques » exprimées dans les tableaux (ici, l'éthane).

Parallèlement au bilan de masse dans le volume central, les bilans de masse dans les volumes intermédiaire et total apportent une vision différente de la contribution des mécanismes dans l'atténuation des flux :

- volume total : comme la dispersion et la « dilution » ne sont pas représentées dans ce volume, la biodégradation explique alors la quasi-totalité de la diminution de flux (entre 88 et 99,9%) sauf pour l'éthane où la proportion est de 118% dans l'hypothèse n°2 (forte production d'éthane et pertes par volatilisation) ;
- volume intermédiaire : la dispersion n'étant pas représentée, la « dilution » ou la biodégradation deviennent les mécanismes prépondérants, comme dans le volume central. La dispersion étant marginale, il est cohérent que les résultats des bilans sur les volumes central et intermédiaire soient similaires.

Mais c'est seulement dans le bilan sur le volume central qu'il est possible d'évaluer tous les mécanismes d'Atténuation Naturelle.

c . Sensibilité des mécanismes et des paramètres

Dispersion

En retenant une hypothèse basse ($A_T=0,1\%$), le flux de dispersion est divisé par 47. Les constantes de biodégradation augmentent (de 0 à 8% pour les 2 hypothèses) et le flux de « dilution » augmente également (de 6 à 9% pour l'hypothèse n°1 et de 0 à 4% pour l'hypothèse n°2). La contribution de la dispersion dans l'AN, déjà faible dans le scénario de référence, devient pratiquement nulle (< 0,4%). La dispersion étant un mécanisme contribuant peu à l'AN, la sensibilité des paramètres est faible sur le bilan de masse global.

Lessivage des vapeurs par la pluie dans la ZNS

En retenant une hypothèse équilibre local, les concentrations en vapeurs sont supérieures de 2 à 3 ordres de grandeur à celles retenues dans le scénario de référence (concentrations gazeuses mesurées).

Bien que les flux lessivés augmentent très sensiblement (proportionnellement aux concentrations gazeuses), les constantes de biodégradation évoluent peu (0 à +8% pour les 2 hypothèses). Par contre, les flux de « dilution » et de dispersion augmentent de manière significative pour l'éthane et l'éthane (jusqu'à 25 %). La « dilution » et/ou la biodégradation demeurent les mécanismes principaux de l'AN même si la contribution du lessivage progresse, notamment pour le Cis-DCE où elle augmente de 0,06 à 4,55 %. Le lessivage étant un mécanisme contribuant peu à l'AN, la sensibilité des paramètres est faible sur le bilan de masse.

Volatilisation

Les flux volatilisés mesurés et modélisés étant comparables, l'incertitude sur ces flux est considérée comme faible et n'a pas fait l'objet d'une étude de sensibilité.

²¹ Estimation faite sur la base de la figure en bas à droite du Tableau 22

Choix de la largeur totale de la section aval – influence de la « dilution »

La largeur des sections aval qui rendent compte de la « dilution », désignées par S2ed et S2od dans le Tableau 19, varie sensiblement selon le choix des piézomètres pris en compte (cf. Figure 44 pour la position des ouvrages et des sections dans le scénario de référence). Le scénario de référence rend compte d'une section aval totale d'une largeur de 120 m, dont 74,4 m pour S2ed et 15,4 m pour S2od. Les sections intermédiaires et centrales ne sont pas modifiées dans cette étude de sensibilité.

En retenant une hypothèse basse, correspondant à une largeur de section aval totale de 80 m (42,4 m pour S2ed et 7,4 m pour S2od), la contribution de la « dilution » diminue dans le volume central (de 15 à 20 % selon les composés pour l'hypothèse n°1 et de 4 à 30 % selon les composés pour l'hypothèse n°2 sauf pour PCE et TCE où cette contribution est nulle), ce qui provoque une augmentation de la contribution de la biodégradation (et de la dispersion dans l'hypothèse n°1). Comme dans le scénario de référence, la « dilution » demeure cependant le mécanisme prépondérant devant la biodégradation dans l'hypothèse n°1. Dans l'hypothèse n°2, la biodégradation devient le mécanisme prépondérant pour tous les composés (Cis-DCE et CV inclus). Les constantes de biodégradation du 1^{er} ordre augmentent de 40 à 95% pour l'hypothèse 1 et de 0 à 45% pour l'hypothèse 2 selon les composés.

En retenant une hypothèse haute, correspondant à une largeur de section aval totale de 150 m (97,4 m pour S2ed et 22,4 m pour S2od), la contribution de la « dilution » augmente dans le volume central (de 7% pour l'hypothèse n°1 et de 2 à 30 % selon les composés pour l'hypothèse n°2 sauf pour PCE et TCE où cette contribution est nulle), ce qui provoque une diminution de la contribution de la biodégradation (et de la dispersion dans l'hypothèse n°1). Dans les deux hypothèses, les conclusions en termes de mécanisme prépondérant ne sont pas modifiées (la « dilution » est encore plus prépondérante pour l'hypothèse n°1, et dans l'hypothèse n°2 la biodégradation est prépondérante sauf pour le Cis-DCE et le CV). Les constantes de biodégradation du 1^{er} ordre diminuent de 5 à 75% pour l'hypothèse n°1 et de 0 à 50% pour l'hypothèse n°2 selon les composés.

Choix des paramètres hydrodynamiques moyens dans chaque section (vitesse de Darcy, épaisseur, porosité cinématique)

Les Tableaux 18 et 19 présentent la gamme de variation (20^{ème} centile – 80^{ème} centile) de la vitesse de nappe et de l'épaisseur de nappe au droit des sections S1 et S2. Ces paramètres influencent les flux de composés dissous transportés par la nappe entre les 2 sections.

La Figure 50 présente les résultats en termes de flux en retenant les valeurs basses (20^{ème} centile) des vitesses et des épaisseurs. La contribution des mécanismes est alors très différente de celle du scénario de référence. Les taux apparents de biodégradation pour le cis-DCE et le CV sont négatifs (« bioproduction »). Les constantes du 1^{er} ordre le sont aussi, ce qui est physiquement incohérent. Pour le PCE, le TCE et l'éthène, les constantes de biodégradation du 1^{er} ordre diminuent de 60 à 400 % selon l'hypothèse retenue.

La Figure 51 présente les résultats en termes de flux en retenant les valeurs hautes (80^{ème} centile) pour les vitesses et les épaisseurs. Dans ce cas, le bilan est similaire à celui du scénario de référence. Dans ce cas, les constantes de biodégradation du 1^{er} ordre du PCE, du TCE et de l'éthène varient de $\pm 15\%$ selon l'hypothèse retenue. Ainsi, selon le jeu de valeurs retenues, la répartition des mécanismes d'AN peut être fortement modifiée, ce qui impose une analyse critique des résultats calculés.

En considérant une porosité cinématique moyenne variant entre 4 et 8% (20^{ème} et 80^{ème} centile), ce paramètre induit des variations inversement proportionnelles pour les taux de biodégradation, soit selon le cas une augmentation d'environ 50% ou une diminution d'environ 33% des constantes du 1^{er} ordre. Ces variations ne modifient toutefois pas le bilan en termes de prépondérance des mécanismes.

Choix des concentrations dans la nappe pour chaque section

Les valeurs de concentration retenues pour chaque sous-section impactent directement les flux de composés dissous transportés par la nappe mais également les flux volatilés et lessivés (les flux de vapeurs et les concentrations en vapeurs dans la ZNS sont calculés à partir du champ de concentration dans l'eau de nappe).

En retenant des concentrations dans l'eau de nappe plus faibles que celles du scénario de référence (facteur 2 environ), le bilan de masse varie cependant peu : la « dilution » demeure prépondérante pour l'hypothèse n°1 et la biodégradation reste prépondérante pour l'hypothèse n°2 sauf pour le CV (« dilution » prépondérante). Les constantes de biodégradation sont plus élevées que dans le scénario de référence (+30 à +150 % selon les hypothèses).

En retenant des concentrations de nappe plus élevées que celles du scénario de référence (facteur 2 environ), les conclusions du bilan de masse sont les mêmes en termes de prépondérance des mécanismes et les constantes de biodégradation sont inférieures à celles du scénario de référence (-10 à -170 % selon les hypothèses).

Choix de la position des sections de contrôle

La position des sections de contrôle influence en particulier la biodégradation, les taux de biodégradation pouvant varier longitudinalement et transversalement en fonction de nombreux paramètres (concentrations en organo-chlorés, conditions redox, accepteurs/donneurs d'électrons...), alors que les taux calculés sont des valeurs moyennes dans le volume de nappe situé entre les sections amont et aval.

L'estimation plus précise des taux de biodégradation (discrétisation selon x) nécessiterait la mise en œuvre d'un bilan de masse entre des sections intermédiaires ($x = 30$ m et $x = 70$ m par exemple). Ce qui impliquerait l'acquisition de données au droit de ces sections intermédiaires. Les taux de biodégradation varient également latéralement. Les deux hypothèses de résolution des bilans permettent toutefois de donner une fourchette de valeurs : l'hypothèse n°1 étant représentative d'une valeur moyenne dans le volume total et l'hypothèse n°2 représentative d'une valeur maximale dans le volume central.

Enfin, en prenant en compte tous les scénarii présentés précédemment, les fourchettes maximales de valeurs des constantes du 1^{er} ordre sont présentées Tableau 23.

	Scénario de référence		Etude de sensibilité		Valeurs de la littérature ^(c) (méthanogène)	Valeurs obtenues par modélisation numérique ^(d)
	Hypothèse 1	Hypothèse 2	Hypothèse 1	Hypothèse 2		
PCE	1,5	9,6	0,97 à 2,3	4,6 à 14	0,69 à 3,0	1,1
TCE	0,91	3,3	0,43 à 1,4	1,4 à 5,0	0,39 à 6,6	1,3
Cis-DCE	0,26	0,76	0,16 ^(b) à 0,65	0,44 ^(b) à 2,1	0,39 à 1,9	0,9
CV	0,95	2,5	0,54 ^(b) à 1,9	1,7 ^(b) à 4,1	0,23 à 0,57	2,9
Ethène	1,8	6,3	0,59 à 3,0	2,2 à 9,5	inconnues	7,3
Ethane	n.d. ^(a)	5,6	n.d. ^(a)	1,1 à 8,5	inconnues	-

^(a) valeurs non déterminées, le bilan n'étant pas cohérent.

^(b) une valeur de zéro pourrait être retenue en considérant des hypothèses basses sur les vitesses et les épaisseurs de nappe.

^(c) valeurs issues de la synthèse présentée en Annexe II en ne retenant que les données issues d'expérimentations sur site (hors zone source) pour lesquelles les auteurs précisent qu'elles rendent compte de l'atténuation due à la seule biodégradation.

^(d) valeurs pour la même section du panache issues de la modélisation numérique présentée dans l'Annexe III du Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères ». Le modèle mis en œuvre ne permet pas de prendre en compte la dégradation de l'éthane.

TABLEAU 23 – SYNTHÈSE DES CONSTANTES DE BIODEGRADATION DU 1^{ER} ORDRE (AN⁻¹) OBTENUES PAR L'APPROCHE BILAN DE MASSE (BILAN N°1, SECTIONS 1 À 2) ET COMPARAISON AVEC LES VALEURS DE LA LITTÉRATURE ET CELLES OBTENUES PAR MODÉLISATION NUMÉRIQUE

De cette comparaison, il ressort que les hypothèses retenues sur les différents mécanismes induisent une variation des constantes du 1^{er} ordre d'un facteur 2 à 8 (de 3 à 6 selon l'hypothèse 1 ou 2 dans le scénario de référence et de 2 à 5, voire 8 pour l'éthane pour l'hypothèse 2, selon l'étude de sensibilité des mécanismes). Les valeurs issues des bilans de masse sont par ailleurs cohérentes avec celles du calage du modèle et de la littérature. Insistons cependant sur le fait que les valeurs de la littérature présentées dans le tableau sont issues d'une sélection « sévère » (conditions méthanogènes, expérimentations sur site, constantes « corrigées »), la littérature mentionnant généralement une fourchette de plusieurs ordres de grandeur sur les constantes de dégradation [97].

Cette méthode permet donc de mettre en évidence la part de chaque mécanisme de l'AN et les taux de biodégradation. Le retour d'expérience semble montrer que la décision de la mise en œuvre de l'ANS est fonction de la part de la biodégradation dans la contribution à l'AN sachant que cet exemple montre que cette part est fonction du composé organo-chloré considéré.

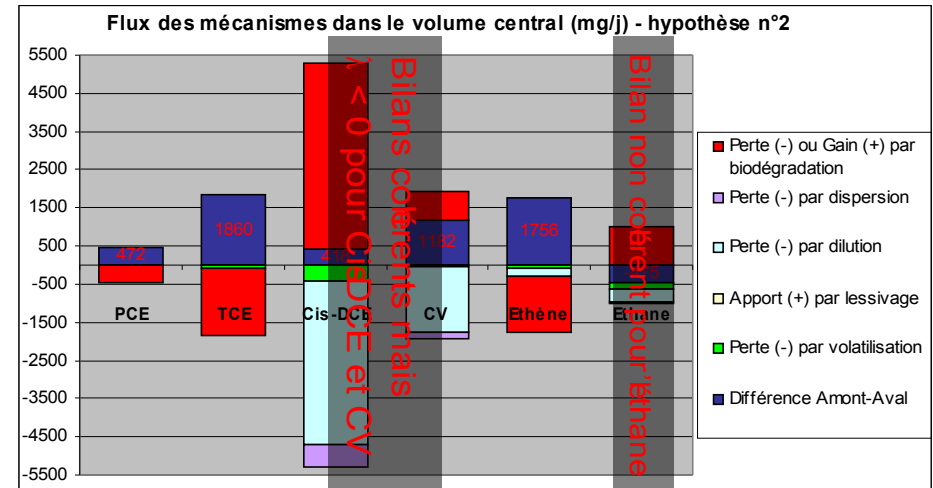
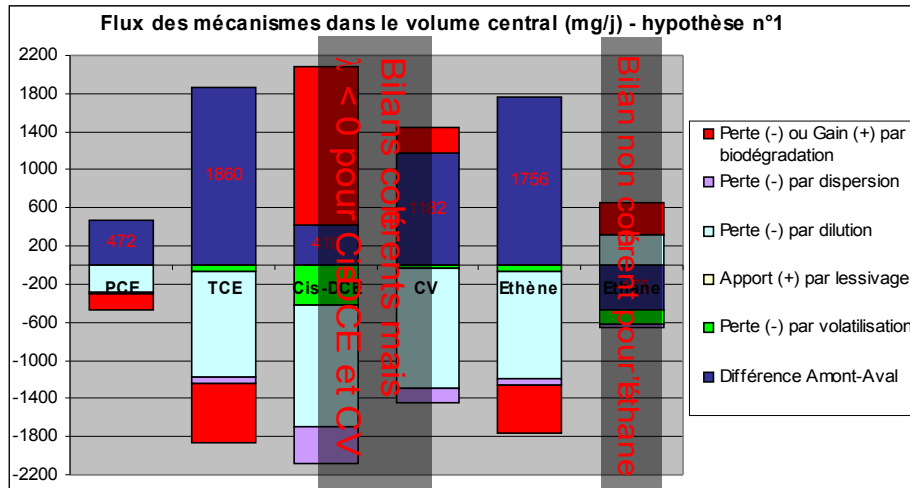


FIGURE 50 - EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE POUR CHAQUE COMPOSÉ DANS LE BILAN DE MASSE N°1 – V_w ET E MINIMUM

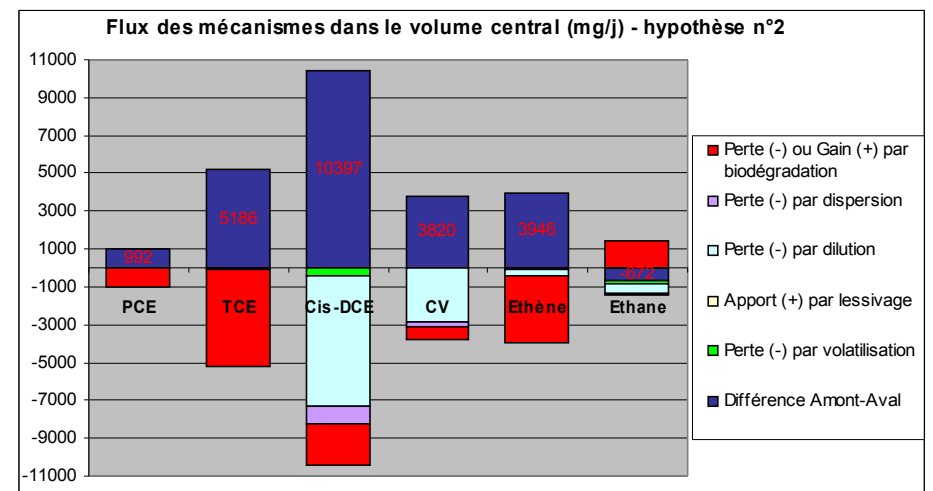
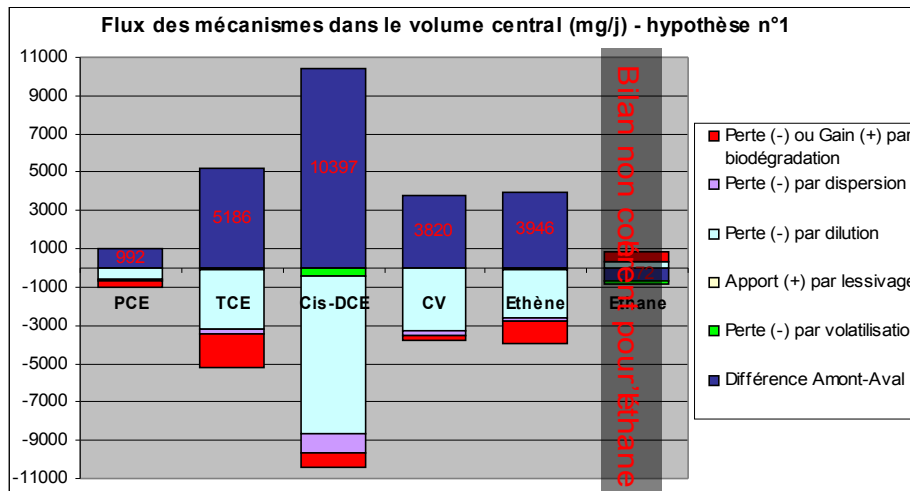


FIGURE 51 - EVALUATION QUANTITATIVE DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE POUR CHAQUE COMPOSÉ DANS LE BILAN DE MASSE N°1 – V_w ET E MAXIMUM

6.4 Evaluation quantitative des mécanismes d'atténuation naturelle dans le panache de vapeurs (zone non saturée)

L'approche par bilan de masse pour quantifier les mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache de vapeurs nécessite de distinguer le panache issu de la zone source du panache issu de la nappe. Ce découplage est cependant une approximation dans la « zone de mélange » des deux panaches (au droit de la nappe en aval hydraulique immédiat de la zone source) où une concomitance des deux schémas intervient. Cette approche néglige également la convection de la phase gazeuse.

6.4.1 Panache de vapeurs générées par une zone source localisée dans la zone non saturée

La méthode d'estimation de l'atténuation d'un panache de vapeurs lié à une zone source localisée dans la ZNS est en partie similaire à celle décrite pour le bilan de masse de la zone source (cf. § 6.2).

La prise en compte de l'ensemble des mécanismes formellement en jeu ici (triphasique, régime transitoire du lessivage, transfert entre phases, biodégradation, ...) nécessite d'avoir recours à la modélisation numérique.

En fonction des hypothèses simplificatrices, des solutions analytiques peuvent cependant être proposées pour évaluer les bilans de masse.

En négligeant l'apport de polluants par la nappe (face inférieure du volume de contrôle), l'infiltration d'eau de pluie, les flux convectifs de la phase gazeuse et l'adsorption, et en considérant une saturation en eau homogène sur l'épaisseur de la ZNS ainsi que des échanges de type équilibre local, le bilan de masse en organo-chlorés gazeux entre le volume de la zone source et la limite externe du volume de contrôle total (iso-concentration gazeuse nulle) peut être décrit à partir de l'équation 1 par la relation suivante (Figure 52) :

$\mathfrak{R}_{g,volume}$	$= R_{biodégradation}^{apparent} S_g \phi (V_{ZNS-tot} - V_{ZNS-source}) = \Phi_{diffusion\ latéral-source} - \Phi_{diffusion\ latéral-tot} - \Phi_{volatilisé\ sol-tot} + \Phi_{volatilisé\ sol-source} \quad (93)$
$\mathfrak{R}_{g,volume}$	intégrale du terme réactionnel du composé organo-chloré gazeux considéré dans le volume de ZNS situé entre le volume de la zone source ($V_{ZNS-source}$ [L ³]) et celui défini par la limite extérieure du panache de vapeurs ($V_{ZNS-tot}$ [L ³]) [MT ⁻¹]
$R_{biodégradation}^{apparent}$	taux apparent moyen de biodégradation du composé gazeux dans le volume total de ZNS en dehors de la zone source [ML ⁻³ T ⁻¹]
S_g	saturation moyenne de la phase gazeuse dans la ZNS en dehors de la zone source [-]
ϕ	porosité totale moyenne des terrains de la ZNS [-]
$V_{ZNS-tot}$ et $V_{ZNS-source}$	volumes de ZNS délimités respectivement par le volume de contrôle total et le volume de la zone source [L ³]
$\Phi_{diffusion\ latéral-source}$	flux massique du composé volatilisé et émis par diffusion depuis la zone source vers le panache de ZNS à l'interface zone source/panache de vapeurs ($S_{latéral-source}$ [L ²]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{diffusion\ latéral-tot}$	flux massique du composé émis par diffusion en limite du panache gazeux de la ZNS de surface ($S_{latéral-total}$ [L ²]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{volatilisé\ sol-tot}$ et $\Phi_{volatilisé\ sol-source}$	flux massiques du composé volatilisé et émis par diffusion depuis la ZNS à l'interface sol/atmosphère respectivement au droit des sections au sol ($S_{sol-tot}$ et $S_{sol-source}$ [L ²]) [MT ⁻¹]

Dans ce cas relativement simplifié, l'estimation des différents flux est formellement réalisable à l'aide de mesures sur site mais nécessite un effort important de caractérisation de la ZNS (les flux diffusifs latéraux nécessitent en particulier une approche de type mesures de concentrations selon un gradient horizontal et application de la loi de Fick) et de validation de certaines hypothèses (équilibre local notamment). Le taux de biodégradation est alors déduit par différence. Comme dans le cas des bilans réalisés dans le panache de composés dissous (cf. § 6.3.3.7), un taux de dégradation intrinsèque et des concentrations en vapeurs corrigées pour la biodégradation seront calculés afin d'estimer les paramètres cinétiques de la dégradation.

Le schéma conceptuel correspondant à ce scénario est présenté Figure 52.

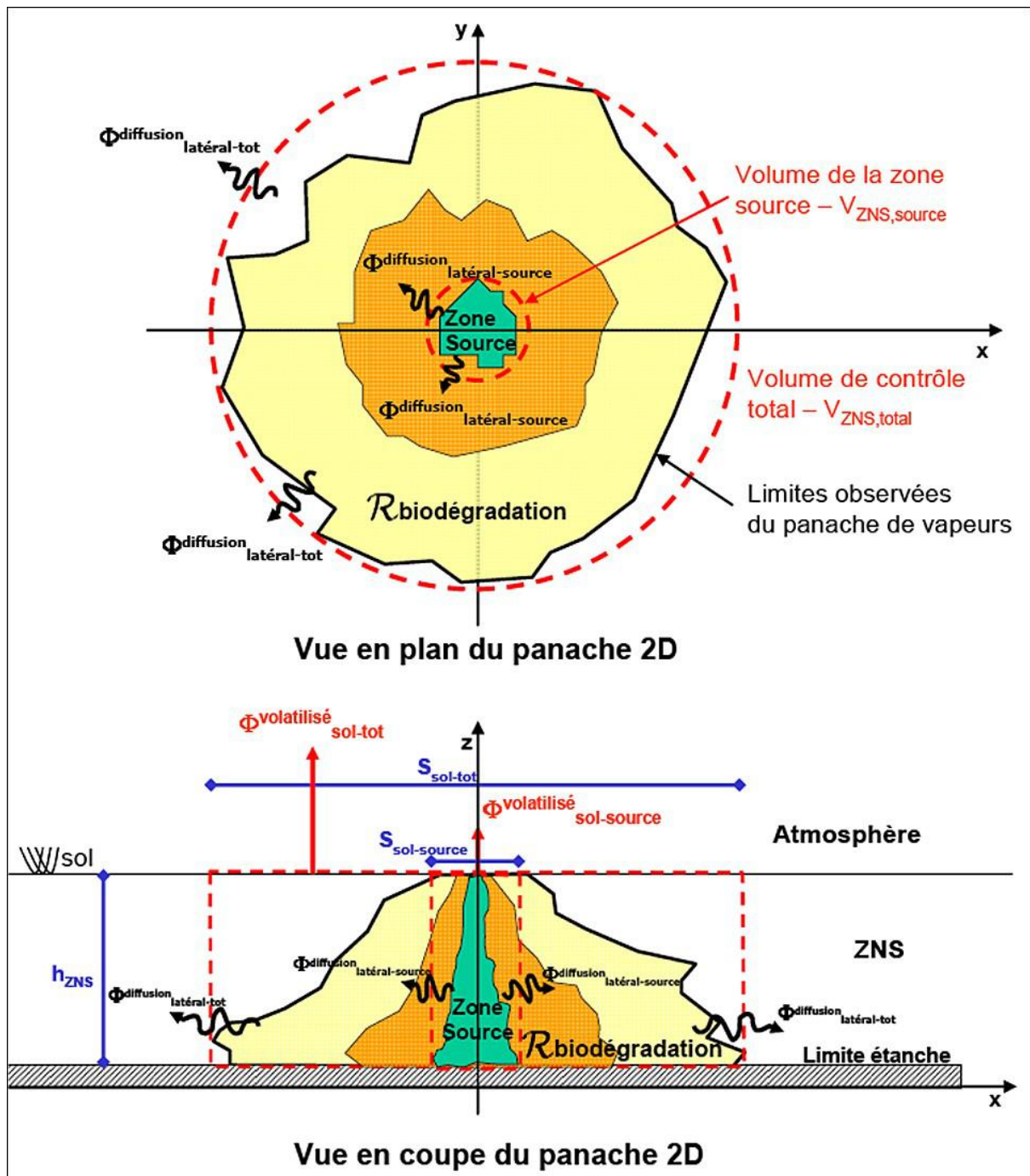


FIGURE 52 - SCHÉMATISATION DU BILAN DE MASSE ET DES MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE DANS LE PANACHE DE VAPEURS GÉNÉRÉES PAR UNE ZONE SOURCE LOCALISÉE DANS LA ZONE NON SATURÉE
LÉGENDE : VOIR ÉQUATION 93

6.4.2 Panache de vapeurs générées par des composés dissous dans la nappe

L'atténuation du panache de vapeurs lié à la nappe est explicitée en partie par les équations du bilan de masse réalisé pour le panache de composés dissous dans la nappe (cf. § 6.3).

Comme précédemment, la prise en compte de l'ensemble des mécanismes formellement en jeu ici nécessite d'avoir recours à la modélisation numérique.

En considérant plusieurs hypothèses simplificatrices (absence de flux convectifs, homogénéité des saturations en eau sur l'épaisseur de la ZNS, frange capillaire et adsorption négligées, transferts de type équilibre local), la schématisation proposée est similaire à celle présentée pour le bilan de masse dans le panache d'organo-chlorés dissous pour le volume de contrôle total.

Ainsi, à partir de l'équation (1), le bilan de masse dans le panache gazeux situé au droit du volume de contrôle du panache dissous peut être décrit par la relation suivante (Figure 53) :

$$\mathfrak{R}_{g,ZNS} = R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}} S_g \phi V_{ZNS} = \Phi_{\text{diffusion}}^{\text{diffusion}}_{\text{amont}} - \Phi_{\text{diffusion}}^{\text{diffusion}}_{\text{aval}} + \Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZS \rightarrow ZNS} - \Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZNS \rightarrow \text{atm}} - \Phi_{\text{lessivé}}^{\text{lessivé}}_{ZNS \rightarrow ZS} \quad (94)$$

$\mathfrak{R}_{g,ZNS}$	intégrale du terme réactionnel du composé organo-chloré gazeux considéré dans le volume de ZNS situé entre les sections amont et aval (V_{ZNS} [L ³]) [MT ⁻¹]
$R_{\text{biodégradation}}^{\text{apparent}}$	taux apparent moyen de biodégradation de l'organo-chloré gazeux considéré dans le volume de ZNS [ML ⁻³ T ⁻¹]
S_g	saturation moyenne de la phase gazeuse dans la ZNS [-]
ϕ	porosité totale moyenne des terrains de la ZNS [-]
V_{ZNS}	volume de ZNS situé au droit du volume de contrôle de la nappe [L ³]
$\Phi_{\text{diffusion}}^{\text{diffusion}}_{\text{amont}}$ et $\Phi_{\text{diffusion}}^{\text{diffusion}}_{\text{aval}}$	flux massiques de l'organo-chloré considéré émis par diffusion respectivement à travers la section amont ($S_{ZNS,amont}$ [L ²]) et la section aval ($S_{ZNS,aval}$ [L ²]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZS \rightarrow ZNS}$ et $\Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZNS \rightarrow \text{atm}}$	flux massiques de l'organo-chloré considéré volatilisé et émis par diffusion respectivement à travers les interfaces ZS/ZNS et ZNS/atmosphère, section au sol (S_{sol} [L ²]) [MT ⁻¹]
$\Phi_{\text{lessivé}}^{\text{lessivé}}_{ZNS \rightarrow ZS}$	flux massique de l'organo-chloré considéré apporté par lessivage par la pluie (utile) et redissolution des vapeurs à travers l'interface ZS/ZNS au droit de la section au sol (S_{sol} [L ²]) [MT ⁻¹]. Le flux entrant est nul (pas d'apport de pollution depuis l'atmosphère).

Le schéma conceptuel correspondant à ce scénario est présenté Figure 53.

Les flux diffusifs à travers les sections amont et aval peuvent être évalués de deux manières :

- chaque flux est évalué séparément de part et d'autre de chaque section de ZNS. Le flux diffusif étant proportionnel au gradient de concentrations en vapeurs (loi de Fick selon l'axe Ox), il est alors nécessaire de mesurer les concentrations en vapeurs dans la ZNS sur deux sections situées de part et d'autre de chaque section du volume de contrôle ;
- seule la différence de flux amont/aval est évaluée, entre les sections amont et aval. Cette différence est alors proportionnelle au gradient de concentration en vapeurs entre les sections amont et aval (ce qui suppose une distance relativement faible entre les sections amont et aval).

Comme évoqué précédemment (§ 6.3.3.2 et 6.3.3.3), le transfert de masse ZNS/atmosphère et les échanges ZS/ZNS ($\Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZS \rightarrow ZNS}$ et $\Phi_{\text{lessivé}}^{\text{lessivé}}_{ZNS \rightarrow ZS}$) sont des termes importants dans le bilan dont l'estimation nécessite une caractérisation approfondie de la ZNS. A la différence du bilan réalisé sur le panache d'organo-chlorés dissous dans la nappe, une estimation séparée des flux volatilisés aux interfaces ZNS/atmosphère et ZS/ZNS est nécessaire (chambre à flux pour le premier terme et cannes gaz à plusieurs profondeurs proches de la nappe pour le second terme).

Le cas $\Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZNS \rightarrow \text{atm}} \approx \Phi_{\text{volatilisé}}^{\text{volatilisé}}_{ZS \rightarrow ZNS}$ indiquerait une absence d'accumulation ou de destruction de masse dans la ZNS dans la direction verticale. Le taux de biodégradation serait alors obtenu par la différence de flux de vapeurs entre les sections amont et aval et par le lessivage.

Dans tous les cas, le taux de biodégradation est déduit par différence. Comme dans le cas des bilans réalisés dans le panache de composés dissous (cf. § 6.3.3.7), un taux de dégradation intrinsèque et des concentrations en vapeurs corrigées pour la biodégradation seront calculés afin d'estimer les paramètres cinétiques de la dégradation.

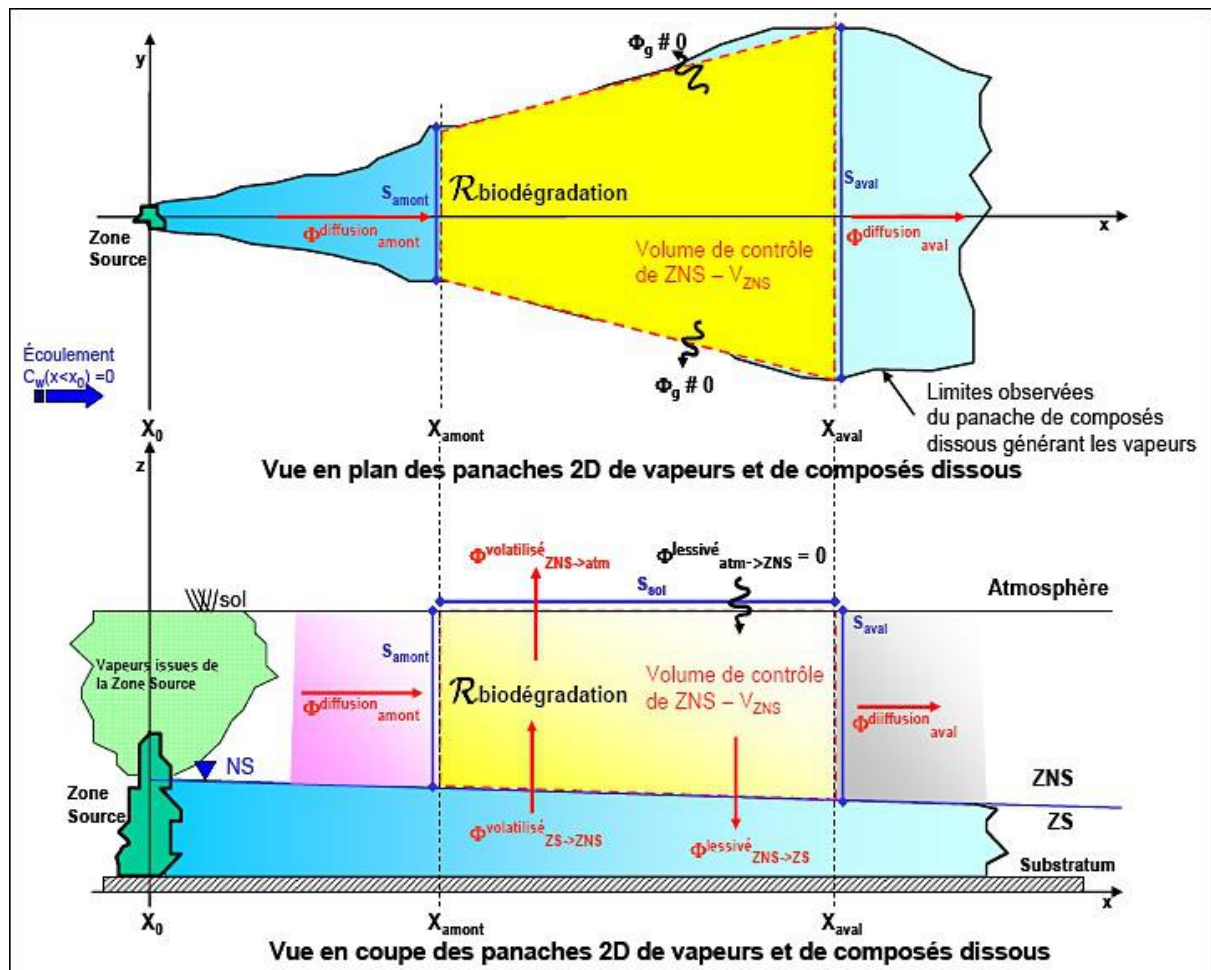
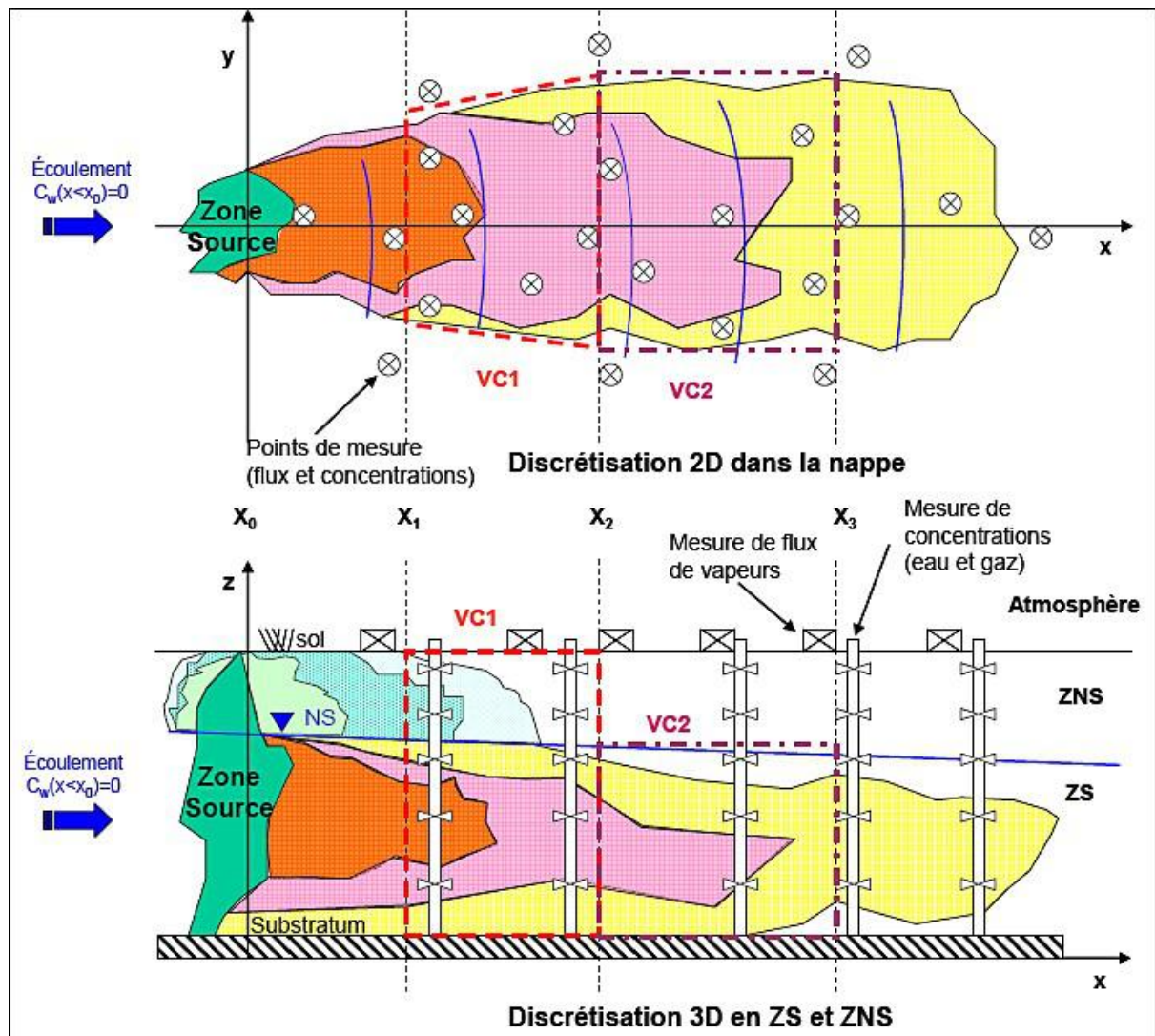


FIGURE 53 - SCHÉMATISATION DU BILAN DE MASSE ET MÉCANISMES D'ATTÉNUATION NATURELLE DANS LE PANACHE DE VAPEURS LIÉ AU PANACHE DE COMPOSÉS DISSOUS - LÉGENDE : VOIR ÉQUATION 94

6.5 Discrétisation 2D / 3D des données dans les panac

Comme pour la zone source pour laquelle la notion de discrétisation des flux a été détaillée (cf. 6.2), la distribution des vitesses de nappe, des concentrations (ZS et ZNS) et des flux de vapeurs aux interfaces ZS/ZNS et ZNS/atmosphère sont généralement hétérogènes dans les panaches.

Dans ce cas, la **caractérisation des panaches doit être adaptée aux hétérogénéités spatiales du milieu et de la pollution**, comme illustré Figure 54, en vue d'une interprétation 2D-hétérogène ou 3D des mécanismes d'Atténuation Naturelle.



NS : Niveau Statique de la nappe ; ZNS : Zone Non Saturée ; ZS : Zone Saturée ;
VC1 et VC2 : Volumes de Contrôle 1 (rouge) et 2 (violet)

FIGURE 54 – CARACTÉRISEMENT DES PANACHES DISSOUS ET GAZEUX, SITUATION HÉTÉROGÈNE

Les bilans de masse sont identiques dans leur formalisme à ceux décrits pour les panaches 2D-homogènes (cf. § 6.3 et § 6.4) en considérant les flux massiques totaux sur chaque section représentative comme la somme de flux unitaires mesurés sur un domaine 2D-hétérogène ou 3D de dimensions suffisamment petites pour que les grandeurs considérées (concentrations, flux, vitesses, ...) soient uniformes.

Les moyens à mettre en œuvre pour la caractérisation des panaches sont bien entendu à adapter en fonction du site, sachant que chacun des paramètres mesurés est représentatif d'une échelle donnée qui est fonction de la méthode de mesure. Des compromis sont donc à faire entre la recherche d'une échelle représentative importante et la mise en évidence d'hétérogénéités locales des paramètres. Par exemple, une perméabilité issue d'un essai de pompage peut être représentative de quelques centaines de m³ de milieu poreux (mais elle risque d'inclure des hétérogénéités peut-être utiles à caractériser) alors que la même grandeur déterminée à partir d'un essai en laboratoire est représentative de quelques centaines de dcm³. De même, une concentration dans la nappe mesurée l'aide d'une pompe dans un piézomètre est représentative d'un volume très supérieur à celui déduit d'une mesure avec un échantillonneur d'eau statique multi-niveaux.

Une discussion des résultats des bilans de masse à la lumière de ces notions de changement d'échelle évoqués au début de ce guide (§ 3.1.1) est recommandée.

Bien entendu, pour des sites présentant plusieurs nappes superposées, il conviendra de réaliser un bilan de masse pour chaque aquifère.

7 ÉTAPE 4 : PRÉVISION DE L'ÉVOLUTION DES SATURATIONS (ZONE SOURCE) ET DES CONCENTRATIONS (PANACHES DISSOUS ET GAZEUX)

Les travaux de modélisation prospective constituent la dernière étape de l'évaluation de l'Atténuation Naturelle avant une éventuelle mise en œuvre comme technique de dépollution (Atténuation Naturelle sous Surveillance). L'objectif principal de cette étape est de prévoir l'évolution des saturations en phase organique (zone source) et des concentrations dissoutes et gazeuses sur des cibles déterminées afin de préciser ainsi le délai nécessaire pour atteindre les objectifs de dépollution sur ces cibles.

Prévoir le devenir de la zone source et des panaches nécessite la mise en œuvre d'outils de modélisation, généralement des codes numériques compte tenu de la fiabilité des réponses attendues dans les résultats du modèle.

La méthodologie de mise en œuvre des outils de calcul n'est pas décrite ici, celle-ci étant détaillée dans le **Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Modélisation de leur devenir dans les aquifères »**. Le lecteur est invité à s'y reporter pour cet aspect, mais également pour la présentation des situations type à modéliser et des mécanismes en jeu associés (ce qui est fondateur pour le choix des outils de calcul) ainsi que pour l'acquisition des données nécessaires au modèle.

Si la qualité de l'outil de calcul (mécanismes pris en compte, schémas numériques, ...) et les « garde-fous » décrits dans le Guide méthodologique MACAOH « Modélisation » contribuent à la fiabilité des réponses apportées par le modèle, il convient d'insister sur le fait que **cette fiabilité est largement dépendante du nombre et de la qualité des données mesurées**. En particulier, un nombre important de données permet de contraindre davantage le modèle (c'est-à-dire de réduire son degré de liberté) lors de la phase de calage, ce qui se traduit par une réduction des incertitudes sur les résultats des simulations prospectives.

Le nombre de données intervient pour la description spatiale mais également pour l'évolution dans le temps des grandeurs mesurées (par exemple, calage d'une cinétique de dissolution sur une chronique de concentration en composés dissous), d'où l'intérêt de recalibrer le modèle au fur et à mesure de l'acquisition de données nouvelles (en particulier durant la surveillance à long terme du site).

Mentionnons enfin que **ces travaux de modélisation prévisionnelle devront s'appuyer largement sur les résultats de l'évaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle (étape 3)** : schéma conceptuel, choix des mécanismes, discrétisation spatiale, bilans de masse, tests d'hypothèses, ...

7.1 Typologie des situations à modéliser

La modélisation de la situation générique de référence (évolution couplée de la zone source et des panaches dissous et gazeux) nécessite a minima un modèle physique triphasique comprenant un écoulement diphasique eau/gaz, une phase immobile (phase organique), la dissolution, la volatilisation et la biodégradation. Des fonctionnalités supplémentaires peuvent être par ailleurs nécessaires, par exemple une condition d'échange avec l'atmosphère, la prise en compte de cinétiques de transfert, éventuellement l'influence de la température, ...

Un tel modèle physique (modèle n° 5 dans le Guide méthodologique MACAOH « Modélisation ») nécessite des outils de calcul très spécifiques qui ne sont pas disponibles *actuellement*. A défaut, un couplage de codes peut théoriquement être envisagé, mais un tel couplage est lourd à mettre en œuvre et nécessite des approximations fortes entachant les résultats des simulations (cf. Rapport final)

MACAOH « Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calcul disponibles, programme d'inter-comparaison »).

A partir de cette situation générique de référence, des simplifications peuvent cependant être faites dans certains cas sans dégrader la qualité des prédictions du modèle. Trois schématisations sont ainsi proposées, lesquelles peuvent être elles-mêmes subdivisées en différentes situations particulières :

- modélisation de la zone source (zone saturée et/ou zone non saturée),
- modélisation du panache dissous issu d'une zone source dans la zone saturée,
- modélisation du panache gazeux issu d'une zone source dans la zone non saturée ou induit par des composés dissous dans la nappe transférés vers la zone non saturée.

Dans toutes les situations, le modèle est en principe 3D pour prendre en compte des hétérogénéités du milieu et/ou de la pollution. De même, tous les modèles sont réputés prendre en compte les différents mécanismes en régime transitoire, ce qui permet de simuler différents phénomènes tels que des variations temporelles de la piézométrie (direction d'écoulement et hauteur d'eau), des épisodes pluvieux d'intensité et de durée différentes, ou encore les variations d'un débit de pompage ou d'un niveau de cours d'eau.

Dans les schématisations présentées ci-après, chaque situation particulière est définie à partir de **fonctionnalités d'écoulement** (type de phase fluide en présence, en distinguant les phases mobiles et immobiles) et de **fonctionnalités de transport**. Ces situations pourront être ensuite rattachées à l'un des **modèles physiques** décrits dans le Guide méthodologique MACAOH « Modélisation ». Le lecteur trouvera également dans ce guide une liste minimale d'outils de calcul associés à ces modèles physiques, ainsi que la liste des paramètres nécessaires à leur mise en œuvre.

Des fonctionnalités physiques supplémentaires sont par ailleurs nécessaires dans certaines situations (condition d'échange avec l'atmosphère, ...). D'autres fonctionnalités sont également à mentionner, en particulier celles concernant les aspects numériques ou la présentation des résultats. Par exemple, il serait utile de pouvoir disposer de bilans de masse sur tout ou partie du modèle pour quantifier à différents pas de temps les flux des différents mécanismes en jeu, et les comparer ensuite aux bilans de masse estimés analytiquement (étape 3).

Mentionnons que l'adsorption, qui n'est pas une fonctionnalité discriminante en termes de choix de modèle physique, est négligée dans toutes les situations décrites ci-après.

7.2 Evolution de la zone source (zone saturée et zone non saturée)

Les situations les plus typiques à modéliser sont les suivantes :

- **situation générique** : zone source présente dans la ZS et la ZNS, extension spatiale de petite dimension du modèle (une zone source a généralement une extension limitée) :
 - fonctionnalités d'écoulement : phase organique immobile, gaz immobile ou éventuellement mobile pour prendre en compte la convection du gaz, eau mobile,
 - fonctionnalités de transport : diffusion gazeuse, dispersion, dissolution et volatilisation, éventuellement biodégradation,
- **situation simplifiée n°1** : zone source uniquement dans la ZS, extension spatiale de petite dimension du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : phase organique immobile, eau mobile,
 - fonctionnalités de transport : dispersion, dissolution, éventuellement biodégradation,
- **situation simplifiée n°2** : zone source uniquement dans la ZNS, extension spatiale de petite dimension du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : phase organique immobile et gaz immobile, éventuellement gaz et eau mobiles pour prendre en compte le lessivage par la pluie,
 - fonctionnalités de transport : diffusion gazeuse, volatilisation, éventuellement dispersion, biodégradation et dissolution.

7.3 Evolution du panache de composés dissous (zone saturée)

Les situations les plus typiques à modéliser sont les suivantes :

- ▲ **situation générique** : zone source présente dans la ZS modélisée par une phase organique, extension spatiale de grande dimension du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : phase organique immobile, eau mobile, éventuellement gaz immobile pour prendre en compte la volatilisation par diffusion dans la ZNS ou gaz mobile pour prendre en compte la recharge par infiltration d'eau dans la ZNS,
 - fonctionnalités de transport : dispersion, dissolution, biodégradation, éventuellement volatilisation et diffusion gazeuse,
- ▲ **situation simplifiée** : zone source présente dans la ZS modélisée par une chronique de concentration en composés dissous (estimée de façon analytique sur tableur), extension spatiale de grande dimension du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : eau mobile,
 - fonctionnalités de transport : dispersion, biodégradation.

7.4 Evolution du panache de vapeurs (zone non saturée)

Les situations les plus typiques à modéliser sont les suivantes :

- ▲ **situation n°1** : zone source présente dans la ZNS, extension spatiale de dimension petite à moyenne du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : phase organique, eau et gaz immobiles, éventuellement eau et gaz mobiles,
 - fonctionnalités de transport : diffusion gazeuse, dissolution, volatilisation, éventuellement biodégradation ;
- ▲ **situation n°2** : pas de zone source, mais apport par volatilisation de composés dissous dans la nappe, extension spatiale de grande dimension du modèle :
 - fonctionnalités d'écoulement : eau et gaz immobiles, éventuellement eau mobile pour prendre en compte un écoulement d'eau de nappe ou eau et gaz mobiles pour prendre en compte le lessivage,
 - fonctionnalités de transport : diffusion gazeuse, volatilisation, éventuellement biodégradation.

8 ÉTAPE 5 : SURVEILLANCE À LONG TERME DES EAUX SOUTERRAINES

(ATTÉNUATION NATURELLE SOUS SURVEILLANCE)

Au terme de l'évaluation des mécanismes d'Atténuation Naturelle (étapes 1 à 4), les différents acteurs (prestataire, donneur d'ordre, administrations) doivent décider si l'Atténuation Naturelle sous Surveillance (ANS) des eaux souterraines peut être retenue comme technique de dépollution, seule ou éventuellement en complément d'une technique « active ».

Parmi les documents techniques dédiés à la surveillance de l'Atténuation Naturelle dans les eaux souterraines, il convient de citer plus particulièrement le document de l'**USEPA « Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water, EPA/600/R-04/027 » (2004)** [101] sur lequel nous nous sommes appuyés ici.

8.1 Objectifs

La Directive OSWER 9200.4-17P [98] a défini les objectifs d'un programme de surveillance à long terme des eaux souterraines comme suit :

- ◆ démontrer que l'Atténuation Naturelle se déroule selon les prévisions,
- ◆ mettre en évidence des modifications des conditions environnementales (hydrogéologiques, géochimiques, ...) pouvant porter atteinte à l'efficacité des mécanismes d'Atténuation Naturelle,
- ◆ identifier d'éventuels métabolites toxiques,
- ◆ vérifier que le panache ne s'étende pas dans les directions longitudinale, transversale ou verticale,
- ◆ vérifier que les impacts sur les cibles demeurent acceptables,
- ◆ détecter d'éventuels relargages de polluants pouvant remettre en cause l'efficacité de l'Atténuation Naturelle,
- ◆ vérifier que les objectifs de dépollution sont atteints.

Dans cette perspective, le cahier des charges de la surveillance devra définir un réseau de points de mesure dans la nappe, les paramètres à mesurer ainsi que les techniques analytiques associées, les fréquences de mesure et les méthodes d'interprétation des données collectées. Ce cahier des charges sera défini à partir d'un modèle conceptuel du site développé sur la base de l'ensemble des données et interprétations réalisées au cours des étapes 1 à 4.

La surveillance concernant les eaux souterraines (par opposition à d'autres compartiments tels que la zone non saturée ou les eaux de surface), la plupart des paramètres seront mesurés dans le panache de composés dissous. Néanmoins, la surveillance portera également sur la zone source, l'évolution de cette dernière déterminant pour une (très) large part la réduction attendue à terme des concentrations dans le panache de composés dissous. Dans certaines situations, l'acquisition de données concernant la zone non saturée seront également nécessaires (mise à jour des bilans de masse, ...).

8.2 Réseau de points de mesure

Le nombre minimum de points de mesure ne peut pas être défini a priori puisque le type et la position de chaque point de mesure dépendent du contexte (taille et géométrie du panache, nature et position des cibles, degré de discrétisation nécessaire à l'interprétation des résultats, ...).

De façon générique, le type, le nombre et l'emplacement des points de mesure dans la nappe doivent cependant permettre de répondre aux besoins suivants (cf. Figure 55) :

- **une surveillance amont de la nappe** (point O sur la Figure 55), comprenant un ou plusieurs points de mesure selon la complexité de l'écoulement et de la pollution, pour s'assurer de l'état hors influence de la zone source ;
- **une surveillance de la zone source**, visant à rendre compte de l'évolution temporelle de la composition de la phase organique. Pour cela, un point de mesure peut éventuellement suffire (points S sur la Figure 55). Si l'on souhaite quantifier l'évolution dans le temps de la masse de phase organique dans la zone source, des analyses de sols seront par contre nécessaires sur un grand nombre de points de mesures ;
- **une surveillance du panache de composés dissous (ZS)**, visant à rendre compte de l'évolution de l'extension du panache, des concentrations en polluants et des conditions redox, et éventuellement des mécanismes en jeu. Ce réseau doit permettre en particulier de tracer l'enveloppe du panache (points L sur la Figure 55).

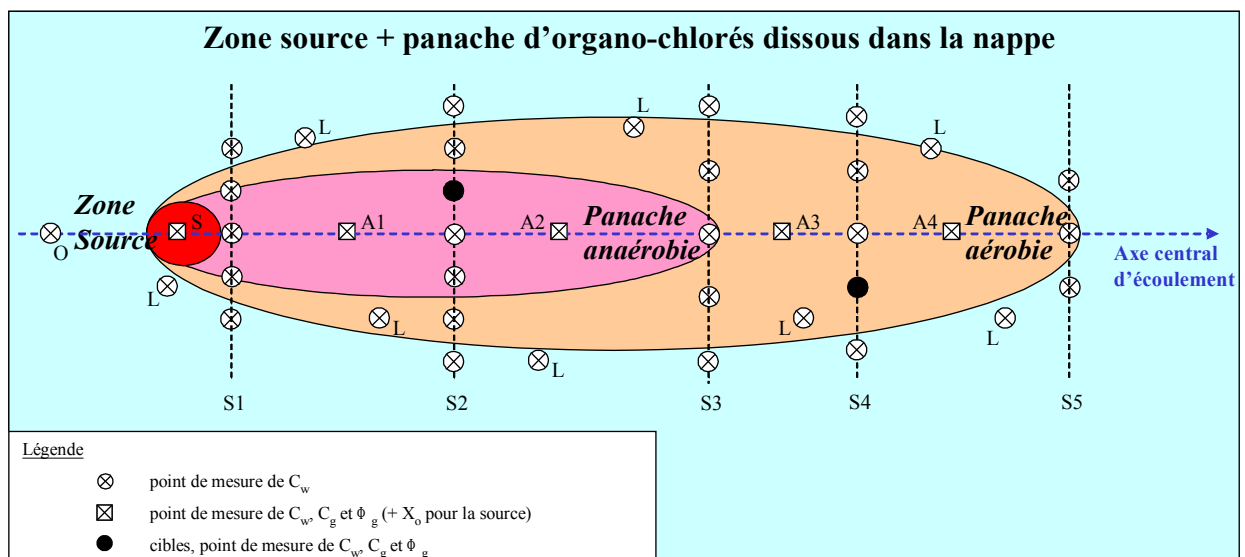


FIGURE 55 - RÉSEAU DE SURVEILLANCE DANS LE CADRE D'UNE ANS (VUE DANS LE PLAN XY)

En fonction des incertitudes sur les données et les hétérogénéités de l'aquifère et de la pollution, le réseau de mesures pourra également comprendre des dispositifs de caractérisation 3D du panache (prélèvements d'eau multi-niveaux, ...).

Par ailleurs, dans le cas de contextes complexes (empilement de plusieurs unités hydrogéologiques par exemple), la surveillance et l'interprétation devront être focalisées sur la (ou les) unité(s) renfermant la pollution et les cibles.

Le réseau de points de mesures comprendra à la fois des cibles sur lesquelles sont définis les objectifs de dépollution et des points de contrôle permettant d'évaluer l'évolution des mécanismes d'Atténuation Naturelle (géométrie du panache, nature des conditions redox, ...). Les paramètres à mesurer pourront être différents sur ces deux types de points de mesure (liste par exemple limitée aux organo-chlorés pour les cibles).

8.3 Paramètres à mesurer et fréquence des campagnes de mesure

La surveillance des eaux souterraines dans le cadre d'une ANS comprend deux phases, une phase initiale de courte durée visant à étudier l'impact des phénomènes transitoires sur les caractéristiques du panache et de la zone source, puis une seconde phase de suivi à long terme visant à évaluer l'évolution des mécanismes d'Atténuation Naturelle et la réduction des concentrations jusqu'à atteinte des objectifs de dépollution.

8.3.1 Phase I : suivi à court terme

La liste des paramètres recommandés est la suivante :

- ◆ **piézométrie** : mesure du niveau de la nappe en tout point de la zone source et du panache de composés dissous. Lorsque plusieurs nappes sont superposées, il conviendra de mesurer la piézométrie dans chaque nappe ;
- ◆ **débites de pompage, débits d'injection et d'infiltration** : ces débits seront mesurés ou collectés auprès des exploitants ou des services de gestion des eaux ;
- ◆ **niveau d'eau dans les cours d'eau et plans d'eau voisins du site** : les chroniques de niveau d'eau seront mesurés ou collectés auprès des services gestionnaires ;
- ◆ **conditions météorologiques** : la pluie utile sera estimée à partir des chroniques de pluie brute et d'ETP (évapotranspiration potentielle) fournies par Météo France ;
- ◆ **concentrations dans la nappe en organo-chlorés et indicateurs de la biodégradation** : la liste des paramètres est présentée § 5.2 (packs Volatils, Anions, M-E-E, COD, Electrochimie et Colorimétrie).

La fréquence de mesure sera fonction du contexte du site et du type de paramètres. Dans tous les cas, il est recommandé de conduire cette surveillance à **une fréquence trimestrielle au minimum pendant les 2 premières années de l'ANS**.

A partir de ces résultats, un état de référence des panaches sera défini et le mois de réalisation des mesures de la phase II sera fixé.

8.3.2 Phase II : suivi à long terme

Suivi à long terme de la zone source

La liste des paramètres recommandés est la suivante :

- ◆ **paramètres physiques** : piézométrie, niveau d'eau dans les cours d'eau et plans d'eau, débits de pompage et d'injection/infiltration, pluie utile. La piézométrie est un paramètre fondamental, il devra être estimé avec précision ;
- ◆ **composition de la phase organique** : ce paramètre est considéré comme le plus pertinent pour suivre l'évolution à long terme de la zone source lorsque la phase organique est constituée par au moins 2 composés. Cette mesure est faite a minima directement sur un échantillon de phase organique prélevée en fond de piézomètre ou à défaut sur plusieurs échantillons de sols fortement pollués (protocoles disponibles dans le Guide méthodologique MACAOH « Organo-chlorés aliphatiques / Caractérisation d'une zone source dans les aquifères ») ;
- ◆ **concentrations en organo-chlorés dissous dans la nappe en aval immédiat de la zone source** : ces données sont nécessaires à la quantification du flux de composés dissous issus de la zone source (cf. étape 3). Elles sont mesurées dans des piézomètres (concentration moyenne ou multi-niveaux) ;
- ◆ données optionnelles :
 - flux gazeux d'organo-chlorés à l'interface sol/atmosphère au droit de la zone source, pour évaluer le flux de composés volatilisés issus de la zone source (cf. étape 3) ;

- champ de saturation en phase organique, pour évaluer l'évolution du volume de phase organique. Mentionnons que cette mesure s'avère délicate à réaliser dans le cadre d'une surveillance (hétérogénéités des saturations, ...);
- paramètres liés à la biodégradation dans la nappe au droit de la zone source, pour évaluer l'importance de la biodégradation dans la zone source.

Etant donné la lenteur des mécanismes d'évolution de la zone source, il est recommandé une **fréquence de mesure tous les 5 ans environ**. Dans l'hypothèse d'une dépollution couplant l'ANS et une technique « active » de traitement de la zone source, cette fréquence pourra être modifiée.

Suivi à long terme du panache de composés dissous

La liste des paramètres recommandés est la suivante :

- ◆ **paramètres physiques** : la liste est identique à celle du suivi de la zone source ;
- ◆ **concentrations dans la nappe en organo-chlorés et indicateurs de la biodégradation** : la liste des paramètres à acquérir est présentée § 5.2 (packs Volatils, Anions, M-E-E, COD, Electrochimie et Colorimétrie) ;
- ◆ données optionnelles :
 - concentrations en organo-chlorés gazeux dans la ZNS et flux en organo-chlorés gazeux à l'interface sol/atmosphère (cf. étape 3).

Ce suivi à long terme sera effectué à une **fréquence annuelle ou éventuellement pluriannuelle**. En fonction des situations, il sera possible de panacher la fréquence, le nombre de points de mesures et le nombre de paramètres mesurés.

Une fois les objectifs de dépollution atteints au niveau des cibles, la surveillance sera poursuivie pendant plusieurs années pour s'assurer du maintien des « concentrations résiduelles » en polluants en-dessous des objectifs fixés.

Pour les deux types de suivi, les protocoles de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse des échantillons seront fixés au début de la surveillance et conservés d'une campagne sur l'autre pour éviter les biais sur les résultats dus à la mesure.

8.4 Interprétation des données

L'interprétation des données de phase I et phase II doit permettre de répondre aux objectifs de la surveillance présentés § 8.1.

Les données brutes seront visualisées sous formes de **cartographies** (piézométrie et concentrations) et de **graphes d'évolution** des différents paramètres mesurés. Les objectifs principaux sont de préciser la géométrie du panache, mettre en évidence des tendances d'évolution des concentrations, et confronter les données mesurées aux prévisions.

L'interprétation de ces données se fera en s'appuyant sur le **modèle conceptuel du site**, lequel comprendra les caractéristiques du site, la géométrie et le volume de la zone source, une évaluation quantitative des mécanismes d'atténuation (zone source et panache(s)), la localisation des cibles et les objectifs de dépollution. Cette interprétation sera également guidée par l'historique des données collectées, en particulier les modifications de conditions hydrauliques et géochimiques (redox, ...).

Le point le plus délicat de l'interprétation des données concerne généralement la **mise en évidence de la diminution effective des concentrations**, plusieurs facteurs pouvant générer une forte variabilité sur les données mesurées :

- ◆ **les hétérogénéités du milieu et de la pollution** qui peuvent se traduire sur les concentrations dans l'eau souterraine par des variations de plusieurs ordres de grandeur entre deux prélèvements distants de quelques décimètres ;

- ◆ **les variations temporelles des conditions hydrauliques et géochimiques du milieu** : la recharge par la pluie, les modifications de débit de pompage ou les variations de niveau d'eau sur les eaux superficielles peuvent par exemple modifier sensiblement la direction des écoulements d'eau souterraine ou l'épaisseur d'eau dans un piézomètre, ce qui peut se traduire par des modifications très sensibles de concentration sur un même point de mesure. Ce facteur est d'autant plus difficile à prendre en compte que les durées caractéristiques des variations peuvent être très différentes (quelques heures pour un pompage et quelques mois pour un battement saisonnier de nappe, ...) ;
- ◆ **les mesures** : ce facteur comprend les protocoles de prélèvement (type de pompe, débit, position de la crépine de pompe, ...), de conservation/transport (pertes par volatilisation ou biodégradation, ...) et d'analyses en laboratoire (techniques analytiques, limites de quantification, préparation des échantillons, ...). Par ailleurs, rappelons que le prélèvement lui-même introduit un biais vis-à-vis d'une concentration mesurée localement dans l'eau interstitielle du milieu poreux (piézomètre crépiné sur tout ou partie de l'aquifère, perturbation induite par le prélèvement à la pompe, ...).

Ces différents phénomènes, qui modifient potentiellement les concentrations mesurées de plusieurs ordres de grandeur entre deux campagnes de mesures, peuvent donc masquer la baisse effective (généralement lente) de la pollution induite par les mécanismes d'Atténuation Naturelle.

Une autre difficulté concerne les **panaches multiples** générés par la présence de plusieurs zones sources (sur le même site ou sur des sites voisins), lesquels peuvent se rejoindre pour former progressivement un seul panache ou au contraire demeurer disjoints les uns des autres en fonction de la piézométrie et de la dispersion hydrodynamique (les deux situations peuvent par ailleurs coexister de façon transitoire). Dans une telle situation assez typique des zones industrielles, l'utilisation de traceurs spécifiques de chaque panache et la modélisation numérique pourront être utiles pour interpréter les données.

De même, l'**identification de relargages de polluants** durant la surveillance (fuites chroniques sur une cuve ou une canalisation, ...), qui peut se faire par des moyens directs de recherche de fuite (mise en pression de cuves, ...) ou par la mesure de leur impact sur l'environnement (réseaux denses de piézomètres, cannes gaz, ...), est un problème délicat à résoudre. Les enjeux sont pourtant importants, car de petits volumes (quelques centaines de litres) peuvent être suffisants pour modifier sensiblement et durablement les concentrations en organo-chlorés dans la nappe.

Enfin, l'**évaluation du temps nécessaire à l'épuisement de la zone source**, qui conditionne largement la réduction des concentrations dans la nappe, est délicate à apprécier. En fonction des situations, il pourra être nécessaire de mesurer les concentrations dans les sols (champ 3D de saturation en phase organique) et/ou de mettre à jour les simulations numériques.

En conséquence, il est recommandé de mettre en œuvre **d'autres stratégies d'interprétation des données plus robustes** que les évaluations graphiques décrites précédemment.

Selon les situations, celles-ci pourront comprendre des bilans de masse par compartiment (zone saturée, zone non saturée, eaux de surface) ou par forme physique (phase organique, eau, gaz, phase adsorbée), des estimations de flux sur une section dans le panache, l'évaluation des cinétiques d'atténuation de la pollution ou encore de la modélisation numérique. Bien entendu, la qualité de ces interprétations sera fonction de la qualité et du nombre de données (par exemple, pour une évaluation précise du flux massique d'un composé sur une section, il pourra être nécessaire de disposer de mesures multi-niveaux).

Ces différentes approches permettront de disposer de plusieurs faisceaux d'indices qui seront confrontés entre eux pour confirmer ou infirmer les tendances d'évolution de la pollution. Cette confrontation contribuera par ailleurs à une évaluation plus précise des incertitudes et, si besoin, des moyens à mettre en œuvre pour les réduire (modification du contenu de la surveillance).

Par ailleurs, en cas d'incohérence entre les données mesurées et les prévisions du modèle, un nouveau calage de celui-ci sera effectué ainsi que la mise à jour des simulations prédictives.

L'interprétation des données devra conclure périodiquement sur la pertinence de la poursuite de l'ANS comme technique de dépollution des eaux souterraines. En cas de réponse négative, une technique de dépollution complémentaire ou alternative à l'ANS devra être mise en œuvre. Par ailleurs, en fonction des résultats acquis, le cahier des charges de la surveillance pourra être modifié (points de mesure, paramètres, fréquence).

9 BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Abriola L.M., Pinder G.F., 1985.** A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resour. Res.*, 21(1), pp. 11-18.
- [2] **Ahmadi A., Aigueperse A., Quintard. M., 2001.** Upscaling of nonwetting phase residual transport in porous media : a network approach. *Transp. Porous Media* 43:309-353.
- [3] **Ahmadi, A., Aigueperse A., Quintard. M., 2000.** Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media : from simple to complex unit cells. *Adv. Wat. Res.* 24:423-438.
- [4] **ASTM, 1995.** Emergency standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites: ASTM E-1739, Philadelphia, PA.
- [5] **Ball W.P., Roberts P.V., 1991.** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Equilibrium - *Environmental Science & Technology*, 25(7):1223-1235.
- [6] **Barth J.A.C., Slater G., Schüth C., Bill M., Downey A., Larkin M., Kalin R.M., 2002.** Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of trichloroethene by *Burkholderia cepacia* G4: a tool to map degradation mechanisms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68 (4), 1728-1734
- [7] **Battersby N.S., 1990.** A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment. *Chemosphere* 21,10-11, 1243-1284.
- [8] **Bear J., 1972.** Dynamics of Fluids in Porous Media. American Elsevier, New-York, 764 pages.
- [9] **Bloom Y., Aravena R., Hunkeler D., Edwards E., Frape S.K., 2000.** Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride : implications for assessment of natural attenuation. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2768-2772.
- [10] **Boochs P.W., Barovic G., Mull R., 1977.** Einfluss der Sorption auf Transportvorgänge im Grundwasser, DGM 21, 60-65.
- [11] **Bouwer E.J., 1994.** Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors. In *Handbook of Bioremediation*: Norris RD, Hinchee RE, Brown R, McCarty PL, Semprini L., Wilson JT, Kampbell DH, Reinhard M, Bouwer EJ, Borden RC, Vogel TM, Thomas JM and Ward CH, Eds; Lewis Publishers, Boca Raton, FL: pp 149-175.
- [12] **Bouwer E.J., McCarty P.L., 1983.** Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45 :1286-1294.
- [13] **Bradley P.M., Chapelle F.H., 1996.** Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe (III)-reducing aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 6, 2084-2086.
- [14] **Bradley P.M., Chapelle F.H., 1998.** Effect of contaminant concentration on aerobic microbial mineralization of DCE and VC in stream-bed sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 5, 553-557.
- [15] **Bradley P.M., Chapelle F.H., Lovley D.R., 1998.** Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 8, 3102-3105.
- [16] **Bradley P.M., Landmeyer J.E., Dinicola R.S. 1998.** Anaerobic oxidation of [1,2-¹⁴C]Dichloroethene under Mn(IV)-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 4, 1560-1562.
- [17] **Brusseau M.L., 1992.** Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid. *Water Resources Res.* 28:33-45.
- [18] **Buscheck T.E., Alcantar C.M., 1995.** Regression techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. In *Proceedings of the 1995 Battelle International Conference on In-Situ and On Site Bioreclamation*, April 1995.
- [19] **Castany G., 1982.** Hydrogéologie, Principes et méthodes. Bordas Ed., Paris (réédition chez Dunod Ed., Paris en 1998), 238 p.

- [20] **Chapelle F.H., McMahon P.B., Dubrovsky N.M., Fuji R.F., Oaksford E.T., Vroblesky J.C., 1995.** Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resour. Res.*, **31**, 359-371.
- [21] **Chapelle F.H., Vroblesky J.C., Woodward J.C., Lovely D.R., 1997.** Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 10, 2873-2877.
- [22] **Cho H.J., Jaffé P.R., 1988.** The Effect of Rainfall on Volatilization Rates in Soils. Workshop on Validation of Flow and Transport Models in the Unsaturated Zone, Ruidero, N.M.
- [23] **Chossat J.C., 2005.** La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols. Choix des méthodes. *Lavoisier*, 720 p.
- [24] **Chu K.H., Mahendra S., Song D.L., Condard M.E., Alvarez-Cohen L. 2004.** Stable carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3126-3130.
- [25] **Côme J.M., Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schaefer G., 2005.** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.
- [26] **Corapcioglu M.Y., Baehr A.L., 1987.** A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products - 1: Theoretical considerations. *Water Resources Res* **23**:191-200.
- [27] **CORONA, 2005.** Confidence in forecasting of natural attenuation as a risk-based groundwater remediation strategy, Final report of the EU research project EVK1-2001-00087. . Prep. by Lerner D.N., Bjerg P., Datel J., Gargini A., Gratwohl P., Holliger C., Morgan P., Ptak T., Schotting R., Slenders H., Thornton S.F., University of Sheffield, UK. 25 p. www.shef.ac.uk/corona
- [28] **Diersch H.J.G., 2000,** Chemical reactions, WASY Institute for Water Resources Planning and Systems Research Ltd., Berlin, 17 p.
- [29] **Dorgarten H.W., 1987.** Die Berechnung nicht-konservativer Stofftransportvorgänge in Grundwasserleitern, *GWF* **128**:281-285.
- [30] **Dowd J.E., Riggs D.S., 1965.** A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *J. Biol. Chem.*, **240**, 863-869.
- [31] **Environment Agency, 2000.** Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. R&D Publication 95, Environment Agency, UK.
- [32] **Evans P., Trute M., Olsen R., Chappell R., Eisenbeis J., Lebron C., Wilson J., Weber E., Drexler J., DiChristina T., 2004.** Demonstration of a Bioavailable Ferric Iron Test Kit. Abstract 3E-15, in: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, (Monterey, CA; May 2004), Battelle Press, Columbus, OH.
- [33] **Farrell J., Reinhard M., 1994.** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **28**:63-72.
- [34] **Fayolle F., 1996.** Biorestauration des aquifères pollués par des solvants chlorés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **51**, 559-574.
- [35] **Fayolle F., Vandecasteele J.P., 2005.** Les hydrocarbures halogénés et leur biodégradation. Dans *Microbiologie Pétrolière, Concepts, Implications environnementales, Applications industrielles*, pp 413-473. Vandecasteele J.P. (Ed.). Editions Technip, Paris.
- [36] **Fetter C.W., 1993.** *Contaminant Hydrology*. Macmillan, New York, 458 p.
- [37] **Fetter C.W., 1988.** *Applied Hydrogeology*. Merrill Publishing, Columbus, OH, 592 p.
- [38] **Fetzner S., 1998.** Bacterial dehalogenation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **50** , 633-657.
- [39] **Förstner U., Töming J., 1997.** Altlasten einfach wegrechnen ? *Bodenschutz* **2**(3), 72-73.

- [40] Fox B.G., Borneman J.G., Wackett L.P., Lipscomb J.D. 1990. Haloalkene oxidation by the soluble methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* OB3b : mechanistic and environmental implications. *Biochem.*, 29, 6419-6427.
- [41] Freedman D.L., Gossett J.M., 1989. Biological reductive dehalogenation of tetrachloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 4, 1009-1014.
- [42] Fried J.J., Muntzer P., Zilliox L., 1979. Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground Water* 17:586-594.
- [43] Gelhar L. W., Welty C., Rehfeldt K. R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, *Water Resour Res* 28(7), 1955–1974.
- [44] Gelhar L.W.; Axness C.L., 1983. Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers, *Water Resour Res* 19(1):161–180.
- [45] Geller J.T., Hunt. J.R, 1993. Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media. *Water Resources Res* 29:833-845.
- [46] Gerstl Z., 1990. Estimation of organic chemical sorption by soils. *J. Contaminant Hydrology*, 6, 357-375.
- [47] Gierke J.S., Hutzler N.J., Mckenzie D.B, 1992. Vapor transport in unsaturated soil columns-implications for vapor extraction. *Water Resources Res.* 28:323-335.
- [48] Gioia F., Murena P., Santoro A., 1998. Transient evaporation of multicomponent liquid mixtures of organic volatiles through a covering porous layer. *Journal of Hazardous Materials* 59:131-144.
- [49] Hartmans S., DeBont J., 1992. Aerobic vinyl chloride metabolism in *Mycobacterium aurum* L1. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 1220-1226.
- [50] Hendrickson E.R., Payne J.A., Young R.M., Starr M.G., Perry M.P., Fahnestock S., Ellis D.E., Ebersole R.C. 2002, Molecular analysis of *Dehalococcoides* 16S Ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe, *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (2), 485-495.
- [51] Hirschorn S.K., Dinglasan M.J., Elsner M., Mancini S.A., Lacrampe-Couloume G., Edwards E.A., Lollar B.S., 2004. Pathway dependent isotopic fractionation during aerobic biodegradation of 1,2-dichloroethane. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4775-4781.
- [52] Holliger C., Schraa G., 1994. Physiology meaning and potential for application of reductive dechlorination by anaerobic bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.*, 15, 297-305.
- [53] Holliger C., Schumacher W., 1994. Reductive dehalogenation as a respiratory process. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66, 239-246.
- [54] Huang L., Sturchio N.C., Abrajano T., Heraty L.J., Holt B.D., 1999. Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Org. Geochem.*, 30, 777-785.
- [55] Hunkeler D., Chollet N., Pittet X., Aravena R., Cherry J.A., Parker B.L., 2004. Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *J. Cont. Hydrol.*, 74, 265-282.
- [56] Hunt J.R., Sitar N., Udell K.S, 1988. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup 1: Analysis of mechanisms. *Water Resour Res* 24:1247-1258.
- [57] INERIS. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=3).
- [58] Kaluarachchi J.J., Parker J.C., 1990. Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid-phase porous media. *J Contam Hydrol* 5:349-374.
- [59] Kampbell D.H., Wilson J.T., Vandegrift S.A., 1989. Dissolved oxygen and methane in water by a GC heaspace equilibrium technique. *Int. J. Environ. Analy. Chem.*, 36 : 249-257.
- [60] Koch D.L., Brady J.F., 1987. A non-local description of advection diffusion with application to dispersion in porous media, *J. Fluid Mech.* 180:387–403.

- [61] Lehninger A.L., 1972. Biochemistry, Worth Publishers Inc. New-York.
- [62] Lollar B.S., Slater G.F., Sleep B., Witt M., Klecka G.M., Harkness M., Spivack J., 2001. Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. Environ. Sci. Technol., 35, 261-269
- [63] Lovley D.R., Chapelle F.H., Woodward J.C., 1994. Used of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalysed redox reactions in groundwater. Environ. Sci. Technol., 28, 1205-1210.
- [64] Mac Carty P.L., Rittman B.E., Bouwer E.J., 1984. Microbiological Processes Affecting Chemical Transformations in Ground Water. Pages 89-115 In G. Bitton and C. P. Gerba, editors. Ground Water Pollution Microbiology. eds. G. Bitton and C. P. Gerba, John Wiley and Sons, New York.
- [65] Maymó-Gatell X., Anguish T., Zinder S.H. , 1999. Reductive dechlorination of chlorinated ethenes and 1,2-dichloroéthane by "*Dehalococcoides ethenogenes*" 195. Appl.Environ. Microbiol., 65, pp 3108-3113.
- [66] Maymó-Gatell X., Chien Y., Gossett J.M., Zinder S.H., 1997. Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. Science, 276, 1568-1571.
- [67] de Marsily G., 1981. Hydrogéologie quantitative. Masson Collection sciences de la terre.
- [68] McGuire T.M., Newell C.J., Looney B.B., Vangelas K.M., 2004. Historical and Retrospective Survey of Monitored Natural Attenuation and Enhanced Passive Remediation of Chlorinated Solvents. Westinghouse Savannah River Company, WSRC-TR-2003-00333, Rev.1.
- [69] Meckenstock R.U., Morasch B., Griebler C., Richnow H.H., 2004. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. J. Cont. Hydrol.
- [70] Miller C.T., Poirier-McNeill M.M, Mayer A.S., 1990. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. Water Resources Res 26:2783-2796.
- [71] Miller C.T, Christakos G., Imhoff P.T, McBride J.F, Pedit J.A., Trangenstein J.A., 1998. Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches, Advances in Water Resources 21, 77-120.
- [72] Millington R.J., Quirk J.P., 1960. Permeability of porous media., vol. 57, pp. 1200-1207.
- [73] Monod J. 1949. The growth of bacterial cultures, Annu. Rev. Microbiol. 3, 371-394.
- [74] Moreau B., 2000. Mécanismes de dégradation dans les aquifères pollués par des solvants halogénés - État de l'art et proposition d'un modèle mathématique. Mémoire de DEA, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [75] Muskat M., 1937. The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media, McGraw-Hill, New York.
- [76] Newell C. J., Connor J.A., 1998. Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes, results from four studies. API Soil/groundwater technical task force.
- [77] Newell C. J., Smith A. P., Aziz C. E., Khan T. A., Gonzales J. R., Hass P. E. , 1998. Biochlor : a planning-level natural attenuation model and database for solvent sites. In Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchee Eds, Battelle Press, Columbus, OH., pp. 237-242. Feuille Excel disponible sur www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html.
- [78] Newell C.J., McGuire T.M., Looney B.B., Vangelas K.M., Sink C.H., 2004. Trends in Monitored Natural Attenuation Application at Chlorinated Solvent Sites. Paper 3E-08, in : A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. (Monterey, CA; May 2004), Battelle Press, Columbus, OH.
- [79] Nex F., 2004. Modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ - Le cas des chloroéthènes. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.

- [80] **NICOLE, 1999.** Monitored Natural Attenuation : review of existing guidelines and protocols. Prep. by Sinke A., Le Hecho I. TNO-Nicole Report, TNO-MEP -R99/313.
- [81] **NICOLE, 2005.** Monitored Natural Attenuation : Demonstration and review of the applicability of MNA at 8 field sites. Prep. by Slenders H., Langenhoff A., Ballerstedt H., Ter Meer J., Sinke A.
- [82] **NOBIS, 1998.** A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy, Draft v1.0. Prep. by Sinke A.J.C., Heimovaara T., Tonnaer H., Van Veen J. (TNO-MEP, IWACO bv, TAUW bv), Gouda (in Dutch).
- [83] **NOBIS, 2001.** A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy, Draft final v2.0. Prep. by Sinke A.J.C., Heimovaara T., Tonnaer H., Ter Meer J. (TNO-MEP, IWACO bv, TAUW bv)J., Gouda (in Dutch : Beslissingsondersteunend systeem voor de beoordeling van natuur-lijke afbraak als saneringsvariant – NOBIS : Nederlands Onderzoeksprogramma Biotechnologische In-Situ Sanering).
- [84] **OVAM, 2003.** L'atténuation naturelle, guide méthodologique (in Dutch)
- [85] **Pankow J.F., Cherry J.A., 1996.** Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater. Waterloo Press, 522 p.
- [86] **Pinder G.F, Abriola L.M., 1986.** On the simulation of non aqueous phase organic compounds in the subsurface. *Water Resources Research*, 22:109-119.
- [87] **Powers S.E., Loureiro C.O., Abriola L.M., Weber W.J. 1991.** Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resources Res* 27:463-477.
- [88] **Quintard M., Whitaker S., 1994.** Convection, dispersion and interfacial transport of contaminants: homogeneous porous media. *Adv. Water Res.* 17, 221-239.
- [89] **Radilla G., 1997.** Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport. Thèse de Doctorat de l'ENSAM (France).
- [90] **Ropars M., Haeseler F.; Kaskassian S., Mouton C., Schäfer G., Quintard M., Vogel T.M., Côme J.M., 2004.** Characterization of DNAPL Source Zones : Distribution of Chlorinated Solvents and Metabolic Intermediates in Soils. Paper 3E-10, in: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Monterey, CA; May 2004), Battelle Press, Columbus, OH.
- [91] **Schaerlakens J., Mallants D., Simûnek J., van Genuchten M.Th., Feyen J., 1999.** Numerical simulation of transport and sequential biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using CHAIN_2D. *Hydrol. Process.* 13:2847-2859.
- [92] **Semprini L., 1997.** Strategies for the aerobic co-metabolism of chlorinated solvents. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 8, 296-308.
- [93] **Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992.** Chimie des Milieux Aquatiques. Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'Environnement. Masson, Paris.
- [94] **Slater G.F., Lollar B.S., Sleep B.E., Edwards E.A., 2001.** Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes : implications for field applications. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 901-907
- [95] **Sleep B.E., Sykes J.F., 1993.** Compositional Simulation of Groundwater Contamination by Organic Compounds 2, Model Applications, *Water Resources Research* 29:1709-1718.
- [96] **USEPA, 1986.** Background document for the ground-water screening procedure to support 40 CFR Part 269 – Land disposal, EPA/530-SW-86-047.
- [97] **USEPA, 1998.** Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128.
- [98] **USEPA, 1999.** Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, Directive OSWER 9200.4-17P.

- [99] **USEPA, 1999.** Draft EPA Region 4 Suggested Practices for Evaluation of a Site for Natural Attenuation (Biological Degradation) of Chlorinated Solvents, Version 3.1., USEPA/Region 4.
- [100] **USEPA, 2000.** Engineered Approaches to « in situ » Bioremediation of Chlorinated Solvents : fundamentals and field applications, EPA/542/R-00/008.
- [101] **USEPA, 2004.** Performance Monitoring of MNA Remedies for VOCs in Ground Water, EPA/600/R-04/027.
- [102] **van Warmerdam E.M., Frapce S.K., Aravena R., Drimmie R.J., Flatt H., Cherry J.A., 1995.** Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Appl. Geochem.*, 10, 547-552.
- [103] **Vandecasteele J.P., Monot F., 2005.** Biodégradation des hydrocarbures monoaromatiques et chloroaromatiques. Dans *Microbiologie Pétrolière, Concepts, Implications environnementales, Applications industrielles*, pp.241-341 . Vandecasteele JP (Ed.). Editions Technip, Paris.
- [104] **Vogel T.M., McCarty P.L., 1985.** Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49(5) : 1080-1083.
- [105] **Vogel T.M., Criddle C.S., McCarty P.L., 1987.** Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 8, 722-736.
- [106] **Vogel T.M., McCarty P.L. 1987.** Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 21, 12, 1208-1213.
- [107] **Volkering F., Pijls C., 2004.** Factors Determining Reductive Dechlorination of *cis*-1,2-Dichloroethene at PCE-Contaminated Sites. Paper 3D-10, in: A.R. Gavaskar and A.S.C. Chen (Eds.), *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Monterey, CA; May 2004), Battelle Press, Columbus, OH.
- [108] **Vroblesky D.A., Bradley P.M., Chapelle F.H., 1997.** Lack of correlation between organic acid concentrations and predominant electron-accepting processes in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 31, p 1416-1418
- [109] **Wackett LP, 1996.** Co-metabolism : is the emperor wearing any clothes ? *Curr. Op. Biotechnol.*, 7, pp 321-325.
- [110] **Weinberg R., 1999.** Natural Attenuation – Einführung – Vom naturphänomen zur Sanierungsmethode, In *Natural Attenuation, Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation*, vom 27. bis 28 Oktober 1999, Kreysa G, Track T, Michels J et Wiesner J (éditeurs), pp 23-41.
- [111] **Werner D., Grathwohl P., Höhner P., 2004.** Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective Gas-Phase diffusivity in the vadose zone. *Vadose Zone Journal* 3 :1240-1248.
- [112] **Wiedemeier T.H., Rifai A.S., Newell C.J., Wilson, J.T., 1999.** *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface.* John Wiley&Sons, New York.
- [113] **WSRC, 2004.** *Natural and Passive Remediation of Chlorinated Solvents: Critical Evaluation of Science and Technology Targets*, Report WSRC-TR-2003-00328. Westinghouse Savannah River Company. Savannah River Site, Aiken SC.
- [114] **Xu M., Eckstein Y., 1995.** Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and scale. *Ground Water*, 33(6) : 905-908.

10 NOMENCLATURE

La nomenclature décrit les principaux signes utilisés dans les équations (signe, description, unité usuelle employée).

Lettres romanes

a_{ij}	rapport stœchiométrique du composé j par rapport au composé i (-)
C	concentration massique dans l'eau ou la phase gazeuse (mg/L)
C_s	solubilité d'un composé dans l'eau (mg/L) ou concentration d'un composé adsorbé sur la matrice solide (l/kg)
C_{sat}	concentration d'équilibre d'un composé dans l'eau (mg/L)
D	tenseur de dispersion effectif (m^2/s)
D	coefficient de dispersion effectif (m^2/s)
D_{eff}	coefficient de diffusion moléculaire effectif (m^2/s)
D_0	coefficient de diffusion moléculaire libre (m^2/s)
f_{oc}	fraction de carbone organique (-)
g	vecteur accélération de la pesanteur (m/s^2)
H	constante de Henry ($Pa\ m^3/mol$)
I_α	terme de transfert de masse interphase depuis la phase α (mg/L/j)
k_i	constante de biodégradation pour le composé i (j^{-1})
$k_{red,i}$	constante de biodégradation pour le composé i en conditions réductrices (j^{-1})
$k_{ox,i}$	constante de biodégradation pour le composé i en conditions aérobies (j^{-1})
k	perméabilité intrinsèque (m^2)
k_r	perméabilité relative (-)
$k_{r\alpha}$	perméabilité relative pour la phase α (-)
k_{rog}	perméabilité relative en phase organique dans le système phase organique / gaz (-)
k_{row}	perméabilité relative en phase organique dans le système phase organique / eau (-)
k_{rgw}	perméabilité relative en phase organique dans le système gaz / eau (-)
K	conductivité hydraulique (m/s)
K_d	coefficient de distribution sol/eau (L/kg)
K_{mi}	concentration de demi-saturation pour le composé i (mg/L)
K_{oc}	coefficient de distribution carbone organique/eau (L/kg)
K_{ow}	coefficient de distribution octanol/eau (-)
M	coefficient cinétique de transfert pour la dissolution (j^{-1})
MW_i	masse molaire du composé i (g/mol)
P	pression interstitielle (Pa)
P_c	pression capillaire (Pa)
P_e	nombre de Péclet (-)
P_{vap}	pression de vapeur saturante (Pa)
Q	débit (m^3/j)
Q_α	terme puits/source pour la phase α (mg/L/j)
R	constante des gaz parfaits ($Pa\ m^3 / mol\ K$) ou facteur de retard pour l'adsorption (-)
$R_{\alpha,i}$	terme réactionnel du composé i dans la phase α (mg/L/j)
S_α	saturation pour la phase α (-)
S_{wi}	saturation irréductible en eau (-)

S_{or}	saturation résiduelle en phase organique (-)
S_{orw}	saturation résiduelle en phase organique dans le système phase organique / eau (-)
S_{org}	saturation résiduelle en phase organique dans le système phase organique / gaz (-)
t	temps (s)
T	température (K) ou transmissivité, $T = e.K$ (m^2/s)
U	vitesse interstitielle ou de pore, $V = \omega.U$ (m/j)
V	vitesse de filtration ou de Darcy (m/j)
V_{max}	vitesse maximale de dégradation (mg/L/j)
V	volume (m^3)
V_p	volume d'espace poral (m^3)
x,y,z	distances (m)
$x_{\alpha i}$	fraction molaire du composé i dans la phase α (-)
X	concentration en biomasse (mg/kg)
Y	facteur de conversion substrat / biomasse ou coefficient de production (-)

$k_r(S)$: relation perméabilité relative / saturation

$P_c(S)$: relation pression capillaire / saturation

Lettres grecques

α_L	dispersivité longitudinale (m)
α_T	dispersivité transversale (m)
δ_{ij}	symbole de Kronecker (0 si $i \neq j$, 1 sinon)
ε_α	fraction volumique occupée par la phase α dans le volume de milieu poreux (-)
ϕ	porosité totale du milieu poreux (-)
$\Phi_{\alpha\beta}$	flux massique ou molaire du composé β dans la phase α (mg/j ou mol/j)
μ	taux de croissance spécifique (j^{-1})
μ_{max}	taux maximum de croissance spécifique (j^{-1})
μ_α	viscosité dynamique de la phase α (Pa.s ou Cp)
ω	porosité cinématique (-)
$\omega_{\alpha\beta}$	fraction massique du composé β dans la phase α (-)
λ	constante de réaction du 1 ^{er} ordre (j^{-1})
γ	taux spécifique de réaction d'ordre 0 (mg/L/j)
ρ_α	masse volumique de la phase α (kg/m^3)
τ_α	facteur de tortuosité ou tortuosité pour la phase α (-)

Indices

b	biofilm, ou biomasse
g	phase gaz ("gas")
i	composé i ou irréductible
o	phase organique ("oil")
w	phase eau ("water")
r	résiduel
x	direction X
y	direction Y
z	direction Z
L	longitudinal
T	transversal
α	phase
β	composé

11 GLOSSAIRE

Abiotique	Qualifie une réaction qui s'effectue sans l'intervention d'organismes vivants
Absorption	Incorporation d'un élément ou d'une molécule dans la structure d'un solide.
Accepteur d'électrons	Désigne un composé capable d'accepter des électrons durant les réactions d'oxydo-réduction. Les micro-organismes obtiennent de l'énergie en transférant les électrons depuis un donneur d'électrons (par exemple des composés carbonés) vers un accepteur d'électrons (oxygène dissous, nitrates, fer ferrique, sulfates, dioxyde de carbone). Dans le cas des organo-chlorés aliphatiques, tous les composés chlorés (PCE, TCE, ...) peuvent également être des accepteurs d'électrons et ils entrent alors en compétition avec les accepteurs d'électrons inorganiques
Adsorption	Rétention d'un composé à la surface d'un solide, en général la matrice du sol (essentiellement le carbone organique et les minéraux argileux). Les phénomènes d'adsorption mettent généralement en jeu des liaisons de faible intensité
Aérobie	Qualifie un micro-organisme dont la croissance exige la présence d'oxygène. Se dit aussi d'un milieu contenant de l'oxygène
Anabolisme	Procédé par lequel l'énergie est utilisée par le micro-organisme pour produire les constituants organiques (enzymes, ...) nécessaires à ses fonctions vitales. L'énergie est issue du catabolisme, stockée dans les intermédiaires riches en énergie tels que l'ATP ou la GTP et l'acetyl-coenzyme A
Anaérobie	Qualifie un micro-organisme dont la croissance ne peut se faire qu'en l'absence d'oxygène. Se dit aussi d'un milieu totalement dépourvu d'oxygène
Anoxie	État d'un milieu dépourvu d'oxygène
Anthropique	Qui a l'homme pour origine (opposé à naturel)
ARNr 16S	Molécule d'ARN ribosomal de 1500 bases. La détermination de la séquence spécifique de l'ARN 16S d'une souche (en fait, celle de l'ADN correspondant) est très utilisée dans la taxonomie phylogénétique des procaryotes.
Biodégradation	Destruction totale ou partielle des polluants par voie biologique
Biomasse	Masse totale de micro-organismes présents dans un volume donné de sol ou d'eau
Biodégradation intrinsèque	Ensemble des processus de biodégradation liés aux organismes vivants qui s'opère sans intervention humaine (par opposition à la biodégradation stimulée)
Biodégradation stimulée	Ensemble des processus de biodégradation liés aux organismes vivants qui s'opèrent avec intervention humaine. Cette intervention consiste à approvisionner les micro-organismes en accepteurs et/ou donneurs d'électrons et/ou en substances nutritives (nutriments)
Chaîne respiratoire (chaîne de transfert d'électrons)	Série de transporteurs d'électrons, localisés dans la membrane cytoplasmique chez les procaryotes, qui catalysent un transfert d'électrons couplé à une extrusion de protons, d'un donneur (NADH, FADH ₂ etc.) à un accepteur final (O ₂ , nitrate etc.). Le gradient de protons créé constitue la force motrice
Chloroéthènes	Famille de composés organo-chlorés aliphatiques comprenant le PCE, le TCE, les DCE et le CV
Cobalamine	La cobalamine (vitamine B12), dont est dérivé le coenzyme B12, contient un cycle corrine, chimiquement apparenté au cycle porphyrine de l'hème, mais renfermant du cobalt (Co ³⁺)
Coefficient de variation	Terminologie statistique reconnue pour exprimer l'écart-type relatif (écart-type divisé par la moyenne). Il est exprimé en %. Pour les analystes anglophones, il est souvent remplacé par la Relative Standard Deviation (RSD)

Coenzyme B12	Coenzyme dérivée de la cobalamine d'enzymes intervenant dans certains réarrangements du squelette carboné
Cométabolisme	Un composé est biodégradé par cométabolisme quand cette dégradation est catalysée par une enzyme (ou un co-facteur) produite fortuitement par le micro-organisme pour d'autres objectifs. Les micro-organismes ne retirent aucun bénéfice de cette dégradation. Le cométabolisme peut être aérobie ou anaérobie
Composé primaire	Par opposition à intermédiaire métabolique dans un processus de dégradation séquentielle. Dans ce document, les composés primaires sont généralement les composés présents dans la phase organique. Synonyme : composé parent
Conductivité hydraulique	Définie à partir de la perméabilité intrinsèque, la masse volumique et la viscosité dynamique de l'eau et l'accélération de la pesanteur selon : $\rho g K / \mu$
Constante de demi-saturation (K_m)	Concentration pour laquelle la vitesse est égale à la moitié de la vitesse maximum
Convection	Terme associé au mouvement du fluide
Co-oxydation	Cas particulier d'une oxydation bactérienne d'un substrat organique en présence d'un autre substrat qui fournit une source supplémentaire de carbone et d'énergie (cométabolisme)
Dégradation	Destruction partielle ou totale d'un composé par des processus biologiques ou abiotiques
Diffusion	Mouvement des molécules dont le phénomène physique est l'agitation moléculaire. Se traduit par un coefficient de proportionnalité entre le flux massique et le gradient de concentration
Dihaloélimination	Mécanisme de biotransformation spécifique des haloéthanes caractérisé par la perte de deux atomes de chlore de deux carbones voisins, avec formation d'une double liaison
Dilution	Décrit le mélange d'une masse d'eau polluée avec une masse d'eau non polluée sous l'action de divers phénomènes
Dispersion	Tenseur qui permet d'adopter une loi de type Fick pour caractériser la « diffusion » effective d'un composé due essentiellement à l'hétérogénéité microscopique des vitesses
Dispersivité	Coefficient classiquement adopté liant la dispersion à la vitesse de Darcy
Dissolution	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase eau
Donneur d'électrons	Désigne un composé capable de fournir des électrons durant les réactions d'oxydo-réduction. Les donneurs d'électrons peuvent être les composés organo-chlorés les moins substitués (DCM, CV,...), des polluants associés aux organo-chlorés (hydrocarbures pétroliers, cétones, alcools, ...) ou la matière organique naturelle (acides humiques,...)
Epoxydation	Désigne une réaction ou une molécule d'oxygène qui est insérée au sein d'une double liaison carbone. C'est le cas de la dégradation cométabolique aérobie du TCE
Facteur de croissance	Composé organique ajouté au milieu nutritionnel parce que nécessaire à la croissance de l'organisme (constituant cellulaire essentiel ou précurseur de ce constituant)
Fraction massique	Pour un composé i dans une phase α , définie par le rapport de la masse du composé i dans la phase α sur la masse totale de la phase α
Fraction molaire	Pour un composé i dans une phase α , définie par le rapport du nombre de moles du composé i dans la phase α sur le nombre de moles de la phase α
Fraction volumique	Pour une phase α , correspond à la grandeur macroscopique qui caractérise la proportion de cette phase dans le milieu poreux : $\varepsilon_a = \frac{V_a}{V}$ où V_a est le volume d'espace poral occupé par la phase α et V le volume du milieu poreux (ou VER)

Hydrogénolyse	Principal mécanisme de biotransformation des organo-aliphatiques (réduction, conditions anaérobies) qui consiste en la substitution d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène
Intermédiaires métaboliques (IM)	Désigne les produits issus du métabolisme. Pour les organo-chlorés aliphatiques, sont désignés IM les intermédiaires chlorés (cis, trans, 11-DCE, CV et autres) et les intermédiaires non chlorés (éthène et éthane). Synonyme : composé fils
Loi de Darcy (généralisée)	Elle relie la vitesse de Darcy au gradient de charge : $\text{vitesse de Darcy du fluide } i = - \frac{K_i}{\mu_i} (\text{grad } p_i + \rho_i g \text{ grad } z)$ où K_i est la perméabilité de la phase i , p_i la pression de la phase i , μ_i la viscosité dynamique et ρ_i la masse volumique de la phase i
Loi de Henry	Loi reliant la concentration d'un composé i dans la phase gaz, $C_{g,i}$, à la concentration macroscopique du composé dans l'eau, $C_{w,i}$: $C_{g,i} = H_i C_{w,i}$ où H_i représente la constante de Henry.
Loi de Raoult	Loi permettant de calculer les concentrations d'équilibre dans l'eau ou les pressions de vapeur d'équilibre dans le gaz lors du transfert avec une phase organique multi-composés : <ul style="list-style-type: none"> ● pour la phase gaz : loi reliant la pression de vapeur de chaque composé i à la pression de vapeur du composé pur : $P_i = x_{oi} P_o$, où P_i est la pression de vapeur du composé i dans le mélange, x_{oi} est la fraction molaire du composé i dans la phase organique et P_o est la pression de vapeur du composé pur i. ● pour la phase eau : loi reliant la concentration dans l'eau de chaque composé i à la solubilité : $C_i = x_{oi} C_o$, où C_i est la concentration du composé i dans l'eau, x_{oi} est la fraction molaire du composé i dans la phase organique et C_o est la solubilité dans l'eau du composé pur i
Microcosme	Désigne un échantillon complet directement prélevé d'un habitat naturel (sol, sédiment...), représentatif des communautés microbiennes présentes, et cultivé en laboratoire pour l'étude de leurs capacités métaboliques
Minéralisation	Dégradation microbienne de la matière organique en substances inorganiques
Monooxygénase	Désigne une enzyme produite par certains micro-organismes qui catalyse les réactions dans lesquelles un atome d'oxygène est transféré vers le substrat et un second atome est réduit en eau. Dans ce document, l'exemple des monooxygénases est celui de la méthane monooxygénase, principale famille enzymatique impliquée dans la dégradation cométabolique aérobie du TCE. Les di-oxygénases (autres oxygénases) transfèrent les deux atomes de l'oxygène moléculaire (oxygène de l'air par exemple) vers le substrat.
Organo-chloré	Au sens strict du terme, il s'agit d'un composé organique comprenant un ou plusieurs atomes de chlore Dans le contexte de ce document, et par commodité, ce terme désigne la famille des composés organo-chlorés aliphatiques, laquelle comprend les chloroéthènes, les chloroéthanes et les chlorométhanes
Oxydation biologique (ou bactérienne)	Processus dans lequel les composés organiques sont dégradés par oxydation sous forme de CO_2 et H_2O (minéralisation) ou en molécules filles (métabolites). Ce processus comprend l'oxydation aérobie par les bactéries (réaction exothermique) et la synthèse de nouvelles cellules bactériennes (réaction endothermique) moyennant l'existence d'autres nutriments
Panache	Zone d'aquifère occupée par des composés dissous dans l'eau ou des composés en phase gazeuse. On parle du panache des composés dissous dans l'eau de la nappe et du panache des composés gazeux dans l'air de la zone non saturée
Perméabilité intrinsèque	Coefficient de proportionnalité intervenant dans la loi de Darcy

Perméabilité relative	Rapport de la perméabilité à une phase considérée sur la perméabilité intrinsèque (saturée) du milieu poreux
piez-air	Trou de sondage réalisé dans la zone non saturée et équipé d'un tube partiellement crépiné. Utilisé pour mesurer des concentrations gazeuses dans la zone non saturée
pH	Potentiel Hydrogène, indicateur de l'acidité d'un sol ou d'une phase aqueuse. Le milieu est dit acide si $\text{pH} < 7$; il est dit basique si $7 < \text{pH} < 14$
Phase	Un milieu poreux comprend potentiellement plusieurs phases : <ul style="list-style-type: none"> ◆ une phase solide ◆ trois phases fluides (souvent dénommées « fluides ») : eau, phase organique, gaz ◆ éventuellement d'autres phases, par exemple la biomasse
Phase organique	Phase liquide non aqueuse, par opposition à la phase eau et à la phase gaz. Synonyme : phase huile (terme utilisé dans le domaine pétrolier), NAPL (terme anglais).
Porosité cinématique	Exprimée par le rapport entre le volume d'eau mobile sur le volume total de matériau aquifère
Porosité totale	Exprimée par $\phi = \frac{V_p}{V}$, où V_p est le volume d'espace poral et V le volume total de matériau aquifère (ou VER)
Porphyrine	Composé tétrapyrrolique (noyau porphine) contenant des chaînes latérales et capable de recevoir un atome de métal lié par coordination en son centre
Pression capillaire	Différence de pression entre deux fluides non miscibles
Réaction redox	Réaction chimique mettant en jeu un échange d'électrons entre un donneur et un récepteur d'électrons
Récalcitrance	Qualité d'un composé dont la dégradation est lente ou difficile
Saturation	Pourcentage de la porosité totale occupée par la phase α (nombre variant entre 0 et 1)
Saturation irréductible	Saturation minimale en fluide mouillant
Saturation résiduelle	Saturation minimale en fluide non-mouillant
Sonde TDR	Sonde permettant de mesurer le profil de saturation en eau dans la zone non saturée (TDR : Time Domain Reflectometry)
Sorption	Mécanisme de transfert d'un composé dans la phase organique, eau, ou gaz vers la phase solide
Toxicité	Capacité propre d'une substance à provoquer des effets nocifs chez les organismes vivants
Transmissivité	Produit de la conductivité hydraulique par l'épaisseur de la partie saturée de l'aquifère considéré
Volatilisation	Transfert d'un composé de la phase organique vers la phase gaz (Loi de Raoult) ou de la phase eau vers la phase gaz (Loi de Henry)
Volume élémentaire représentatif (VER)	Volume de milieu poreux dans l'aquifère dont la taille est suffisamment grande par rapport à celle des pores pour définir des valeurs moyennes significatives
Xénobiotique	Composé (ou qualité de ce composé) qui n'est pas présent dans l'environnement naturel mais y est introduit uniquement par l'activité humaine
Zone non saturée	Zone au-dessus de la nappe à saturation non nulle en phase gaz
Zone saturée	Zone à saturation nulle en phase gaz
Zone source	Zone d'aquifère (saturée et/ou non saturée) occupée par de la phase organique (phase mobile ou immobile). Synonyme : corps d'imprégnation

12 ABRÉVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Angers)
AEI	Alimentation en eau industrielle
AEP	Alimentation en eau potable
AFCEE	Air Force Center for Environmental Excellence (Etats-Unis)
AGV	Acides gras volatils
AN	Atténuation naturelle
ANS	Atténuation naturelle sous surveillance (traduction de MNA : Monitored Natural Attenuation)
ATP	Adenosine Triphosphate
BSR	Bactéries sulfato-réductrices
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
CE	Chloroéthènes
CH4	Méthane
CI	Carbone inorganique
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CO2	Dioxyde de carbone
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
COV	Composés organiques volatils
CPG	Chromatographe en phase gazeuse
CT	Carbone total
DCR	Déchloration réductrice
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse plus dense que l'eau)
ECD	Electron Capture Detector
Eh	Potentiel d'oxydo-reduction corrigé
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HC	Hydrocarbures
HCT	Hydrocarbures totaux
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS	Headspace Statique
IFARE	Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (Strasbourg)
IFP	Institut Français du Pétrole (Rueil-Malmaison)
IM	Intermédiaires métaboliques
IMFS	Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (Strasbourg)
IMFT	Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
MMO	Méthane monooxygénase
MO	Matières organiques
MS	Mass Spectrometry
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid (phase liquide non aqueuse)
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
OD	Oxygène dissous
OSWER	Office of Solid Waste and Emergency Response
PCB	Polychlorobiphényl
PCR	Polymerase Chain Reaction
PMO	Propane monooxygénase
POC	Purgeable Organic Carbon
POR	Potentiel d'oxydo-reduction
RS	Réduction des sulfates
SPME	Solid Phase Micro Extraction

TCD	Thermal Conductivity Detector
TMB	Triméthylbenzène
UFC	Unité formant colonie
USDOE	United States Department of Defense
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VER	Volume élémentaire représentatif
WSRC	Westinghouse Savannah River Company
ZNS	Zone non saturée
ZS	Zone saturée

13 RÉFÉRENCES NORMATIVES

Réalisation de piézomètres

AFNOR - FD X 31-614 d'octobre 1999. Qualité du sol - Méthodologie de détection et de caractérisation des pollutions - Réalisation d'un forage de contrôle de la qualité de l'eau souterraine au droit d'un site potentiellement pollué.

Echantillonnage d'eau

AFNOR - FD X 31-615 de décembre 2000. Qualité du sol - Méthodologie de détection et de caractérisation des pollutions - Prélèvement et échantillonnage des eaux souterraines dans un forage.

AFNOR - NF ISO 5667-1 de janvier 1980. Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 1 : guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.

AFNOR - NF ISO 5667-2 de juillet 1991. Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 2 : guide général sur les technique d'échantillonnage.

AFNOR - NF ISO 5667-3 de décembre 2003. Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.

AFNOR - NF ISO 5667-18 d'avril 2001. Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 18 : lignes directrices pour l'échantillonnage des eaux souterraines sur des sites contaminés.

Echantillonnage de gaz

AFNOR - FD X 31-611-1 de juillet 1997. Qualité du sol. Méthode de détection et caractérisation des pollutions. Partie 1 : guide général pour les analyses des gaz des sols in situ employées en criblage de terrain, 12 pp.

AFNOR - NF ISO 10381-7 de janvier 2006. Qualité du sol. Échantillonnage, partie 7 : lignes directrices pour l'échantillonnage des gaz des sols, 50 pp.

AFNOR - XP X 31-612 de novembre 1997. Qualité du sol. Méthodes de détection et caractérisation des pollutions. Mesure in situ des COV dans les gaz du sol et du sous-sol d'un site, 16 pp.

AFNOR - XP X 31-613 de novembre 1997. Qualité du sol. Méthodes de détection et caractérisation des pollutions. Prélèvements dynamiques des gaz dans les sols en vue d'un criblage de terrain, 12 pp.

Analyses physico-chimiques

AFNOR - NF EN ISO 9963-1 de février 1996. Qualité de l'eau - Détermination de l'alcalinité - Partie 1 : Détermination de l'alcalinité totale et composite.

AFNOR. NF EN ISO 9963-2 de janvier 1996 - Qualité de l'eau - Détermination de l'alcalinité - Partie 2 : Détermination de l'alcalinité carbonate.

AFNOR - NF EN ISO 10301 de juillet 1997. Qualité de l'eau - Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse.

AFNOR - NF EN ISO 10304-1 de juin 1995. Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées.

- AFNOR - NF EN ISO 11423-1 de septembre 1997. Qualité de l'eau – Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques – Partie 1 : Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête.
- AFNOR - NF EN 1484 de juillet 1997. Analyse de l'eau – Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD).
- AFNOR - NF EN 25814 de mars 1993. Qualité de l'eau – Dosage de l'oxygène dissous – Méthode électrochimique à la sonde.
- AFNOR - NF EN 27888 de janvier 1994. Qualité de l'eau – Détermination de la conductivité électrique.
- AFNOR - NF T 90-008 de février 2001. Qualité de l'eau – Détermination du pH.
- AFNOR - NF T 90-011 de février 2001. Qualité de l'eau – Dosage du dioxyde de carbone dissous.
- AFNOR - NF T 90-017 de juin 1982. Essais des eaux – Dosage du fer – Méthode spectrométrique à la phénantroline-1,10.
- USEPA, Method 5035A, July 2002. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples, Draft Revision 1 (<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/5035a>).

Analyses de paramètres physiques des sols

Analyse granulométrique

- AFNOR - NF P94-040 d'octobre 1993. Sols : reconnaissance et essais - Méthode simplifiée d'identification de la fraction 0/50 mm d'un matériau grenu - Détermination de la granulométrie et de la valeur de bleu.
- AFNOR - NF P-94-057 de mars 1996. Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.
- AFNOR - NF P-94-056 de mai 1992. Sols : reconnaissance et essais – Analyse granulométrique des sols - Méthode par sédimentation.
- AFNOR - NF X31-107 de septembre 2003. Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette.
- AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-4 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 4 : détermination de la distribution granulométrique des particules.

Carbone organique :

- AFNOR - NF ISO 10694 de juin 1995. Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). Indice de classement : X31-409.
- AFNOR - XP P94-047 de décembre 1998. Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau - Méthode par calcination.
- AFNOR - NF P94-055 de décembre 1993. Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un sol - Méthode chimique.

Conductivité hydraulique

- AFNOR - NF P 94-130 d'avril 2000. Sols : reconnaissance et essais - Essai de pompage.
- AFNOR - NF X31-504 d'août 1995. Qualité des sols – Méthode de mesurage de la conductivité hydraulique horizontale équivalente et de la porosité de drainage in situ – Méthode de Guyon.
- AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-11 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 11 : détermination de perméabilité à charge constante et à charge variable décroissante.

Lixiviation

AFNOR - NF EN 12457-2 de décembre 2002. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

Masse volumique

AFNOR - NF ISO 11272 de septembre 1998. Qualité du sol - Détermination de la masse volumique apparente sèche. Indice de classement : X31-556.

AFNOR - NF ISO 11508 de mai 1998. Qualité du sol - Détermination de la masse volumique des particules. Indice de classement : X31-554.

AFNOR - NF P94-053 d'octobre 1991. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la masse volumique des sols fins en laboratoire - Méthodes de la trousse coupante, du moule et de l'immersion dans l'eau.

AFNOR - NF X31-501 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente d'un échantillon de sol non remanié – Méthode du cylindre.

AFNOR - NF X31-502 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente – Densitomètre à membrane.

AFNOR - NF X31-503 de juillet 1992. Qualité des sols – Méthodes physiques – Mesure de la masse volumique apparente – Méthode au sable.

AFNOR - NF P94-054 d'octobre 1991. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la masse volumique des particules solides des sols - Méthode par pycnomètre à l'eau.

AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-2 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 2 : détermination de la masse volumique d'un sol fin.

AFNOR - XP CEN ISO/TS 17892-3 d'août 2005. Reconnaissance et essais géotechniques - Essais de laboratoire sur les sols - Partie 3 : détermination de la masse volumique des particules solides - Méthode du pycnomètre.

Piézométrie

AFNOR - NF P94-157-1 de mars 1996. Sols : reconnaissance et essais - Mesures piézométriques - Partie 1 : tube ouvert.

AFNOR - NF P94-157-2 de mars 1996. Sols : reconnaissance et essais - Mesures piézométriques - Partie 2 : sonde de mesure de pression interstitielle

Teneur en eau et en matières sèches

AFNOR - NF ISO 11461 de janvier 2002. Qualité du sol - Détermination de la teneur en eau du sol en fraction volumique, à l'aide de carottiers - Méthode gravimétrique.

AFNOR - NF ISO 11465 d'août 1994. Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.

AFNOR - NF ISO 16586 de septembre 2003. Qualité du sol - Détermination de la teneur en eau volumique du sol à partir de la masse volumique apparente sèche connue - Méthode gravimétrique.

AFNOR - NF P94-050 de septembre 1995. Sols : reconnaissance et essais – Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Méthode par étuvage.

14 LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Liste des tableaux

Tableau 1 - Principales propriétés des composés organo-chlorés aliphatiques.....	14
Tableau 2 - Consommation séquentielle des principaux accepteurs d'électrons dans les eaux souterraines (adapté de USEPA [97]).....	55
Tableau 3 - Dégradabilité biologique et abiotique des composés organo-chlorés aliphatiques et mécanismes mis en œuvre (adapté de Semprini [92], USEPA [100], Vogel et McCarthy [106]).....	65
Tableau 4 - Temps de demi-vie des principaux composés organo-chlorés aliphatiques (adapté de NICOLE [80], Wiedemeier et al. [112]).....	68
Tableau 5 - Echelle de variation des paramètres cinétiques de Monod issus de la littérature (source : Nex [79]).....	74
Tableau 6 - Fraction molaire en atome de chlore dans les chloroéthènes.....	87
Tableau 7 – Données issues du bilan de masse entre les sections $x=8m$ à $x=54m$ et $x=54m$ à $x=120m$ pour l'estimation des constantes de la cinétique de Michaelis-Menten (site A, MACAOH).....	92
Tableau 8 - Synthèse des paramètres nécessaires pour évaluer le potentiel de dégradation biologique des organo-chlorés aliphatiques dans la phase aqueuse	107
Tableau 9 - Pack analytique « Volatils ».....	108
Tableau 10 - Description des « packs analytiques » nécessaires à l'évaluation qualitative de la biodégradation des organo-chlorés dans les nappes.....	111
Tableau 11 - Paramètres pour l'évaluation qualitative de la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques dans la zone non saturée.....	116
Tableau 12 – Tableau de synthèse pour l'évaluation qualitative de la biodégradation des organo-chlorés aliphatiques – Analyses effectuées sur des échantillons d'eau	120
Tableau 13 – Evaluation qualitative de la dégradation biologique, méthodologie MACAOH, site A.....	123
Tableau 14 – Evaluation qualitative de la dégradation biologique, méthodologie MACAOH, site B.....	126
Tableau 15 - Evaluation qualitative de la dégradation biologique, méthodologie MACAOH, site C.....	128
Tableau 16 - Estimation du flux molaire total en chloroéthènes dissous dans la nappe issu de la zone source - site B, 2003.....	140
Tableau 17 - Estimation du flux molaire total en vapeurs de chloroéthènes issu de la zone source - site B, 2005	141

Tableau 18 – Caractéristiques retenues pour la section 1 dans la nappe (code couleur en Figure 44).....	168
Tableau 19 - Caractéristiques retenues pour la section 2 dans la nappe (code couleur en Figure 44).....	168
Tableau 20 - Caractéristiques retenues pour la section 3 dans la nappe (code couleur en Figure 44).....	169
Tableau 21 - Bilan de masse n°1 dans les 3 volumes de contrôle (code couleur en Figure 44) – hypothèse n°1.....	171
Tableau 22 - Bilan de masse n°1 dans les 3 volumes de contrôle (code couleur en Figure 44) – hypothèse n°2.....	173
Tableau 23 – Synthèse des constantes de biodégradation du 1er ordre (an-1) obtenues par l’approche bilan de masse (bilan n°1, sections 1 à 2) et comparaison avec les valeurs de la littérature et celles obtenues par modélisation numérique.....	176

Liste des figures

Figure 1 - Mécanismes en jeu dans le devenir d’une pollution de type organo-chlorés aliphatiques dans le milieu souterrain	14
Figure 2 - Mécanismes d’Atténuation Naturelle dans la zone source et le panache de composés dissous dans la nappe (vue dans le plan XY).....	16
Figure 3 - Mécanismes d’Atténuation Naturelle dans la zone source et le panache de composés gazeux dans la zone non saturée (vue dans le plan XY).....	16
Figure 4 – Taille des panaches (45 sites) - d’après WSRC [113].....	23
Figure 5 – Evolution de la stabilité des panaches (45 sites) - d’après WSRC [113].....	23
Figure 6 – Mécanismes d’atténuation naturelle en jeu (45 sites) - d’après WSRC [113].....	24
Figure 7 – Importance relative des paramètres mesurés (45 sites) - d’après WSRC [113].....	25
Figure 8 – Evaluation de la faisabilité de l’ANS (191 sites) - d’après WSRC [113].....	25
Figure 9 – Facteurs d’exclusion de l’ANS comme solution de dépollution (23 sites) - d’après WSRC [113].....	26
Figure 10 – L’ANS utilisée comme technique de dépollution (45 sites) - d’après WSRC [113].....	26
Figure 11 – Nombre de piézomètres dans le cadre de l’ANS (45 sites) - d’après WSRC [113].....	26
Figure 12 - Logigramme méthodologique pour l’évaluation de l’AN et la mise en œuvre de l’ANS. (en bleu : étapes réalisées par le prestataire (bureau d’études, ..), en vert : étapes réalisées par le donneur d’ordre et l’administration).....	31
Figure 13 - Exemple d’un système multi-échelle	33
Figure 14 - Exemple de courbe de pression capillaire (à gauche) et de perméabilité relative (à droite) en fonction de la saturation en eau.....	37

Figure 15 - Effet de la dispersion hydrodynamique sur un front de concentration dans la nappe pour une source continue.....	38
Figure 16 - Exemple d'échange entre phases (L : dimension caractéristique de l'échelle mégascopique, w et s, phases eau et solide à l'échelle macroscopique).....	41
Figure 17 - Représentation du champ de saturation en phase organique pour un écoulement d'eau 1D dans la zone source.....	44
Figure 18 - Concentration dans l'eau à la sortie de la zone source pour un écoulement d'eau 1D, en fonction du volume d'eau injecté (Source : Radilla [89]).....	44
Figure 19 - Oxydation aérobie dite "directe" (Adapté de Hartmans et De Bont []).....	51
Figure 20 - Déchloration réductrice anaérobie des chloroéthènes (source : USEPA [97]).....	52
Figure 21 - Principe général du cométabolisme aérobie (adapté de Fayolle [34]).....	54
Figure 22 - Répartition des accepteurs d'électrons et des principaux mécanismes de biodégradation des organo-chlorés aliphatiques dans une nappe polluée par une matière organique accessible – les zones hachurées indiquent la concomitance possible de plusieurs mécanismes de dégradation (d'après Moreau [74]).....	57
Figure 23 – Evolution schématique des concentrations en accepteurs d'électrons et des conditions Redox dans un écoulement monodimensionnel (source : protocole de l'EA [31]).....	58
Figure 24 - Processus les plus favorables pour la biodégradation des chloroéthènes (source : Nex [79]).....	59
Figure 25 - Etapes de réduction et d'oxydation pour le métabolisme des chloroéthènes.....	60
Figure 26 - Dégradation biologique et abiotique du 1,1,1-TCA (adapté de Wiedemeier et al. [112])	62
Figure 27 - Dégradation biologique et abiotique du 1,1,2-TCA (adapté de Wiedemeier et al. [112])	62
Figure 28 - Déchloration réductrice séquentielle du Tétrachlorométhane (adapté de Wiedemeier et al. [112]).....	63
Figure 29 - Dégradation des composés organo-chlorés aliphatiques par voie biologique et abiotique (adaptée de Moreau [74] et Vogel et al. [105]).....	66
Figure 30 - Cinétique de Monod - Effet de la concentration en substrat sur le taux spécifique de croissance bactérienne (Source : Battersby [7]).....	70
Figure 31 - Cinétique de Michaelis-Menten - Effet de la concentration en substrat sur le taux de dégradation catalysée par une enzyme (d'après Battersby [7]).....	71
Figure 32 - Influence de l'échelle d'observation sur la dispersivité apparente (d'après Gelhar et Axness [44]).....	77
Figure 33 – Illustration de la détermination des constantes de la cinétique de Michaelis-Menten par régression linéaire de la courbe $R_{intrinsèque} = f(R_{intrinsèque}/C_{corrigeé moy})$ pour le PCE et le TCE et pour les situations n°1 et n°2 des bilans de masse (site A, MACAOH).....	93
Figure 34 - Evolution idéale des panaches d'organo-chlorés aliphatiques dissous dans une nappe (adapté de Newell et Connor [76]).....	96

Figure 35 - Exemple d'évolution des concentrations en chloroéthènes dissous sur un site industriel ($\mu\text{g/L}$) [source : site B de MACAOH].....	97
Figure 36 - Schématisation du bilan de masse de la zone source	131
Figure 37 - Discrétisation dans le plan vertical du flux massique de composés dissous transportés par la nappe à travers une section représentative.....	133
Figure 38 - Discrétisation dans le plan horizontal du flux massique de vapeurs à travers une section représentative de l'interface sol/atmosphère	134
Figure 39 - Localisation des points de mesure et piézométrie en 2005 – Site B de MACAOH.....	138
Figure 40 - Schématisation 2D-homogène du bilan de masse et des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache d'organo-chlorés dissous dans la nappe – (termes explicités dans les équations (69) à (71))	146
Figure 41 - Illustration de l'influence de l'adsorption sur l'atténuation des organo-chlorés dissous dans la nappe – Modélisation 2D, source constante.....	155
Figure 42 - Contexte général et piézométrie régionale en janvier 2005 - Site A de MACAOH.....	160
Figure 43 - Contexte local et piézométrie au droit du site en Janvier 2005 - Site A de MACAOH...161	
Figure 44 - Panaches en PCE, TCE, Cis-DCE, CV, éthène et éthane dans la nappe en Janvier 2005 et sections retenues pour le bilan de masse – Site A de MACAOH.....	163
Figure 45 - Panaches en potentiel redox corrigé, oxygène dissous, alcalinité et COD dans la nappe en Janvier 2005 et sections retenues pour le bilan de masse – Site A de MACAOH.....	164
Figure 46 - Panaches en méthane, fer ferreux, sulfates et chlorures dans la nappe en Janvier 2005 et sections retenues pour le bilan de masse – Site A de MACAOH.....	165
Figure 47 - Concentrations gazeuses en PCE, TCE et Cis-DCE mesurées à différentes profondeurs dans la ZNS et flux mesurés à la surface du sol à proximité du piézomètre A23.....	166
Figure 48 - Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle pour chaque composé dans le bilan de masse n°1 (volume central) – hypothèse n°1.....	170
Figure 49 : Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle pour chaque composé dans le bilan de masse n°1 (volume central) – hypothèse n°2.....	172
Figure 50 - Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle pour chaque composé dans le bilan de masse n°1 – Vw et e minimum	177
Figure 51 - Evaluation quantitative des mécanismes d'Atténuation Naturelle pour chaque composé dans le bilan de masse n°1 – Vw et e maximum.....	177
Figure 52 - Schématisation du bilan de masse et des mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache de vapeurs générées par une zone source localisée dans la zone non saturée légende : voir équation 93.....	179
Figure 53 - Schématisation du bilan de masse et mécanismes d'Atténuation Naturelle dans le panache de vapeurs lié au panache de composés dissous - légende : voir équation 94.....	181
Figure 54 – Caractérisation des panaches dissous et gazeux, situation hétérogène.....	182
Figure 55 - Réseau de surveillance dans le cadre d'une ANS (vue dans le plan XY).....	188

ANNEXE I**PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES
COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS
ALIPHATIQUES**

Squelette hydrocarbure	Nom	Synonyme - Nom usuel	Abréviations	Numéro CAS	Formule	Masse molaire [g/mol]	Viscosité dynamique à 20°C [cp]	Température d'ébullition [°C]	Densité à l'état liquide à 25°C	Densité à l'état gazeux
Ethène E	Tétrachloroéthène	Perchloroéthylène	PCE	127-18-4	C2Cl4	165.833	0.839 (25°C)	121.3	1.613	5.7
	Trichloroéthène		TCE	79-01-6	C2HCl3	131.388	0.55 (25°C)	87	1.458	4.53
	1,1-dichloroéthène	Chlorure de vinylidène	11-DCE	75-35-4	C2H2Cl2	96.943	0.33	31.6	1.117	3.25
	Cis-1,2-dichloroéthène		c-DCE	156-59-2	C2H2Cl2	96.943	0.48	60.5	1.265	3.54
	Trans-1,2-dichloroéthène		t-DCE	156-60-5	C2H2Cl2	96.943	0.41	47.7	1.244	3.67
	Monochloroéthène	Chlorure de vinyle	CV	75-01-4	C2H3Cl	62.499	0.28 (-20°C)	-13.4	0.903	2.15
	Ethène		E	74-85-1	C2H4	28.054	0.01	-103.7	-	0.978
Ethane A	Hexachloroéthane		HCA	67-72-1	C2Cl6	236.738		186.9	2.091	8.16
	Pentachloroéthane		PeCA	76-01-7	C2HCl5	202.293	2.45	159.9	1.675	7
	1,1,1,2-tétrachloroéthane		1112-PCA	630-20-6	C2H2Cl4	167.849	1.501	130.5	1.535	
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	Tétrachlorure d'acétylène	1122-PCA	79-34-5	C2H2Cl4	167.849	1.77	145.1	1.587	5.79
	1,1,1-trichloroéthane		111-TCA	71-55-6	C2H3Cl3	133.404	0.858	74.1	1.33	4.63
	1,1,2-trichloroéthane		112-TCA	79-00-5	C2H3Cl3	133.404	1.69	113.9	1.435	4.21
	1,1-dichloroéthane		11-DCA	75-34-3	C2H4Cl2	98.959	0.38	57.3	1.168	3.92
	1,2-dichloroéthane		12-DCA	107-06-2	C2H4Cl2	98.959	0.84	83.4	1.246	3.42
	Chloroéthane		CA	75-00-3	C2H5Cl	64.514	0.279	12.3	0.89	2.22
	Ethane		A	74-84-0	C2H6	30.07	0.006 (-78.5 °C)	-88.6	0.315	1.04
Méthane M	Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CT	56-23-5	CCl4	153.822	0.97	76.6	1.583	5.32
	Trichlorométhane	Chloroforme	CF	67-66-3	CHCl3	119.377	0.563	61.2	1.48	4.12
	Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	DCM	75-09-2	CH2Cl2	84.932	0.43	39.8	1.318	2.93
	Chlorométhane	Chlorure de méthyle	CM	74-87-3	CH3Cl	50.488	0.183	-24.2	0.913	2.47
	Méthane		M	74-82-8	CH4	16.043	0.011	-161.5	-	0.554
	Dioxyde de carbone			124-38-9	CO2	44.01	0.07	-78.5	0.713	1.522

Yaws C.L. (1999) - Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill (ed), New York.

Site web HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

Site Web ATSDR : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

Squelette hydrocarbure	Nom	Solubilité à 25 °C [mg/l]	Pression de vapeur à 25°C [kPa]	Pression de vapeur à 10°C [kPa]	Constante de Henry à 25°C [kPa.m3/mol]	Coefficient de partage octanol/eau (Log(Kow))	Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	Coefficient de diffusion dans l'eau (cm ² /s)
Ethène E	Tétrachloroéthène	150	2.47	1.05	2.73	3.4	7.20E-02	8.20E-06
	Trichloroéthène	1100	9.83	4.66	1.17	2.42	7.90E-02	9.10E-06
	1,1-dichloroéthène	3345	80	44.18	2.31	2.13	9.00E-02	1.04E-05
	Cis-1,2-dichloroéthène	3500	27.1	13.4	0.75	1.86	7.36E-02	1.13E-05
	Trans-1,2-dichloroéthène	6300	44.4	22.9	0.68	2.09	7.07E-02	1.19E-05
	Monochloroéthène	2697	397.3	246.48	2.27	1.62	1.06E-01	1.23E-06
	Ethène	131	6951.2	5104	21.00	1.13		
Ethane A	Hexachloroéthane	8	0.087	0.031	2.56	3.91	2.50E-03	6.80E-06
	Pentachloroéthane	500	0.489	0.178	0.20	3.22		
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	1100	1.608	0.65	0.24	2.93	4.23E-02	9.14E-06
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	2900	0.62	0.21	0.04	2.39	7.10E-02	7.90E-06
	1,1,1-trichloroéthane	1000	16.5	8.04	2.20	2.49	7.80E-02	8.80E-06
	1,1,2-trichloroéthane	4393	3.09	1.33	0.09	1.89	7.80E-02	8.80E-06
	1,1-dichloroéthane	5032	30.3	15.38	0.59	1.79	7.42E-02	1.05E-05
	1,2-dichloroéthane	8679	10.5	4.9	0.12	1.48	1.04E-01	9.90E-06
	Chloroéthane	9051 (20°C)	159.9	92.39	0.70 (20°)	1.43	2.71E-01	1.15E-05
Ethane	60.4	4194.8	3021.5	48.82	1.81			
Méthane M	Tétrachlorométhane	786	15.2	7.45	2.97	2.83	7.80E-02	8.80E-06
	Trichlorométhane	7500	26.3	13.07	0.42	1.97	1.04E-01	1.00E-05
	Dichlorométhane	19380	57.7	30.18	0.25	1.25	1.01E-01	1.17E-05
	Chlorométhane	5900	574	361.1	0.84	0.91	1.26E-01	6.50E-06
	Méthane	24.4	60647.1	43851.6	64.48	1.09		1.49E-05
	Dioxyde de carbone	1950	6450.2	4518.1	2.21	-1.33		1.91E-05

Site web RAIS : http://risk.lsd.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select?select=csf

Lide D.R. (2001) - CRC Handbook of Chemistry and Physics. 82nd Edition, 2001-2002. CRC Press LLC.

Composés	log K_{ow}	K_{oc} (m ³ /kg)	Références bibliographiques
PCE	2.82	0.303	Fetter, 1988
PCE	2.88	0.343	EPA, 1979
PCE	2.60	0.186	Ball and Roberts, 1991
PCE	2.60	0.186	Fetter, 1992
PCE	2.60	0.186	Curtis et al., 1986
PCE	2.53	0.160	Banerjee et al., 1980
PCE	2.88	0.343	Schwarzenbach and Westall, 1981
PCE	2.76	0.269	Brusseau et al., 1991
PCE	2.61	0.190	Brusseau et al., 1990
PCE	2.60	0.186	Keizer, 1992
PCE	2.95	0.400	Minister of Supply and Services, 1993a
TCE	2.50	0.152	Fetter, 1988
TCE	2.29	0.138	EPA, 1979
TCE	2.50	0.152	Banerjee et al., 1980
TCE	2.42	0.125	Schwarzenbach and Westall, 1981
TCE	2.34	0.132	Hutzler et al., 1986
TCE	2.39	0.118	Hutzler et al., 1986
TCE	2.20	0.078	Keizer, 1992
TCE	2.15	0.071	Brusseau, 1992
TCE	2.10	0.062	Brusseau et al., 1991
TCE	2.15	0.070	Brusseau et al., 1991
TCE	2.45	0.137	Brusseau et al., 1991
TCE	2.35	0.107	Minister of Supply and Services, 1993b
c-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
c-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	1.88	0.039	Fetter, 1988
t-DCE	1.87	0.038	Brusseau et al., 1991
t-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	2.12	0.065	Rippen, 1984
1,1-DCE	2.67	0.217	Fetter, 1988
VC	0.6	0.0023	EPA, 1979
VC	1.17	0.0082	Rippen, 1984
VC	0.60	0.0023	Schwarzenbach and Westall, 1981

COEFFICIENTS DE PARTAGE DE DIFFÉRENTS CHLOROÉTHÈNES (D'APRÈS SCHAERLAEKENS ET AL., 1999)

$$\log K_{oc} = 0.95 \log K_{ow} - 0.2 \quad (\text{Ball and Roberts, 1991})$$

K_{oc} = coefficient de partage carbone organique/eau

K_{ow} = coefficient de partage octanol/eau

Schaerlakens J., Mallants D., Simûnek J., van Genuchten M.Th., Feyen J., 1999. Numerical simulation of transport and sequential biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using CHAIN_2D. Hydrol. Process. 13:2847-2859.

Ball W.P., Roberts P.V., 1991. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 1. Equilibrium - Environmental Science & Technology, 25(7):1223-1235.

ANNEXE II**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES
CONSTANTES DE DÉGRADATION DES
ORGANO-CHLORÉS ALIPHATIQUES**

Composé	Mode opératoire de la mesure	Paramètre mesuré	Valeur (an ⁻¹)	Référence
PCE	Compilation de données de sites naturels	Constante d'atténuation globale	0.35 - 0.71	Rijnaarts et al. (1998) ; Suthersan (1996)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques, moyenne sur 50 sites DuPont aux Etats-Unis ; les auteurs supposent que le panache est en état d'équilibre, donc que les mécanismes de dilution, dispersion et sorption sont constants	Constante d'atténuation globale	0.58	Ellis (1997)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone réductrice ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	0.69	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone aérobie ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu aérobie	0	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone de transition anaérobie - aérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone de transition anaérobie - aérobie	3	Mechaber et al. (1998)
	Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone anaérobie	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	5.16	Mechaber et al. (1998)
	Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone de transition anaérobie - aérobie	Constante de biodégradation en zone de transition anaérobie - aérobie	3.78	Mechaber et al. (1998)

Composé	Mode opératoire de la mesure	Paramètre mesuré	Valeur (an ⁻¹)	Référence
TCE	Compilation de données de sites naturels	Constante d'atténuation globale	0.15 - 0.79	Rijnaarts et al. (1998) ; Suthersan (1996)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques, moyenne sur 50 sites DuPont aux Etats-Unis ; les auteurs supposent que le panache est en état d'équilibre, donc que les mécanismes de dilution, dispersion et sorption sont constants	Constante d'atténuation globale	0.58	Ellis (1997)
	Données du site de St Joseph, MI ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.38 - 1.4	Wilson et al. (1997)
	Microcosme à partir du matériel du site de St Joseph	Constante de biodégradation	1.2 - 1.8	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Picatinny, NJ ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	1.2	Wilson et al. (1997)
	Microcosme à partir du matériel du site de Picatinny	Constante de biodégradation	0.21 - 0.64	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Sacramento, CA ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	1.1	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Necco Park, NY ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.7	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Plattsburg, NY ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.23 - 1.3	Wilson et al. (1997)
	Données du site de San Francisco Bay Area, CA ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	4.4	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Cecil Field, FL ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	3.3 - 7.3	Wilson et al. (1997)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone réductrice ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	0.39 - 0.69	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone aérobie ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu aérobie	0 - 0.02	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone anaérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone anaérobie	5.75	Mechaber et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone de transition anaérobie - aérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone de transition anaérobie - aérobie	6.66	Mechaber et al. (1998)
Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone anaérobie	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	10.12	Mechaber et al. (1998)	
Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone de transition anaérobie - aérobie	Constante de biodégradation en zone de transition anaérobie - aérobie	2.14	Mechaber et al. (1998)	

Composé	Mode opératoire de la mesure	Paramètre mesuré	Valeur (an ⁻¹)	Référence
cis-DCE	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques moyenne sur 50 sites DuPont aux Etats-Unis ; les auteurs supposent que le panache est en état d'équilibre, donc que les mécanismes de dilution, dispersion et sorption sont constants	Constante d'atténuation globale	0.66	Ellis (1997)
	Données du site de St Joseph, MI ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.5 - 3.1	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Picatinny, NJ ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.5 - 1.6	Wilson et al. (1997)
	Microcosme à partir du matériel du site de Picatinny	Constante de biodégradation	0.52 - 9.4	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Sacramento, CA ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.86	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Plattsburg, NY ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.07 - 0.6	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Tibbitt's road, NH ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.21 - 0.73	Wilson et al. (1997)
	Données du site de San Francisco Bay Area, CA ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	5.11	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Perth, Australie ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.32	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Eielson, AK ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.73 - 2.3	Wilson et al. (1997)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone réductrice ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	0.39 - 0.69	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone aérobie ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu aérobie	0.15 - 0.18	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone anaérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone anaérobie	1.16	Mechaber et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone de transition anaérobie - aérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone de transition anaérobie - aérobie	1.89	Mechaber et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone aérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone aérobie	1.98	Mechaber et al. (1998)
	Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone anaérobie	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	< 0.25	Mechaber et al. (1998)
Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone de transition anaérobie - aérobie	Constante de biodégradation en zone de transition anaérobie - aérobie	< 0.25	Mechaber et al. (1998)	
Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone aérobie	Constante de biodégradation en milieu aérobie	23	Mechaber et al. (1998)	
Microcosme construit à partir du matériel d'un site pollué (sédiment) par des organo-chlorés aliphatiques ; conditions méthanogènes et de réduction du fer III	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	219	Bradley et Chapelle (1997)	

Composé	Mode opératoire de la mesure	Paramètre mesuré	Valeur (an ⁻¹)	Référence
CV	Compilation de données de sites naturels	Constante d'atténuation globale	0.09 - 4.51	Rijnaarts et al. (1998) ; Suthersan (1996)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques, moyenne sur 50 sites DuPont aux Etats-Unis ; les auteurs supposent que le panache est en état d'équilibre, donc que les mécanismes de dilution, dispersion et sorption sont constants	Constante d'atténuation globale	0.57	Ellis (1997)
	Données du site de St Joseph, MI ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.18 - 2.2	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Sacramento, CA ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	3.1	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Plattsburg, NY ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.47 - 1.16	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Tibbitt's road, NH ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	0.7	Wilson et al. (1997)
	Données du site de Cecil Field, FL ; a priori pas de correction des concentrations	Constante d'atténuation globale	3.3 - 7.3	Wilson et al. (1997)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur le site de Naval air engineering station, Lakehurst, NJ ; zone réductrice ; correction des concentrations avec la formule de Buscheck et Alcantar (mécanismes de dispersion et sorption)	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	0.25	Harkness et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone anaérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone anaérobie	0.23	Mechaber et al. (1998)
	Calcul à partir de la diminution des concentrations en organo-chlorés aliphatiques entre deux transects sur un site RCRA aux Etats-Unis ; zone aérobie ; les auteurs indiquent que les mécanismes de sorption, dispersion et volatilisation sont peu importants	Constante d'atténuation globale en zone aérobie	10.1	Mechaber et al. (1998)
	Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone anaérobie	Constante de biodégradation en milieu anaérobie	< 0.25	Mechaber et al. (1998)
	Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone de transition anaérobie - aérobie	Constante de biodégradation en zone de transition anaérobie - aérobie	< 0.25	Mechaber et al. (1998)
Microcosme à partir du matériel (sol + eau) du site RCRA ; zone aérobie	Constante de biodégradation en milieu aérobie	12	Mechaber et al. (1998)	

Bibliographie

Rijnaarts H.H.M., de Best J.H., van Liere H.C., Bosma T.N.P., 1998. Intrinsic biodegradation of chlorinated solvents : from thermodynamics to the field. Apeldoorn : TNO.

Suthersan S.S., 1996. Remediation engineering : design and concepts. Boca Raton : CRC Lewis Publishers.

Ellis D.E., 1997. Intrinsic remediation in the industrial marketplace. In : Proceedings of the symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, rapport EPA/540/R-97/504, USEPA, Washington, DC, 129-132.

Wilson J.T., Kampbell D.H., Weaver J.W., 1997. Environmental chemistry and the kinetics of biotransformation of chlorinated organic compounds in ground water. In : Proceedings of the symposium on natural attenuation of chlorinated organics in groundwater, rapport EPA/540/R-97/504, USEPA, Washington, DC, 133-136.

Harkness M.R., Bracco A.A., Franz T., Tsentas C., Becker M., Huber W.A., Orient J.P., Rich C.A., Figura M., 1998. Natural attenuation of chlorinated aliphatics at the Naval air engineering station, Lakehurst, NJ. In : Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds, Ed. Wickramanayake et Hinchee, Battelle Press, 231-236.

Mechaber R.A., Su B.Y., Cox E., 1998. Intrinsic bioremediation of chlorinated and non-chlorinated VOCs et a RCRA landfill. In : Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds, Ed. Wickramanayake et Hinchee, Battelle Press, 275-280.

Bradley P.M., Chapelle F.H., 1997. Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions. Environ. Sci. Technol., 31:2692-2696.

PRESENTATION DES PARTENAIRES

ADEME



L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) est un établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle conjointe du ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Elle participe à l'élaboration et à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

L'Agence met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public et les aide à financer des projets dans cinq domaines :

- ◆ la gestion des déchets,
- ◆ la préservation des sols,
- ◆ l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables,
- ◆ la qualité de l'air,
- ◆ la lutte contre le bruit,

et à progresser dans leurs démarches de développement durable.

L'ADEME soutient également des actions et des programmes de Recherches et Développement, afin de promouvoir l'approfondissement des connaissances et l'émergence de nouvelles techniques et méthodes.

Enfin, ADEME-Editions propose plus de 300 ouvrages (guides techniques ou méthodologiques, résultats d'études, états de l'art, plaquettes, cédéroms...). L'ADEME organise également des journées techniques, des colloques et édite une lettre mensuelle « ADEME & VOUS ».

L'ADEME est présente dans chaque région grâce à 26 délégations régionales.

Pour en savoir plus : www.ademe.fr

BURGEAP



BURGÉAP est un bureau d'études indépendant dont les domaines d'intervention sont l'environnement et l'aide publique au développement et qui se déclinent dans les principales activités suivantes : sites et sols pollués (diagnostic, risques sanitaires, dépollution), déchets, management environnemental, pollution de l'air et odeurs, protection des ressources en eau et pollutions diffuses, grands travaux de génie civil, hydrologie/hydraulique, hydrobiologie, eaux pluviales et eaux usées, services publics essentiels (desserte en eau potable, assainissement, santé, énergie).

BURGÉAP réalise des études de toutes natures et l'ingénierie de projets : conseils, expertises, études préliminaires, identification de projets, avant-projets sommaires et détaillés, assistance technique, maîtrise d'œuvre de travaux, gestion de projets, formation, organisation de services.

La société est composée de 240 personnes, répartis sur 13 sites métropolitains (Paris, Avignon, Lyon, Strasbourg, Arras, Bordeaux, Toulouse, Avon, Marseille, Grenoble, Quimper, Tours, Clermont-Ferrand) et sur une quinzaine de localisations à

l'International (principalement en Afrique, Amérique latine, Proche/Moyen-Orient et Asie du Sud-Est).

Fondé en 1947, BURGÉAP est reconnu pour son expérience et la qualité de ses prestations. Qualifié par l'OPQIBI pour son savoir-faire technique, il a obtenu la certification ISO 9001 en 1998.

Situé au carrefour de la demande socio-économique et de la recherche scientifique et technologique, BURGÉAP a de tout temps fait de son investissement en Recherche & Développement l'une de ses priorités. Les thématiques phares ont trait à la caractérisation et aux transferts des polluants organiques, aux technologies in situ de dépollution et à la modélisation numérique (eau, multiphasique, thermie, polluants).

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE



L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les énergies du transport du XXI^e siècle. Il apporte aux acteurs publics et à l'industrie des solutions innovantes pour une transition maîtrisée vers les énergies et matériaux de demain, plus performants, plus économiques, plus propres et durables.

Pour remplir sa mission, l'IFP poursuit 5 objectifs stratégiques complémentaires :

- ◆ repousser les limites du possible dans l'exploration et la production du pétrole et du gaz
- ◆ transformer le maximum de matière première en énergie du transport
- ◆ développer des véhicules propres et économes en carburant
- ◆ diversifier les sources de carburants
- ◆ capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre.

Son école d'ingénieurs, partie intégrante de l'IFP, prépare les générations futures à relever ces défis.

Les programmes de R&D de l'IFP dans le domaine de la gestion des sites pollués lui ont permis de développer une expertise sur 3 familles de polluants : produits pétroliers, produits de pyrolyse et solvants chlorés. L'IFP est particulièrement intéressé à l'identification des polluants, au développement de procédés de dépollution et à la modélisation numérique du devenir de ces polluants. Ces programmes, qui dépendent du centre de résultats Raffinage-Pétrochimie de l'IFP, ont d'ores et déjà donné naissance à des solutions commercialisées sur le marché, notamment le Pollut-Eval.

La participation active de l'IFP, depuis 2001, au programme d'étude MACAOH, cofinancé par l'ADEME, a permis d'approfondir les aspects liés à l'atténuation des solvants chlorés.

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES (IMFS) – INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT (IFARE)



L'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS, UMR 7507) est une unité mixte de recherche qui dépend du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Louis Pasteur (ULP) de Strasbourg. Il a pour vocation la recherche fondamentale et finalisée dans les secteurs de la mécanique des fluides « Fluides et Environnement » et de la mécanique des matériaux « Matériaux et Santé ». Chacun de ces secteurs regroupent des projets thématiques dont ceux de l'équipe « Hydrodynamique et Transfert en Milieu Poreux (HTMP) ».

Un des domaines d'application de ses activités est la protection des ressources en eaux

souterraines contre les pollutions. Les problèmes liés aux transferts de polluants miscibles ou non miscibles en milieu poreux hétérogène sont abordés en laboratoire à différentes échelles d'observations, tout en s'appuyant sur un important travail de modélisation numérique.

Les recherches menées par l'équipe HTMP se proposent d'améliorer les connaissances sur les 3 axes suivants :

- ◆ axe 1 : modélisation des transferts, approche inverse et paramétrisation par changement d'échelle en milieu poreux hétérogène,
- ◆ axe 2 : transferts de substances réactives et processus couplés,
- ◆ axe 3 : déplacements polyphasique et multicomposants avec échanges entre phases.

Sur l'axe 3, l'IMFS a une forte expérience reconnue de plus de 30 ans dans l'étude des mécanismes de pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures et leurs dérivés. Dans ce domaine, le groupe d'animation de la recherche « IFARE » (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) de l'IMFS ouvre des perspectives supplémentaires dans le cadre de travaux sur les transferts de solvants chlorés réalisés sur la plate forme expérimentale SCERES implantée sur le campus du CNRS à Strasbourg.

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES DE TOULOUSE



Créé en 1918, l'IMFT était au début un laboratoire de Recherches en Hydraulique connu pour ses études expérimentales sur modèles réduits. Tourné aujourd'hui vers la modélisation des systèmes complexes, il est devenu un des tout premiers laboratoires de recherche en mécanique des fluides en France. Il compte environ 100 permanents et 100 doctorants, post-doctorants et stagiaires regroupés autour des deux missions principales : la recherche et la formation par la recherche. L'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) est une Unité Mixte de Recherche (UMR) placée sous la triple tutelle de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP-ENSEEIH), du CNRS (Département des Sciences pour l'Ingénieur) et de l'Université Paul Sabatier (UMR MIG).

Les travaux de recherche effectués à l'IMFT ont de nombreuses retombées, notamment dans les domaines de l'énergie, des transports, des procédés, de l'environnement et de la santé. Ils peuvent être regroupés autour de trois grandes orientations scientifiques :

- ◆ les instabilités hydrodynamiques, la transition vers la turbulence, la turbulence développée, dans des écoulements de référence monophasiques, multiconstituants ou polyphasiques,
- ◆ les transferts dans les milieux poreux avec changements de phases, réactions chimiques ou biochimiques,
- ◆ le changement d'échelles, associé à la modélisation des processus de transfert dans les milieux naturels.

Au sein de l'IMFT, le Groupe d'Etudes sur les Milieux Poreux oriente l'ensemble de ces activités vers l'analyse et la modélisation des transferts à l'intérieur ou à la surface de milieux poreux, avec un intérêt particulier pour des milieux comme les sols, les nappes souterraines, les milieux fracturés, les matériaux de construction, les membranes. Ces milieux sont fondamentalement hétérogènes par leur structure et le siège de multiples phénomènes appelant des connaissances provenant de champs scientifiques très différents comme la mécanique des fluides, la physico-chimie, la microbiologie, la thermodynamique...

LES AUTEURS

Jean-Marie CÔME

BURGEAP

19, rue de la Villette

69425 Lyon Cedex 03

Tel : 04 37 91 20 61

Fax : 04 37 91 20 69

Mobile : 06 85 07 27 36

e-mail : jm.come@burgeap.fr

web : www.burgeap.fr

Frank HAESELER

Département Géochimie

Institut Français du Pétrole

1 et 4, avenue de Bois-Préau

92852 Rueil-Malmaison Cedex

Tel : 01 47 52 64 04

e-mail : frank.haeseler@ifp.fr

Sébastien KASKASSIAN

BURGEAP

19, rue de la Villette

69425 Lyon Cedex 03

Tel : 04 37 91 20 55

Fax : 04 37 91 20 69

Mobile 06 85 07 27 36

e-mail: s.kaskassian@burgeap.fr

web : www.burgeap.fr

Fabien NEX

BURGEAP

19, rue de la Villette

69425 Lyon Cedex 03

Tel : 04 37 91 20 50

e-mail: f.nex@burgeap.fr

Michel QUINTARD

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse

Allée du Professeur Camille Soula

31400 TOULOUSE

Tel : 05 61 28 59 21

Fax : 05 61 28 59 93

e-mail: Michel.Quintard@ifmft.fr

Olivier RAZAKARISOA

IMFS-IFARE (UMR 7507)

Campus du CNRS, 23 rue du loess – BP 20 – 67037 STRASBOURG Cedex

Tél : 03 88 10 67 97

e-mail : olivier@imfs.u-strasbg.fr

Marcel ROPARS

Département Biotechnologies
Institut Français du Pétrole
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex
Tel : 01 47 52 62 34
Fax : 01 47 52 70 01
e-mail: marcel.ropars@ifp.fr

Gerhard SCHÄFER

IMFS-IFARE (UMR 7507)
Campus du CNRS, 23 rue du loess – BP 20
67037 STRASBOURG Cedex
Tel : 03 88 10 67 90
e-mail : schaefer@imfs.u-strasbg.fr

Timothy M. VOGEL

Université Claude Bernard Lyon I
UMR CNRS 5557
43 boulevard du 11 novembre 1918
69622 VILLEURBANNE CEDEX
Tel : 04 72 43 27 58
e-mail: vogel@univ-lyon1.fr