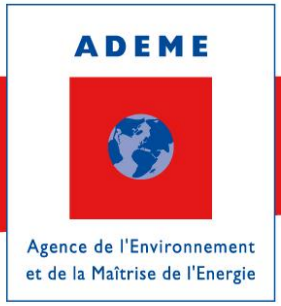
CAS D'ETUDE DE GESTION DE SITE PAR ATTENUATION NATURELLE : SITE 2

PROJET ATTENA – PHASE 2

Janvier 2014

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

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



RAPPORT FINAL

Remerciements

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

En français :

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

En anglais:

Any representation or reproduction of the contents herein, in whole or in part, without the consent of the author(s) or their assignees or successors, is illicit under the French Intellectual Property Code (article L 122-4) and constitutes an infringement of copyright subject to penal sanctions. Authorised copying (article 122-5) is restricted to copies or reproductions for private use by the copier alone, excluding collective or group use, and to short citations and analyses integrated into works of a critical, pedagogical or informational nature, subject to compliance with the stipulations of articles L 122-10 – L 122-12 incl. of the Intellectual Property Code as regards reproduction by reprographic means.

Sommaire

Remerciements 2

Sommaire 3

Liste des figures 5

Liste des tableaux 9

Résume 11

Glossaire 13

Abréviations 15

PREAMBULE 17

1. Introduction et objectifs 19

2. Etude historique et documentaire 20

2.1.1 Nature et historique de la source de pollution 20
2.1.2 Données relatives au panache de pollution 22
2.1.3 Contexte 30
2.1.4 Niveau d'équipement du site 36

2.2 Etude de vulnérabilité du milieu 38

2.2.1 Voies de transfert au droit du site 38
2.2.2 Cibles potentielles 39

2.3 Schéma conceptuel 41

3. Première étude de la faisabilité de l'AN 44

3.1 Maitrise de la source et vulnérabilité des milieux 44

3.2 Bilan des AE/DE 44

3.2.1 Oxygène 45
3.2.2 Nitrates et nitrites 46
3.2.3 Sulfates et sulfures 47
3.2.4 Dioxyde de carbone et méthane 49

3.3 Bilan 50

4. Quantification des mécanismes d'AN : Traitabilité par AN 52

4.1 Quantification de la source 52

4.1.1 Composition de la source 52
4.1.2 Distribution spatiale de la source 56
4.1.3 Quantité de phase organique 61

4.2 Quantification du panache 62

4.2.1 Remise en état du réseau piézométrique existant 62
4.2.2 Extension du réseau piézométrique de surveillance dans le cadre d'une gestion par atténuation naturelle 62
4.2.3 Dynamique du panache de composés gazeux 64
4.2.4 Dynamique du panache de composés dissous 65

4.3 Quantification des mécanismes d'AN 82
4.3.1 Mécanismes abiotiques 82
4.3.2 Mécanismes biotiques 88

5. Evaluation du temps de disparition de la pollution : Modélisation prédictive 107

5.1 Description du modèle hydrodynamique 107
5.1.1 Conceptualisation du modèle 107
5.1.2 Données d'entrée 111
5.1.3 Calibration du modèle 112

5.2 Modèle hydrodispersif (Rflow dome 4) 116
5.2.1 Conceptualisation du modèle et données d'entrées 116
5.2.2 Calage du modèle 116
5.2.3 Sensibilité du modèle 118

5.3 Modèle de dissolution des composés organiques 119
5.3.1 Description de la composition de la source 119
5.3.2 Distribution spatiale de la source 121
5.3.3 Résultats de simulation de la dissolution de la source 121
5.3.4 Sensibilité du modèle de dissolution 123

6. Synthèse de l'étude de traitabilité de gestion du site par AN 125

6.1 Synthèse des données relatives à la source et aux panaches de pollutions 125
6.1.1 La zone source 125
6.1.2 Le panache de composés gazeux 125
6.1.3 Le panache de composés dissous 125

6.2 Schéma conceptuel 125
6.2.1 Voies de transfert 125
6.2.2 Cibles potentielles 126
6.2.3 Schéma conceptuel 126

6.3 Faisabilité de la gestion du site par AN 128

6.4 Proposition d'une démarche de gestion 129
6.4.1 Sur site 129
6.4.2 Hors site 129

7. Conclusion Générale de l'étude 130

Bibliographie 131

Liste des figures

Figure 1 : Procédés de cokéfaction et récupération des sous-produits 20

Figure 2 : Site d'étude (en bleu) et piézomètres du site ayant servi à la caractérisation du panache 23

Figure 3 : Site d'étude (en bleu) et piézomètres hors site ayant servi à la caractérisation du panache 24

Figure 4 : Concentrations en chlorure relevées lors des campagnes élargies de surveillance .. 26

Figure 5 : Concentrations en sulfate relevées lors des campagnes élargies de surveillance 26

Figure 6 : Concentrations en ammonium relevées lors des campagnes élargies de surveillance 27

Figure 7 : Concentrations en phénols relevées lors des campagnes élargies de surveillance .. 27

Figure 8 : Concentrations en BTEX relevées lors des campagnes de surveillance de mars 1995, mars 1996, septembre 1998, juin 2000 et juin 2002 28

Figure 9 : Concentrations en HAP 16 relevées lors des campagnes élargies de surveillance .. 29

Figure 10 : Concentrations en HAP 6 relevées lors des campagnes élargies de surveillance .. 30

Figure 11 : Piézométrie à l'automne 2006 - basses eaux (en m NGF) 34

Figure 12 : Fluctuation du niveau de la nappe sur PzF et Pz4 (en m NGF) 35

Figure 13 : Tracé de la rivière X et de la rivière Y au niveau du site d'étude 36

Figure 14 : Occupation des sols dans un rayon de 1 km autour du site 2 (Corine Land Rover 2006) 41

Figure 15 : Schéma conceptuel 43

Figure 16 : Potentiel redox spécifique aux différents processus de réduction des accepteurs d'électrons (Wiedemeier, 1999) 44

Figure 17 : Evolution de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur dans PzC, PzS, PzN et Pz1 46

Figure 18 : Teneurs en nitrates (mg/L) selon un transept amont – aval (de gauche à droite) 47

Figure 19 : Teneurs en sulfates (mg/L) selon un transect amont - aval 48

Figure 20 : Teneurs en sulfures (mg/L) selon un transept amont – aval 49

Figure 21 : Concentration en méthane en tête des piézomètres PzS et Pz2 à différentes profondeurs 50

Figure 22 : Composition en HAP (%) par nombre de cycles du goudron de surface et de la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère par rapport à l'ensemble des HAP16 53

Figure 23 : Comparaison de la teneur en HAP 16 dans le goudron de surface et dans la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère 54

Figure 24 : Localisation des mares à goudron nord et sud (en rouge) selon les données historiques du CNRSSP 56

Figure 25 : Localisation des mares à goudrons nord et sud (en rouge) selon les données historiques et sud (en jaune) selon les données géophysique 57

Figure 26 : Composition en HAP (%) par nombre de cycles de la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère en PzW par rapport à l'ensemble des HAP16 58

Figure 27 : Schéma représentant la migration des goudrons au fond de l'aquifère 59

Figure 28 : Migrations probables des goudrons selon une coupe Est-Ouest et Sud-nord 60

Figure 29 : Schéma (2D) représentant les sols imprégnés par les goudrons au droit des mares au niveau de la surface (triangle noir) et au niveau du substratum (triangle rouge) 60

Figure 30 : Schéma (3D) représentant les sols imprégnés par les goudrons au niveau des mares 61

Figure 31 : Plan de résistivité à la profondeur 35 m sous le lotissement et localisation prévisionnelles d'implantations de nouveaux piézomètres 63

Figure 32 : Localisation des huit nouveaux ouvrages (Pz11, Pz12, Pz13, Pz14, Pz15, PzA1, PzA2, PzA3 et PzA4) 64

Figure 33 : Isoconcentrations en chlorures réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisées de mars 2005 à mai 2012 68

Figure 34 : Isoconcentrations en ammonium réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisée de mars 2005 à mai 2012 70

Figure 35 : Isoconcentrations en benzène réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de juin 2009, novembre 2011 et mai 2012 71

Figure 36 : Isoconcentrations en toluène réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de juin 2009, novembre 2011 et mai 2012 72

Figure 37 : Isoconcentrations en HAP 6 réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisées de mars 2005 à mai 2012 75

Figure 38 : Isoconcentrations en HAP 16 réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de mars 2005 à mai 2012 78

Figure 39 : Isoconcentrations en nitrate réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de mars 2005 à mai 2012 79

Figure 40 : Isoconcentrations en sulfates réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de novembre 2005 à mai 2012 80

Figure 41 : Isoconcentrations en sulfures réalisées à partir des résultats d'analyses de novembre 2011 et mai 2012 81

Figure 42 : Répartition des accepteurs d'électrons et des principaux mécanismes de biodégradation des panaches d'hydrocarbures étudiés 82

Figure 43 : Quantité de BTEX et de naphtalène pouvant être dégradée par les différents accepteurs d'électrons 89

Figure 44 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle pour le naphtalène dans le panache entre Pz15-PzS et Pz15-PzNW 90

Figure 45 : Section retenue pour le bilan de masse 92

Figure 46 : Flux des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central 98

Figure 47 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central 98

Figure 48 : Synthèse des taux de biodégradation obtenus par différent scénarii 100

Figure 49 : Signatures isotopiques en ^{13}C du benzène et du naphtalène issue de différentes pollutions aux goudrons de houille (Blessing et al., 2012) 101

Figure 50 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du benzène le long du panache de pollution (Blessing et al., 2012) 101

Figure 51 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du naphtalène le long du panache de pollution (Blessing et al., 2012) 102

Figure 52 : Corrélation entre la diminution des concentrations et l'enrichissement isotopique du benzène 102

Figure 53 : Couplage des données $\delta^{13}C$ et δD permettant d'identifier les mécanismes de dégradation du benzène (Blessing et al., 2012) 103

Figure 54 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}C$ (axe des ordonnées primaire, en noir) et δD (axe des ordonnées secondaire, en rouge) (Blessing et al., 2012) 104

Figure 55 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs δ13C (axe des ordonnées primaire, en noir) et δD (axe des ordonnées secondaire, en rouge) (Blessing et al., 2012) 105

Figure 56 : Délimitation du domaine d'étude 108

Figure 57 : Maillage du domaine d'étude 109

Figure 58 : Altitude du mur de l'aquifère (m NGF) 110

Figure 59 : Altitude du toit de l'aquifère (m NGF) 110

Figure 60 : Conditions aux limites imposées dans le modèle 111

Figure 61 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude 113

Figure 62 : Carte piézométrique calculée 114

Figure 63 : Niveaux d'eau calculés en fonction des niveaux d'eau observée à l'échelle du site 115

Figure 64 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude et carte piézométrique calculée 117

Figure 65 : Concentration en chlorures calculés en fonction des concentrations en chlorures observée à l'échelle du site 118

Figure 66 : Synthèse des valeurs absolues de la moyenne des résidus obtenus pour différent scénarii 119

Figure 67 : Composition en masse des constituants du goudron de houille au cours du temps 122

Figure 68 : Concentrations calculées à la source et mesurées en PzC et Pz15 pour le naphtalène, le benzène, le toluène et les xylènes 122

Figure 69 : Synthèse des temps de disparition obtenus pour différents scénarii 124

Figure 70 : Schéma conceptuel 127

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition constatée pour les eaux résiduaires d'une cokerie 21

Tableau 2 : Caractéristiques hydrodynamiques de la nappe calculées à partir des pompages d'essai (Lemaitre et al., 1996) 32

Tableau 3 : Caractéristiques chimiques des eaux de la nappe de la craie au niveau du Bassin Artois-Picardie 35

Tableau 4 : Caractéristiques générales des piézomètres 38

Tableau 5 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux souterraines dans un rayon de 3 km autour du site (un rayon de 8 km autour du site a été retenu pour les AEP) 40

Tableau 6 : Première étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 2 51

Tableau 7 : Concentrations estimées des eaux résiduaire du site 2 pour différents composants 52

Tableau 8 : Part en HAP et en BTEX du goudron 55

Tableau 9 : Indices organoleptiques présents sur le sondage carotté Pz15 58

Tableau 10 : Masse initiale de naphtalène et de BTEX présent dans les sols 62

Tableau 11 : Caractéristiques générales des nouveaux ouvrages 64

Tableau 12 : Diminution des concentrations en BTEX à 100 m et à 190 m à l'aval de la zone source 72

Tableau 13 : Liste des 16 HAP retenus comme polluants prioritaires par la Communauté Européenne et l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA) 77

Tableau 14 : Potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe (Csource) en µg/L 84

Tableau 15 : Concentrations de vapeur à l'équilibre et concentrations à saturation dans la phase gazeuse des BTEX et HAP volatilisés depuis la phase organique 85

Tableau 16 : Concentrations en BTEX et HAP dans la phase gazeuse, volatilisée depuis la nappe 85

Tableau 17 : Concentrations en BTEX et naphtalène au temps t dans la phase gazeuse située au niveau de PzA2 86

Tableau 18 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique et coefficient de partage entre les phases solides et liquides des BTEX et HAP sur la craie 87

Tableau 19 : Coefficients d'adsorption des HAP 16, du naphtalène et du phénanthrène sur la craie en contact avec l'eau ou un lixiviat de goudron 88

Tableau 20 : Quantité de l'ensemble naphtalène/BTEX susceptible d'être consommé en fonction de la quantité d'accepteur d'électrons présent dans le panache de composé dissous 89

Tableau 21 : Concentration moyenne en naphtalène et en BTEX dans le piézomètre Pz15 (moyenne de novembre 2011 à mai 2012) 89

Tableau 22 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et constante de Henry (H) du naphtalène et de l'acénaphtène 90

Tableau 23 : Caractéristiques retenues pour la section 1 dans la nappe 93

Tableau 24 : Caractéristiques retenues pour la section 2 dans la nappe 94

Tableau 25 : Flux diffusifs en polluants organiques volatilisés depuis la nappe pour chacun des volumes cibles 95

Tableau 26 : Flux de polluant lessivé par les pluies dans la ZNS depuis le panache gazeux 96

Tableau 27 : Bilan de masse dans les 3 volumes cibles 97

Tableau 28 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs δ^{13}Cet δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz15 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (cf.Figure 45) (Blessing et al., 2012) 104

Tableau 29 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs δ1et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz15 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (cf. Figure 46) (Blessing et al., 2012) 105

Tableau 30 : Quantification de la biodégradation selon trois méthodes : régression linéaire, modèle analytique et analyses isotopiques 106

Tableau 31 : Ecarts entre les niveaux d'eau calculés et les niveaux d'eau observés sur site .. 115

Tableau 32 : Caractéristiques physico-chimiques des composés composites SF et SM 120

Tableau 33 : Masse initiale de chaque constituant 121

Tableau 34 : Etude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 2 128

Résume

Le projet ATTENA a développé un protocole technique de gestion par atténuation naturelle des sites contaminés par des polluants organiques dans le contexte réglementaire français. Ce protocole technique a été testé sur trois cas d'étude. Un de ces sites (site 2) est une ancienne cokerie présentant une contamination des eaux souterraines en hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (environ 15 mg/L au niveau de la source) et hydrocarbures pétroliers (supérieur à 10 mg/L en BTEX au niveau de la source). La mise en œuvre opérationnelle de la gestion par atténuation naturelle sur le site 2 est basée sur le protocole ATTENA selon l'approche suivante :

- Evaluation des données historique permettant d'établir le schéma conceptuel du site,

- Etude de faisabilité de la gestion du site par atténuation naturelle,

- Etape de quantification menée en parallèle du diagnostic du site, comprenant :
  - la quantification de la source (masses mises en jeu),
  - la quantification du panache (impacts),
  - la quantification des processus d'AN : des méthodes qualitatives basées sur un bilan des accepteurs / donneurs d'électrons ont d'abord été mises en œuvre. Ensuite la biodégradation a été quantifiée à l'aide de quatre méthodes pour mettre en évidence la diminution active de la masse de contaminant par dégradation bactériennes : utilisation d'un traceur réactif des polluants, mise en œuvre d'un bilan de masse, utilisation des analyses isotopiques, développement d'un modèle numérique. Les méthodes proposées, permettant de quantifier l'importance de la biodégradation dans les processus d'atténuation naturelle, sont itératives et le choix de la méthode peut être adapté aux données hydrogéochimiques acquises et aux enjeux présents sur le site étudié.

- Modélisation prédictive dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation,

- Mise en œuvre d'un plan de surveillance dans le cas où la gestion du site par atténuation naturelle est envisageable.

L'étude de vulnérabilité menée sur le site 2 a permis de mettre en évidence les voies de transfert de la pollution par volatilisation et par les eaux souterraines et la présence de cibles potentielles, en particulier au niveau du lotissement situé en bordure de site. Une étude sera à engager entre l'industriel et l'administration, afin de s'assurer que les panaches gazeux et dissous en BTEX et naphtalène sont compatibles avec les usages constatés à proximité du site 2.

Pour les besoins de l'étude la quantification de la biodégradation des composés organiques a cependant été réalisée. La biodégradation est responsable de l'abattement des concentrations en BTEX, à hauteur de 20 à 30 % pour le naphtalène, 20 % pour le benzène et de 30 % pour le toluène. Les conditions biogéochimiques actuelles présentent sur le site 2 sont favorables à la biodégradation du naphtalène et du toluène sous forme de composés dissous et permettent de limiter l'extension du panache pour ces polluants. Dans le cas du benzène, les conditions sont moins favorables et le panache ne se limite pas à l'extension du site.

Les investigations complémentaires menées sur la zone source résiduelle en HAP et BTEX dans les sols mettent en évidence une quantité importante de goudron dans les sols. Compte tenu de l'importante profondeur de l'aquifère (environ 70 m) et du cout important des investigations la quantification de la zone source est approximative. Cependant un modèle

prédictif ajusté sur les données hydrogéochimiques acquises montre que les objectifs de réhabilitations du site ne pourront pas être atteints dans des délais raisonnables par atténuation naturelle.

Par conséquent l'ensemble des observations obtenues à travers cette étude ne permettent de valider la faisabilité de gestion du site 2 par atténuation naturelle. Toutefois les données acquises au cours de cette étude restent utilisables quelle que soit l'option de gestion retenue.

Glossaire

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

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

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

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

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

Conductivité hydraulique : définie à partir de la perméabilité intrinsèque, la masse volumique et la viscosité dynamique de l'eau et l'accélération de la pesanteur selon : *ρgK/μ.*
Viscosité dynamique (μ) : due à la friction interne du fluide et indique la force exercée par le fluide en opposition à son déplacement.

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

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

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

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

Dispersion : changement de direction et de vitesse d'une particule. Ce changement est souvent lié aux mouvements de la nappe et à l'hétérogénéité de l'aquifère. La dispersion convective (transport de solutés par le mouvement d'un fluide en déplacement) est le phénomène principal intervenant dans le transfert des substances dissoutes. En réalité, le front de contaminants s'étale, du fait des processus de dispersion mécanique et de diffusion moléculaire.

DNAPL : phase non aqueuse dense : liquide non miscible dans l'eau et de densité supérieure à celle de l'eau. La DNAPL se trouve au mur de la nappe.

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

LECES : Bureau d'étude d'ingénierie environnementale.

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

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

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

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

Récalcitrant : qualité d'un composé dont la dégradation est lente ou difficile

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

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

Zone non saturée (ZNS) : Zone de sous-sol comprise entre la surface du sol et la surface d'une nappe libre à saturation non nulle en phase gaz

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

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

Abréviations

AN : Atténuation naturelle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ICPE (Installations Classées Pour l'Environnement) : Usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières ainsi que toute installation fixe exploitée ou détenue par une personne physique ou morale, publique ou privée, qui peuvent être sources de nuisances pour la santé, la sécurité, la salubrité du voisinage, ainsi que pour l'agriculture, l'environnement, la protection de la nature et la conservation du patrimoine ; elles sont formellement définies par une nomenclature qui détermine celles qui relèvent des procédures d'autorisation ou de déclaration selon la gravité des dangers qu'elles présentent (Loi n°76.663 du 19 juillet 1976, Décret n°77.1133 du 21 septembre 1977)

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

PREAMBULE

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

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

Rôle de chacun des partenaires du projet ATTENA

L'objectif du projet ATTENA est triple :

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

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

Constitution du Groupe Utilisateur du projet ATTENA

- Dans un second temps, il s'est agi de confronter ce protocole sur 3 sites, mis à disposition par les partenaires du projet, afin de tester ses possibilités d'application sur des cas réels et d'apporter des améliorations pratiques pour l'utilisation de l'atténuation naturelle dans la gestion des sites.

- Enfin, le projet ATTENA a visé à développer et/ou tester des outils de caractérisation dans l'objectif de faciliter la mise en évidence de l'efficacité de l'AN sur un site. Ces outils (géophysique, isotopie, analyse de gaz, capteurs passifs) étaient destinés à améliorer la caractérisation des zones sources et panache, où à faciliter l'identification des mécanismes contribuant à l'atténuation naturelle, en particulier des processus de biodégradation. Des modes opératoires de l'utilisation de ces outils ont été rédigés au cours du projet dans l'objectif de permettre aux professionnels une appropriation facilitée. Ces modes opératoires ont été examinés et validés au cours du projet par un comité scientifique constitué de spécialistes issus du monde Académique présentés ci-dessous

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

Comité Scientifique du projet ATTENA

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

1. Introduction et objectifs

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

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

Le site 2 est une ancienne cokerie, pollué de manière prédominante par la famille de polluants organiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Sur ce site l'atténuation naturelle peut être appliquée dans le contexte de gestion appelé CAS A dans le protocole ATTENA à savoir :

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

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

- Dans un premier temps, il s'agit de réaliser un bilan factuel de l'état du site étudié par le biais du schéma conceptuel. Les dispositions particulières à prendre en compte pour étudier les mécanismes d'atténuation naturelle prescrit dans le protocole doivent être mises en œuvre tout au long de l'établissement du schéma conceptuel. La quantification de la source et de l'impact de la source de dépollution sont des prérequis indispensables à l'ensemble des contextes de gestion.

- Dans un second temps, sur la base du schéma conceptuel, et en toute connaissance de cause, il s'agit de définir la possibilité de mettre en œuvre l'atténuation naturelle sur le site étudié. Dans le cas où la mesure de gestion par atténuation naturelle est envisageable alors un bilan-coût avantage devra être réalisé pour confronter cette mesure de gestion aux autres et un plan de surveillance appropriée des milieux devra être proposé.

2. Etude historique et documentaire

Le site 2 est une ancienne cokerie. Ce chapitre place le site dans son contexte et synthétise les données relatives au suivi hydrogéochimique de la nappe situé au droit du site.

2.1.1 Nature et historique de la source de pollution

2.1.1.1 Impact d'une cokerie ancienne sur l'environnement

L'élaboration du coke comporte différentes phases (Figure 1) :

- Préparation du charbon avant l'enfournement conduisant à la formation de poussières de charbon,
- Cokéfaction dans les fours et extinction du coke par humidification qui engendrent divers résidus solides,
- Traitement des sous-produits gazeux : les gaz sont refroidis par pulvérisation d'eau puis dégoudronnés. Les eaux de condensation chargées en goudrons, ammoniaque, phénols sont déviées dans des bassins de condensation,
- L'ammoniaque et les phénols contenus dans les gaz sont récupérés par barbotage dans l'acide sulfurique puis extraits.

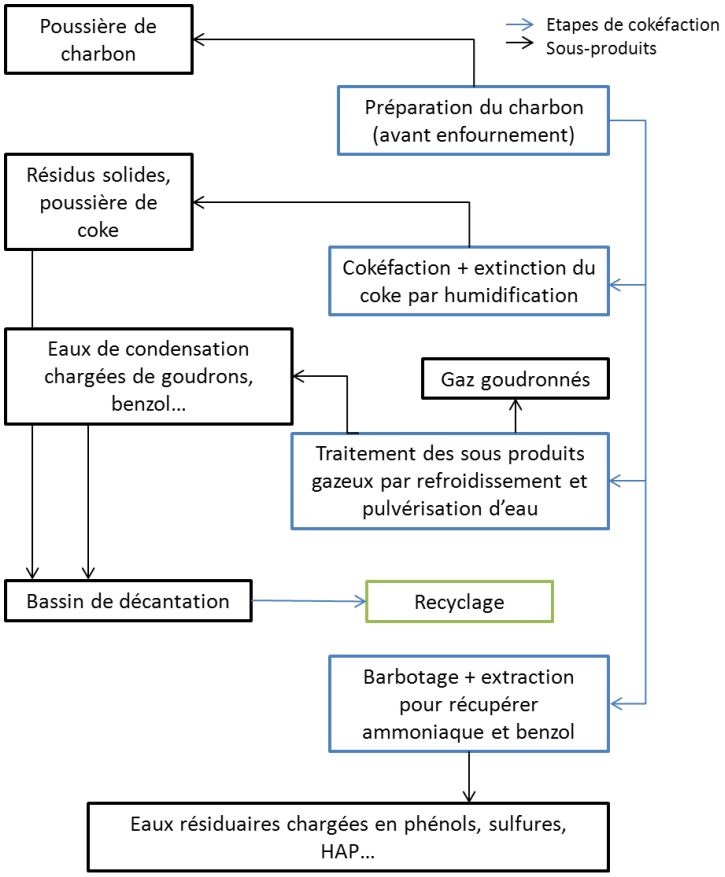


Figure 1 : Procédés de cokéfaction et récupération des sous-produits

Les sources de pollution de la nappe peuvent être issues de différentes étapes de l'activité de cokéfaction :

- Les eaux de ruissellement et d'extinction du coke se caractérisent par une pollution par des HAP, des phénols, de l'ammoniaque et sont fortement chargées en matières en suspensions ;
- Les eaux de condensation des gaz appelées eaux résiduaires sont riches en benzol, en phénols, en HAP et en ammoniaque ;
- Les eaux issues des processus de récupération des sous-produits (fabrication de sulfate d'ammonium, débenzolage) entraînent une pollution en phénols, sulfures, sulfocyanures et HAP ;
- Les infiltrations de produits pur, hydrocarbures près des cuves de décantation, goudrons au droit des mares de stockage (le dégoudronnage incomplet avait pour conséquence la formation de goudrons acides lors du barbotage à l'acide sulfurique).

Les concentrations approchées en plusieurs composées des eaux résiduaires du site 2 sont présentés dans le Tableau 1. Il s'agit en fait des valeurs provenant de l'étude des eaux résiduaires d'une autre cokerie, mais qui permettent d'apporter un ordre d'idée suffisant des concentrations observables (Nicol et al., 1998).

Eléments	Concentration (mg/L)
Phénols	2850
NH_3 libre	2250
NH_3 total	6900
CN^-	40
SCN^-	380
SO_4^{2-}	950
Cl^-	10850
CO_3^-	1320
NO_3^-	95
Na^+	25
Ca^+	15
Fer total	15

Tableau 1 : Composition constatée pour les eaux résiduaires d'une cokerie

2.1.1.2 Origine de la pollution et estimation des volumes

Les activités du site 2 créée en 1919, ont duré de 1921 à 1973. L'emprise industrielle comprenait deux secteurs d'activités : un puits d'extraction du charbon dont l'exploitation a été fermée en 1936, et une cokerie de raffinage du charbon, dont l'activité a fermé en 1973.

Durant les années d'exploitation, 130 000 tonnes de charbons ont été enfournés annuellement pour la production de 100 000 tonnes de coke, 4000 tonnes de goudrons bruts, 1100 tonnes de sulfate d'ammonium et 400 tonnes de benzol.

L'ANRED a estimé que la cokerie a produit durant son fonctionnement de 2000 à 20 000 tonnes de goudrons acides et a rejeté 300 000 m^3 d'eaux résiduaire polluées. La zone correspondante à l'épandage des goudrons bruts serait de 5 000 à 5 500 m^3 (Nicol et al., 1998).

Le rejet des eaux résiduaires polluées dans les mares aurait été de 15 m^3 par jour (300 000 m^3 sur la durée de fonctionnement de la cokerie). De plus, entre 1971 et 1973, les mares ont été

utilisées comme zones d'infiltration de toutes les eaux résiduaires générées par la cokerie, leur rejet dans le réseau communal ayant été interdit.

2.1.1.3 Maitrise des sources de pollution

A la suite d'un premier diagnostic de la pollution effectué par l'ANRED en 1989, une série d'actions a été entreprise pour la réhabilitation de la friche.

Un diagnostic initial a été effectué sur le site en 1992, débouchant sur une évaluation simplifiée des risques (ESR) réalisée en 1996. A la suite de cette ESR, le site a été classé 1 : site nécessitant des investigations approfondies et une évaluation détaillée des risques (EDR). Un diagnostic approfondi puis une EDR ont été réalisés par DAMES & MOORE en 2001.

L'ensemble de ces études sont à l'origine des différents travaux réalisés sur les sols permettant la maitrise des sources de pollution identifiées sur le site :

- Secteur ouest : (secteur caractérisé par une forte pollution, correspondant aux anciennes zones d'épandage des goudrons)

  - 1992 : Les mares à goudron affleurantes nord et sud ont été vidée de leurs goudron (Barbe, 1998).
  - 1998 : Excavation des terres imprégnées de goudron de la mare nord.
  - 2004 : Excavation des terres imprégnées de goudron de la mare sud.

- Secteur est : (secteur caractérisé autrefois par une pollution diffuse, correspondant à certaines installations de la cokerie (silos à charbon, batterie de fours…))

  - 1994/1995 : Traitement qui a débouché sur la mise en place d'un dispositif d'étanchéité sur une surface d'environ 7000 m^2. Ce dispositif appelé « confinement de 1995 » était composé d'un recouvrement étanche de surface (comprenant une couche d'argile, une géomembrane, une couche de schistes drainants et un recouvrement de terre végétale).
  - 1997 : Création d'une zone verte au sud-est de la friche, comprenant des équipements sportifs, un engazonnement de surface, un cheminement pour piétons.
  - 2003 : Excavation des terres polluées sous le « confinement de 1995 ».
  - 2003 : Confinement de toutes les terres polluées dans un confinement total crée au même endroit que le confinement de 1995.

En 2007, il est estimé que les sources de goudron ont été éliminées. Seuls quelques résidus épars, inexcavables car trop petits ou situé trop en profondeur, demeureraient et constitueraient une source résiduelle de pollution.

2.1.2 Données relatives au panache de pollution

En ce qui concerne la qualité de la nappe, une première étude a été menée par le BRGM en 1989. Celle-ci n'a pu caractériser l'étendue de la pollution par manque de points d'eau accessibles. En juillet 1990, la contamination de la nappe en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et en ammonium a été mise en évidence au niveau d'un forage agricole F1 situé au Nord-Est du site.

L'ensemble des piézomètres ayant servi à la caractérisation du panache sont présentés Figure 2 et Figure 3. Les caractéristiques de chaque ouvrage sont détaillées au paragraphe 1.1.4.

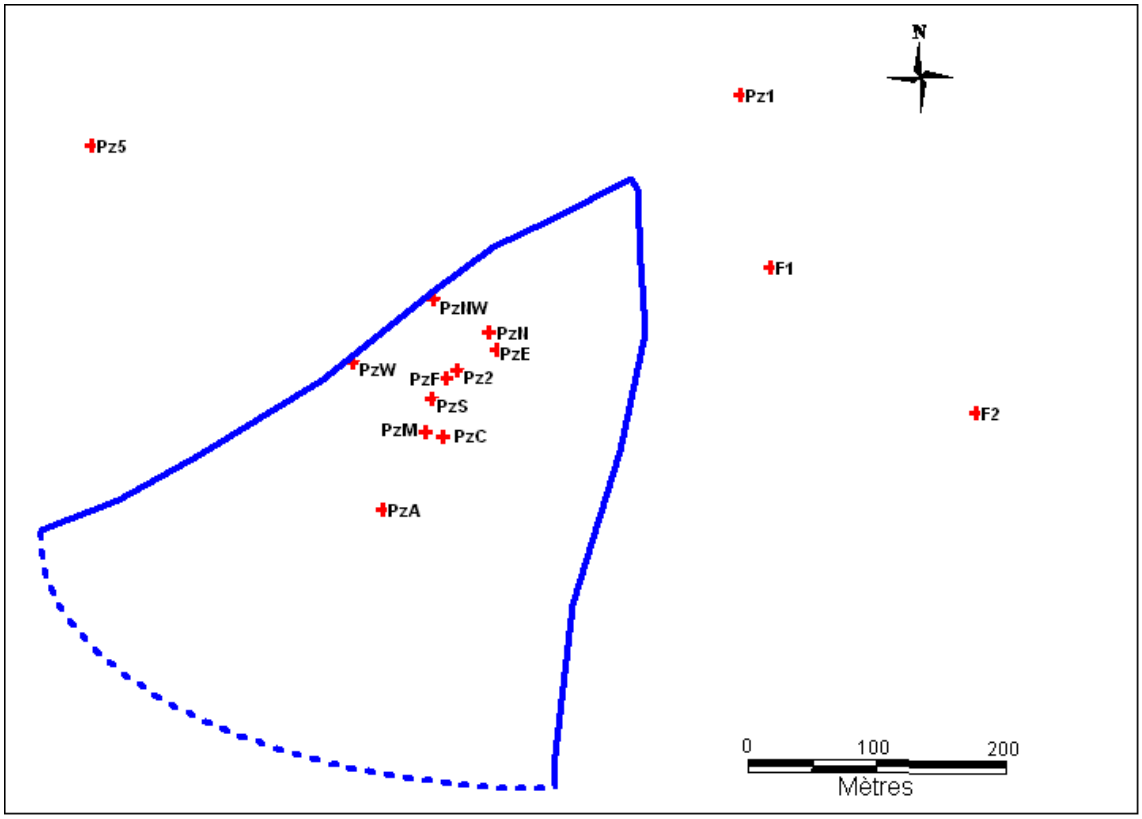


Figure 2 : Site d'étude (en bleu) et piézomètres du site ayant servi à la caractérisation du panache

Figure 3 : Site d'étude (en bleu) et piézomètres hors site ayant servi à la caractérisation du panache

Le suivi ICPE pour la remise en état de la friche a débuté en 1990 par la mise en place d'un réseau piézométrique, qui a évolué de 1990 à 2000 suivant le besoin des études menées. Un arrêté préfectoral en date du 27 février 1992 définit les modalités de surveillance de la nappe qui peuvent être résumées ainsi :

- Réseau de points d'observation : un en amont hydraulique, deux en aval,
- Fréquence : tous les 6 mois,
- Analyse : pH, HAP, BTX, phénols, ammonium, Zn.

A la demande de la DRIRE et de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, cette surveillance est devenue trimestrielle à partir de 1995 et la liste des paramètres à mesurer a été élargie.

Un nouvel arrêté préfectoral, pris le 4 janvier 1996, confirmait les nouvelles conditions de surveillance de la nappe et demandait qu'un rapport de synthèse expose un bilan de l'évolution de la qualité des eaux et un examen de la pertinence des conditions d'exercice de cette surveillance : localisation, fréquence et nature des analyses. Les modalités de contrôle sont les suivantes :

- Fréquence trimestrielle,
- 4 points d'observation : 1 sur site (PzF), 1 en aval immédiat (Pz1), 1 en aval lointain (Pz4), 1 en amont (F3),
- Polluants organiques mesurés : HAP 6 et HAP 16, BTEX, phénols,
- Polluants inorganiques mesurés : ammonium, sulfates, cyanures, arsenic, plomb, nickel, cadmium, mercure.

Des campagnes de surveillance dite « élargie » de la nappe de la craie ont été effectuées en 1995, 1996, 1998, 2000 et 2002. Ces campagnes sont basées sur un réseau de surveillance plus étendu (sauf en 1995), constitué de piézomètres situés sur le site et aux alentours.

En 1993, une expertise hydrogéologique menée par P. Celet, hydrogéologue agrée, a confirmé la contamination de la zone non saturée et de la zone saturée jusqu'à une profondeur de 50 m (Celet, 1990).

Les analyses disponibles depuis la mise en place du suivi de la nappe ont permis de faire plusieurs constats. Sur le site, dans le secteur des anciennes mares à goudrons et aux alentours immédiats, ont été observées de très fortes teneurs des substances et éléments caractéristiques des activités cokières :

- Ammonium, sulfates, chlorure, potassium, cyanures, bore,
- Phénols, hydrocarbures totaux, HAP, BTEX.

Les teneurs peuvent varier d'une campagne à l'autre, c'est le cas en particulier pour les HAP et dans une bien moindre mesure pour les phénols et l'ammonium. Pour les HAP, les teneurs varient essentiellement en fonction des conditions de prélèvements et plus précisément du débit et de la position de la pompe, selon que cette dernière est en fond d'ouvrage ou non. Aussi, dans les prélèvements effectués peu après le forage des piézomètres, les teneurs étaient plus fortes. Rappelons que les ouvrages forés à l'air lift provoquent une très forte agitation et une très forte sollicitation de la nappe, y compris à la base de l'aquifère, avec comme conséquence d'attirer et de mettre en circulation les HAP situés en fond de nappe.

De manière plus générale, il n'apparait pas d'évolution significative du panache depuis le début du suivi de la nappe, le panache est stabilisé. Aucune évolution de la détérioration de la nappe n'est constatée tant sur le site qu'à l'aval immédiat ou lointain, avec le réseau de piézomètres disponible.

Les éléments les plus solubles (chlorure, sulfates, ammonium, potassium, bore) sont observés à l'aval du site. Ils se sont propagés avec l'écoulement de la nappe. La propagation de la pollution avec détérioration de la qualité de la nappe a été observée en direction du nord-est depuis 1990, date des premières analyses, par suite des pompages agricoles sur F2 ; ces pompages ont progressivement attiré la pollution jusqu'à l'ouvrage, en particulier les HAP à des teneurs très élevées et pas adaptée aux usages du puits agricole (abreuvages et arrosages). Une régression de la pollution aux hydrocarbures à l'est du site a été observée à la suite de l'arrêt des pompages en septembre-octobre 1996.

Les résultats des campagnes de surveillance dite « élargie » mettent en évidence une zonation chimique entre les piézomètres du site et ceux situés à l'extérieur du site.

- **Chlorures et sulfates**

Les teneurs en chlorure et en sulfate, présentées Figure 4 et Figure 5, sont très fluctuantes sur le site et beaucoup plus stable à l'extérieur. Le piézomètre PzW, situé sur le site, situé latéralement aux mares à goudrons, présente les teneurs les plus faibles sur le site, mais elles restent en général supérieures à celles des piézomètres extérieurs. Les teneurs les plus fortes sont enregistrées sur les piézomètres PzS et PzF pour les chlorures. Les piézomètres situés hors site dans le sens d'écoulement vers le nord et le nord-ouest, Pz1, Pz8, Pz6, Pz5 et Pz10 indiquent des teneurs en chlorures anormalement élevées (fond géochimique à 20 mg/L) mais elles demeurent pratiquement constantes depuis 1998.

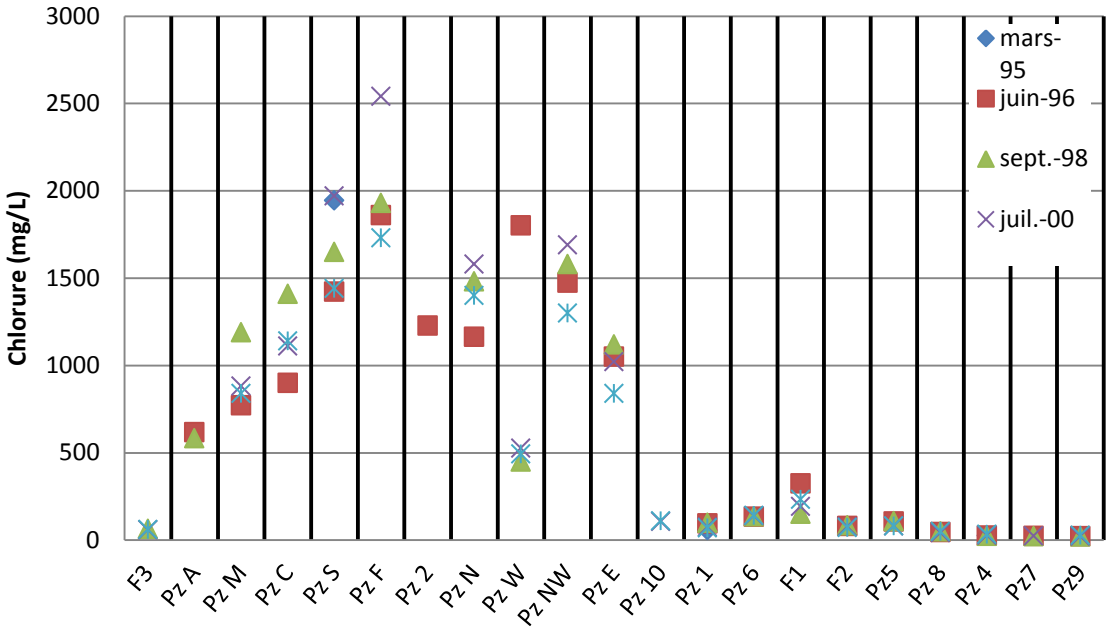


Figure 4 : Concentrations en chlorure relevées lors des campagnes élargies de surveillance

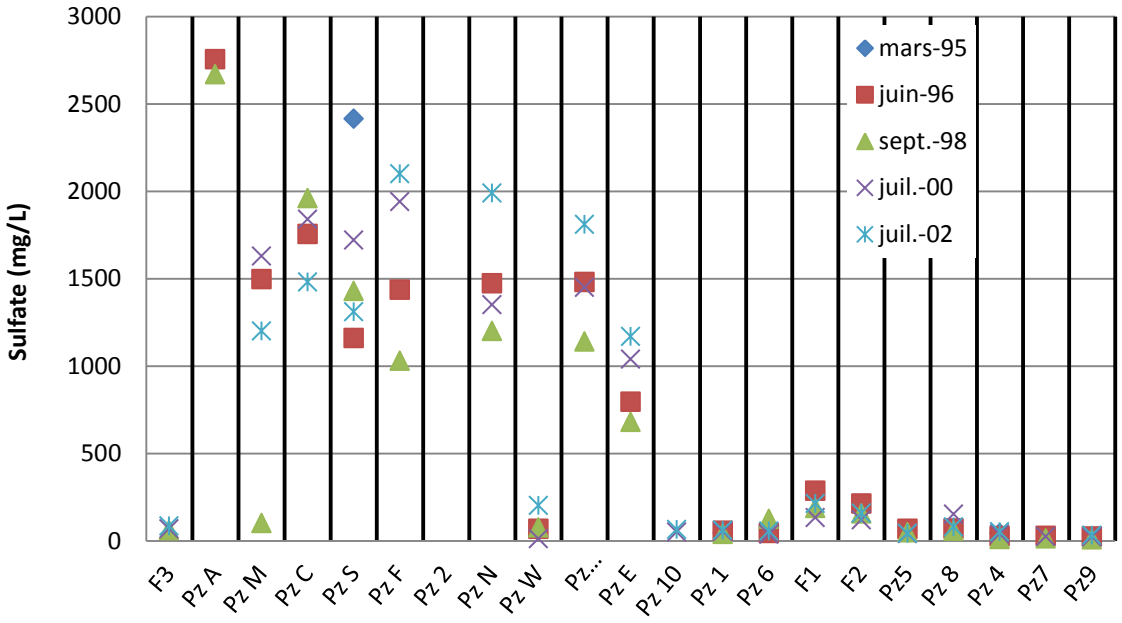


Figure 5 : Concentrations en sulfate relevées lors des campagnes élargies de surveillance

- **Ammonium et indice Phénols**

Pour ces deux paramètres, les teneurs, présentées Figure 6 et Figure 7, sont négligeables sur l'ensemble des piézomètres extérieurs au site, excepté les teneurs en ammonium observées

dans le forage F1, ces teneurs sont liés au pompage sur le puits agricole qui a attiré la pollution. Les teneurs en ammonium sur ce forage diminuent néanmoins de 1998 à 2002 suite à l'arrêt du pompage agricole, fin 1996. Sur le site, les teneurs sont très variables et on ne note pas d'évolution particulière. On note cependant que l'indice phénols est négligeable sur le site, pour les piézomètres PzF et PzW.

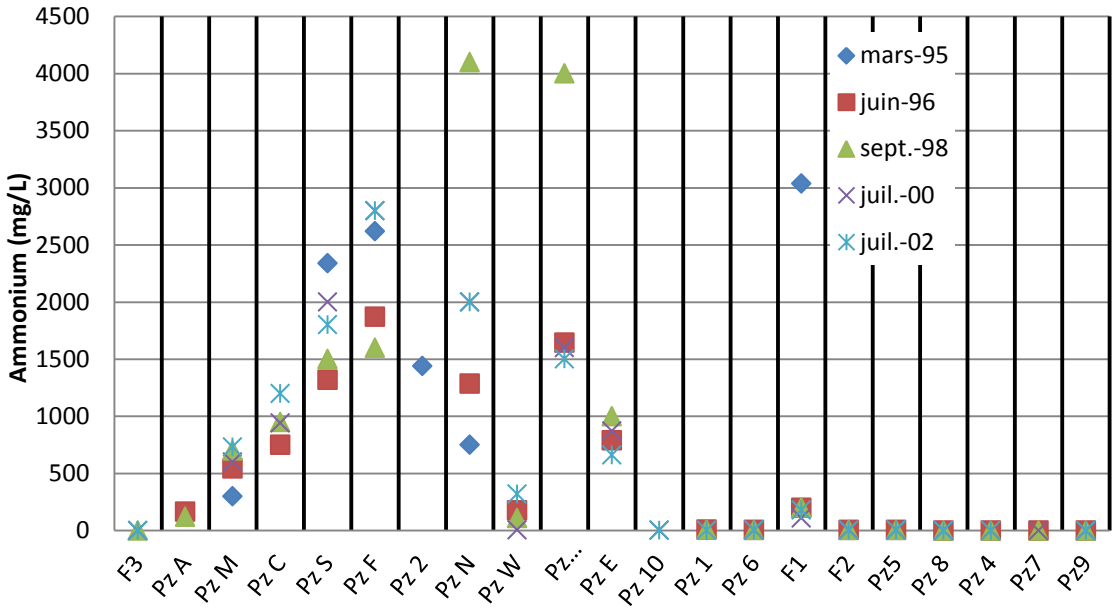


Figure 6 : Concentrations en ammonium relevées lors des campagnes élargies de surveillance

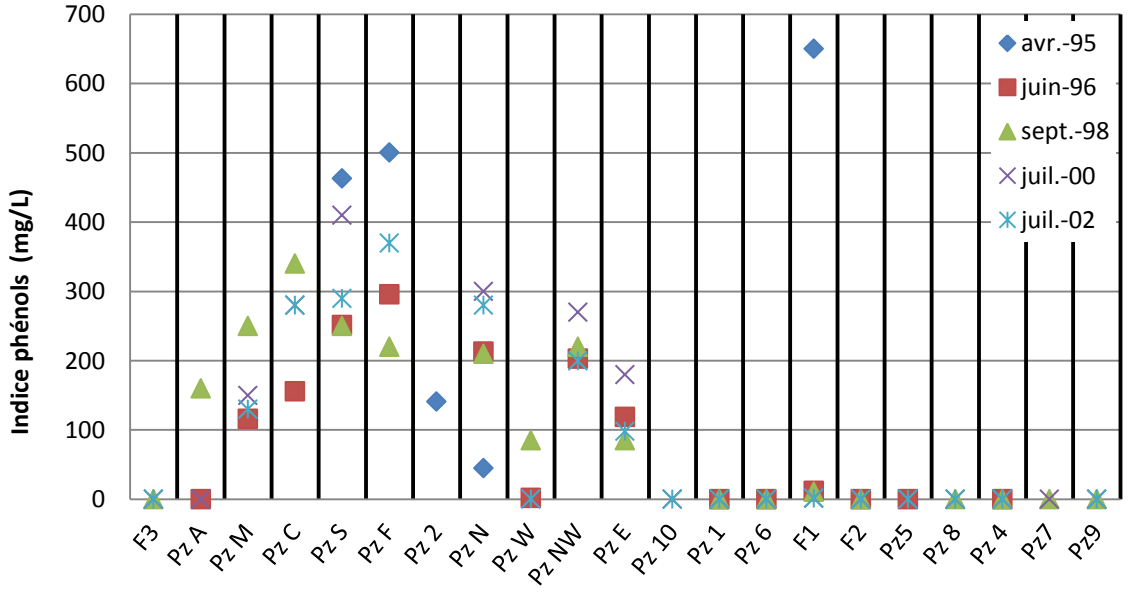


Figure 7 : Concentrations en phénols relevées lors des campagnes élargies de surveillance

- **BTEX**

Les concentrations en BTEX n'ont pas été analysées lors des campagnes élargies de surveillance. Seul en mars 1996, ces composés ont été analysés sur l'ensemble des ouvrages disponible. Les autres données sont issues des campagnes de surveillance trimestrielle effectuée à des périodes proches des campagnes élargies.

Les teneurs en BTEX, présentées Figure 8, sont négligeables sur l'ensemble des piézomètres extérieurs au site, excepté au niveau du forage F1. Les teneurs en BTEX observées sur le forage F1 sont liés au pompage sur le puits agricole F2 qui a attiré le panache de pollution à l'est du site.

Sur le site de fortes teneurs en BTEX sont enregistrées au niveau des piézomètres situés à proximité des anciennes mares à goudron. Ensuite le panache de pollution semble se diriger en direction des piézomètres PzF puis PzN, soit vers le nord-est.

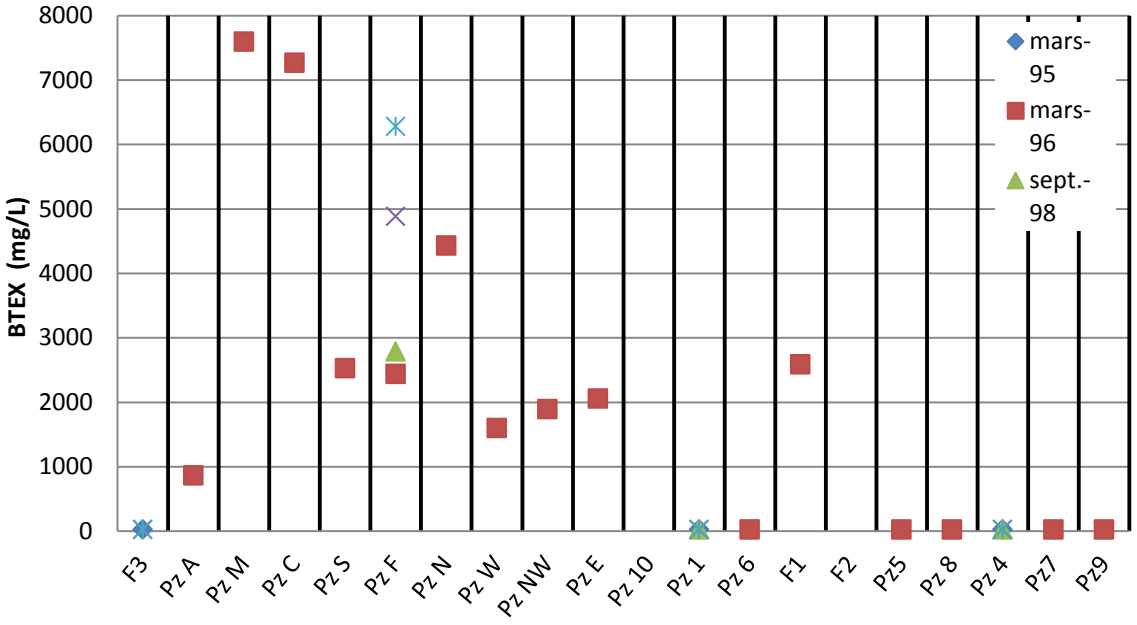


Figure 8 : Concentrations en BTEX relevées lors des campagnes de surveillance de mars 1995, mars 1996, septembre 1998, juin 2000 et juin 2002

- **HAP 6 et HAP 16**

Les teneurs en HAP 6, présentés Figure 10, sont négligeables pour l'ensemble des piézomètres extérieurs au site. Sur le site, elles sont également relativement faibles, excepté pour PzS, PzW et PzC où elles sont très variables, et non négligeables. Les teneurs pour PzM sont également non négligeables mais varie peu.

En revanche, en ce qui concerne les HAP 16, les teneurs, présentée Figure 9, sont négligeables pour l'ensemble des piézomètres extérieurs au site excepté pour le forage F1 (due au pompage agricole en F2). Pour ce dernier, les teneurs sont en augmentation entre 1998 et 2002 et atteignent environ 1200 µg/L.

On constate une augmentation généralisée des HAP 16 sur le site entre 1998 et 2002. Cette augmentation est de grande ampleur, on observe trois pics majeurs pour PzC, PzM et PzS, avec respectivement des teneurs de 12000, 6800 et 3800 µg/L.

L'excavation des goudrons de la mare nord en 1998, a pu modifier les conditions géochimiques du milieu. Cela peut expliquer l'augmentation spectaculaire des teneurs en HAP 16 entre 1998 et 2002. Aussi, les fluctuations hydrologiques de la nappe de la craie très importantes en février 1999, mars 2001 et 2002 ont pu avoir pour conséquence la remobilisation de la pollution entrainant l'augmentation des concentrations.

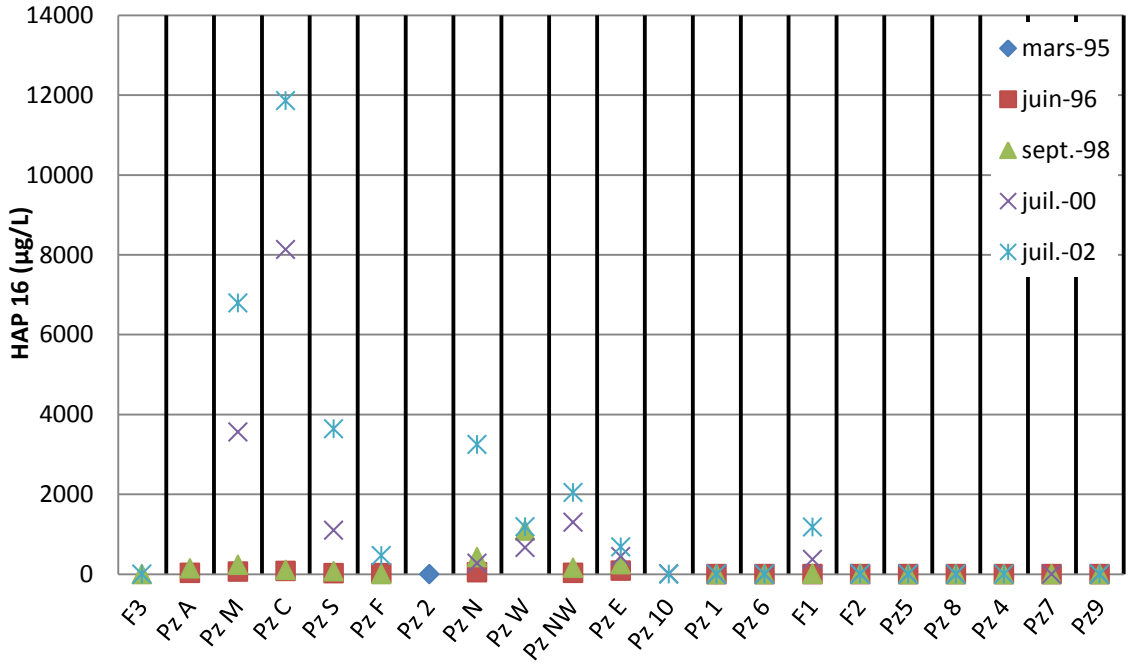


Figure 9 : Concentrations en HAP 16 relevées lors des campagnes élargies de surveillance

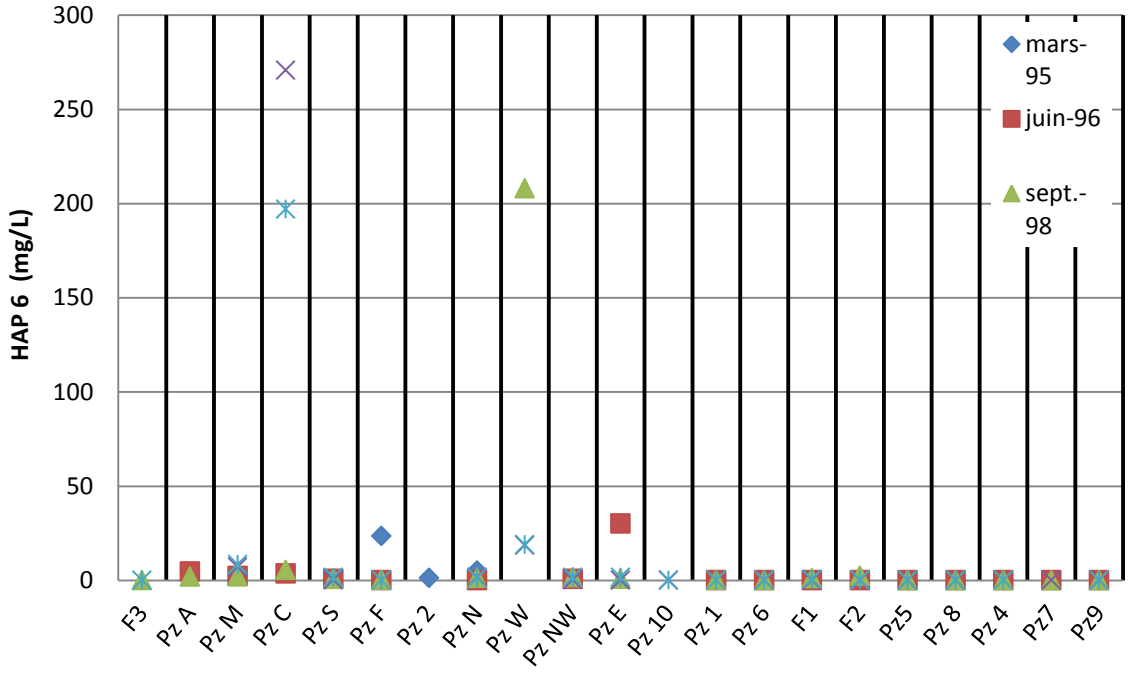


Figure 10 : Concentrations en HAP 6 relevées lors des campagnes élargies de surveillance

En conclusion, il apparait que le panache de pollution se dirige vers le nord-est et l'est du site en direction des piézomètres PzN et F1. Les fortes teneurs enregistrés sur le puits F1 situé à l'extérieur du site sont liées au pompage agricole F2. Ce dernier a attiré la pollution hors du site, cependant les teneurs enregistrées en HAP sur le puits F1 tendent à diminuer.

2.1.3 Contexte

2.1.3.1 Contexte géographique

Le secteur d'étude appartient au bassin houiller franco-belge. Topographiquement, le site se trouve en bordure nord du plateau du site 2 qui sépare la vallée de la rivière X au nord de celle de la rivière Y au sud. Les altitudes du plateau comprises entre 50 et 60 m NGF varient peu.

2.1.3.2 Contexte géologique

L'ancienne cokerie est implantée sur une faible épaisseur de limons quaternaire sous laquelle on trouve des formations tertiaires et secondaire. Les sables, grès, argiles et limons quaternaires ne représentent qu'une épaisseur de 4 à 6 m sur le secteur de l'ancienne cokerie. Le tertiaire est représenté par les sables et grès d'Ostricourt et les argiles de Louvil. Le secondaire est représenté par les craies et marnes du Crétacé supérieur, avec, du haut vers le bas :

- la craie blanche du Sénonien,
- la craie du Turonien supérieur, grise, parfois glauconieuse,
- les marnes du Turonien moyen, avec des alternances de bancs crayeux et de marnes tendres, blanc bleuâtre ou blanc crème,
- les marnes du Turonien inférieur, verdâtres et plastiques, à rares bancs crayeux,
- la craie marneuse du Cénomanien, représentée par des marnes blanches à intercalations de bancs crayeux.

An nord du site, l'ensemble des couches crétacées et tertiaires est affecté par une structure périclinale (cuvette) appelée « Bassin d'Orchies », du nom de la localité la plus centrale de cette entité. La conséquence de cette structure est un léger pendage vers le nord des couches crayeuses sises autour et à l'aval du site.

2.1.3.3 Contexte hydrogéologique

- **Caractéristiques géologiques de l'aquifère**

La nappe de la Craie constitue la ressource principale en eaux souterraines de la région. L'aquifère est constitué des craies blanches et grises du Sénonien et Turonien supérieur. Le substratum imperméable est constitué par les marnes du Turonien moyen.

La nappe de la craie se développe dans l'aquifère crayeux, entre 5 à 6 m par rapport au niveau du sol (à l'échelle du réservoir) et jusqu'à 60 m de profondeur environ. A l'aplomb du site, la nappe est profonde de 20 m en hautes eaux et 35 m en basses eaux. Son épaisseur varie donc de 25 à 40 m. La zone non saturée est ainsi formée par les 5 à 6 m de limons, sables et argiles, ainsi que de 15 à 20 m de craie, suivant le niveau de la nappe. En aval du site, l'épaisseur de la zone non saturée décroit pour atteindre 12 à 16 m en Pz4.

Théoriquement, le mur du réservoir crayeux est constitué par les marnes et craies marneuses et argileuses du Turonien moyen ("Dièves bleues") et inférieur ("Dièves vertes") dont le coefficient de perméabilité ne dépasse guère 10^{-9} m/s. Son épaisseur totale est de l'ordre d'une soixantaine de mètres. Contrairement à l'idée habituellement énoncée, le mur effectif de la partie productive du réservoir crayeux, en régime libre de la nappe, ne correspond, en fait, que rarement au toit des marnes du Turonien moyen proprement dit. Il est plutôt défini par la zone où les fissures et les joints de stratification de la roche se ferment en profondeur, induisant ainsi une diminution très sensible de sa perméabilité, tant verticale qu'horizontale.

- **Paramètres hydrauliques et productivité de l'aquifère**

Le sens d'écoulement général de la nappe est orienté sud-ouest nord-est et localement, l'orientation devient sud nord. Le gradient hydraulique moyen est de l'ordre de $3‰$. Au niveau du site, un dôme piézométrique a été observé en hautes eaux et en basses eaux. Cela se traduit par un gradient hydraulique plus élevé, de l'ordre de $9‰$. La présence de ce dôme est expliquée par une alimentation verticale, en eaux météorique, préférentielle au niveau du terril ainsi que par l'hétérogénéité probable de l'aquifère. Il est à noter que l'extension du dôme est moins marquée en période de basses eaux.

La craie elle-même est en soi peu perméable (10^{-8} à 10^{-9} m/s). Elle ne devient aquifère que lorsqu'elle présente un degré de fissuration minimal permettant un écoulement gravitaire de l'eau. Cette fissuration est liée aux diaclases de la roche et aux joints de fissuration plus ou moins ouverts. On observe donc une variabilité spatiale importante de la perméabilité, et donc une anisotropie du réservoir crayeux, tant horizontale que verticale. Le régime hydraulique de la nappe est principalement libre jusqu'aux abords du recouvrement tertiaire du bassin d'Orchies, au nord, où il devient captif sous l'argile de Louvil.

Liée à la fois à la perméabilité de l'aquifère et à l'épaisseur de sa zone saturée, la transmissivité est un paramètre qui peut être plus variable que le coefficient de perméabilité mais, d'une façon générale, on retrouve le même type de distribution des valeurs que pour la perméabilité.

Des pompages d'essai ont été réalisés dans les piézomètres de la zone d'étude. Les résultats des essais sont présentés dans le Tableau 2.

Ouvrages	Date essais	T (m^2/s)	S	Epaisseur nappe (m)	K (m/s)
F1	18.01.94	1.10^{-4}	(10^{-3})	40 ?	$2.5.10^{-6}$
Pz1	18.01.94	1.10^{-5}	(10^{-3})	>38	$<2.6.10^{-7}$
F2	20.01.94	$1.1.10^{-3}$	(10^{-3})	40 ?	$2.7.10^{-5}$
Pz2	26.01.94	4.10^{-5}	(10^{-3})	>23	$<1.7.10^{-6}$
Pz4	27.01.94	$1.8.10^{-2}$	(10^{-3})	>24	$<7.5.10^{-4}$
PzF	05.04.95	$2.5.10^{-4}$	5.10^{-4}	52.5	$4.5.10^{-6}$
PzC	12.07.95	$1.7.10^{-3}$	(10^{-3})	20	$8.5.10^{-6}$
PzM	11.7.95	$9.2.10^{-4}$	(10^{-3})	30	$3.1.10^{-5}$
Pz1 (acidifié)	16.01.96	$8.3.10^{-5}$	(10^{-3})	>38	$2.2.10^{-6}$
PzA	19.03.96	$2.7.10^{-4}$	(10^{-3})	30	9.10^{-6}
PzN	20.03.96	9.10^{-4}	(10^{-3})	30	3.10^{-5}
PzNW	27.03.96	1.10^{-4}	(10^{-3})	38	$2.6.10^{-6}$
PzS	25.03.96	1.10^{-3}	(10^{-3})	45	$2.2.10^{-5}$
Pz5	22.03.96	$2.2.10^{-4}$	?	26	$8.5.10^{-6}$
Pz6	19.03.96	$6.8.10^{-5}$	(10^{-3})	28	$2.4.10^{-6}$
Pz7	19.03.96	$3.7.10^{-3}$	(10^{-3})	41	9.10^{-5}
Pz8	20.03.96	$4.6.10^{-3}$	(10^{-3})	47	1.10^{-4}
Pz9	28.03.96	$1.2.10^{-2}$	(10^{-2})	34	$3.5.10^{-4}$
PzE	27.03.96	3.10^{-5}	(10^{-3})	37	8.10^{-7}
PzW	27.03.96	1.10^{-5}	(10^{-3})	38	$2.6.10^{-7}$

Tableau 2 : Caractéristiques hydrodynamiques de la nappe calculées à partir des pompages d'essai (Lemaitre et al., 1996)

Le Tableau 2 montre de faibles perméabilités à l'aplomb du site (entre $3{,}1.10^{-5}$ et $2{,}6.10^{-7}$m/s) et des perméabilités plus élevée hors site (entre $7{,}5.10^{-4}$ et $2{,}2.10^{-6}$). Il s'agirait d'une singularité, qui couplé à des infiltrations préférentielles au niveau du terril ont pour conséquence la présence d'un dôme piézométrique important au niveau du site 2 (cf. Figure 11).

Il faut de plus noter que l'aquifère crayeux présente une perméabilité essentiellement de fissures au voisinage du site. Le rapport LECES RC/L 4312 (Graillat et al, 1999) rapporte en effet que lors du forage des piézomètres à l'air lift, de fortes venues d'eau ont été observées dans des niveaux fissurés, identifiés grâce à des remontées de cuttings caractéristiques. Ces niveaux, d'épaisseurs décimétriques à l'intérieur du site et métriques à l'extérieur, ont été rencontrés le plus souvent à la base de l'aquifère.

Les valeurs connues du coefficient d'emmagasinement S dans la zone d'étude, sont encore moins nombreuses que celles des transmissivités T et perméabilités K. Une mesure obtenue sur le plateau à Aniche, à près de 4 km à l'est du site, donne 0,005 (5.10^{-3}). Les pompages d'essai réalisés au droit du site ont donné une ou deux valeurs similaires, comme par exemple 0,0018 ($1{,}8.10^{-3}$) au forage PZ2 ou $3{,}4.10^{-2}$ au PZ1, mais également plusieurs autres sensiblement supérieures, comme 0,18 ($1{,}8.10^{-1}$) au forage F1 et 0,55 ($5{,}5.10^{-1}$) au F2. Or, autant les valeurs situées entre 10-3 et 10-2 sont tout à fait plausibles dans un contexte de plateau, pour la nappe libre de la craie, autant celles qui dépassent 10^{-1} paraissent trop élevées et introduisent une forte hétérogénéité, aberrante dans ce secteur. N'ayant pas de raison de douter de la validité des valeurs calculées au cours des pompages d'essai, on peut avancer une explication pour les valeurs anormalement fortes de S observées aux forages F1 et F2 : ces deux ouvrages ont probablement fait l'objet d'un développement intense par plusieurs acidifications successives lors de leur exécution ; de telles opérations ont dû augmenter

sensiblement la porosité efficace de l'aquifère autour de ces forages, sur un rayon non négligeable.

Le CNRSSP a mesuré les porosités de chaque milieu par diagraphie sur un sondage effectué à proximité des mares à goudron. Ces mesures donnent des porosités de 42% pour les silts argileux, 12% pour les 7 premiers mètres de la formation crayeuse (craie fracturée) et 5% pour le reste de la formation crayeuse jusqu'au substratum marneux (CNRSSP, 1999).

La porosité totale de la craie déterminée par saturation de bloc de craie sous vide est de l'ordre de 41% (Jayr, 2001). Selon Tillié, 1980, la porosité efficace dans le secteur est de 2%.

- **Dynamique de la nappe**

Le réservoir crayeux est principalement alimenté par la part des eaux efficaces qui s'infiltre dans les zones d'affleurement ou de recouvrement perméable ou semi-perméable, là où la nappe est libre. Lorsque les terrains de couverture sont très peu épais ou relativement perméables, comme les limons et les alluvions, on considère que 95% au moins de la pluie efficace s'infiltre (Nicol et al., 1998).

La configuration piézométrique du site réalisée en courbes hydroisohypses de basses eaux de l'automne 2006 est présentée Figure 11.

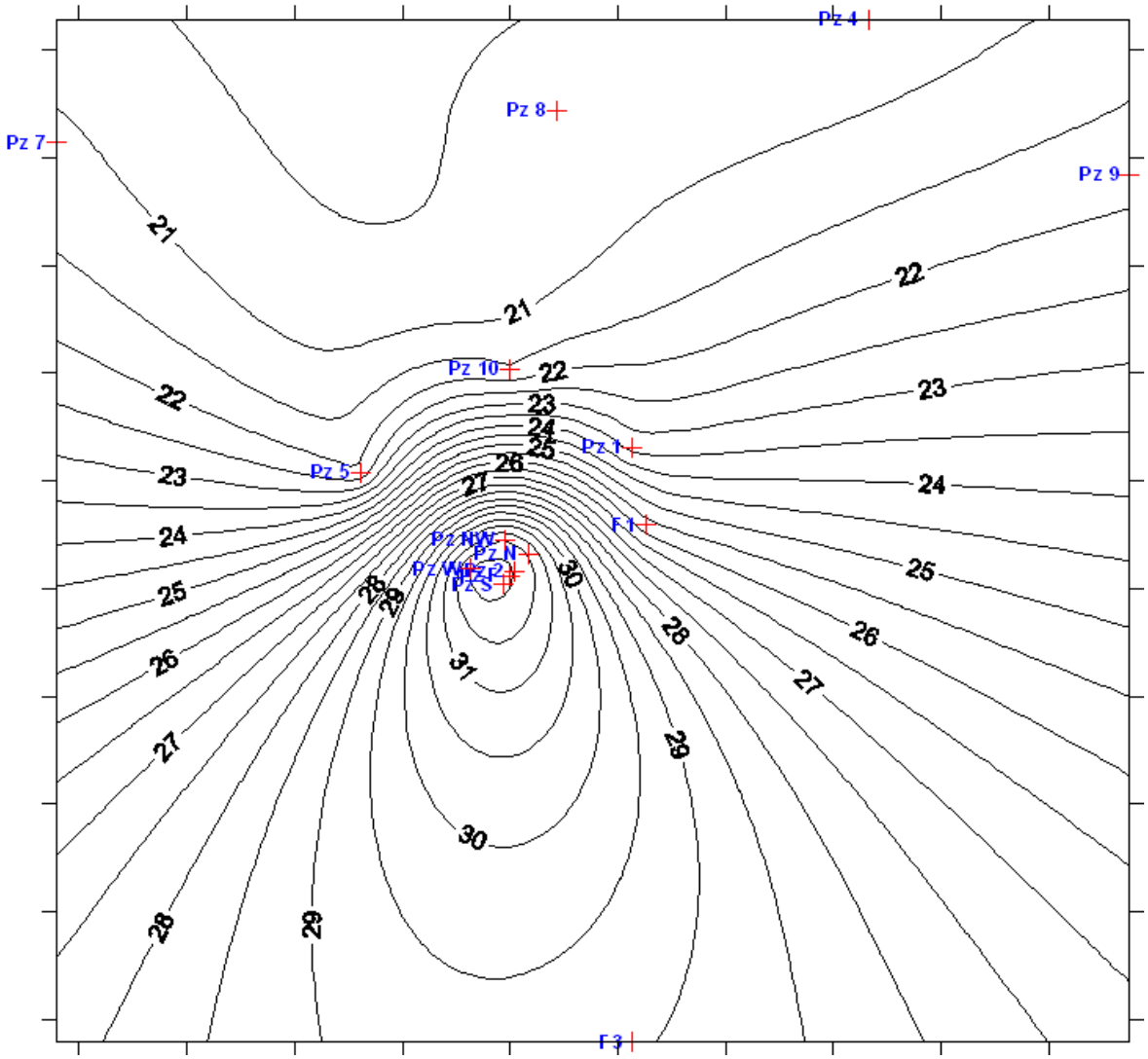


Figure 11 : Piézométrie à l'automne 2006 - basses eaux (en m NGF)

Les fluctuations du niveau de la nappe depuis 1995 sur un piézomètre du site PzF et un piézomètre hors site Pz4, sont illustrées par les courbes de la Figure 12.

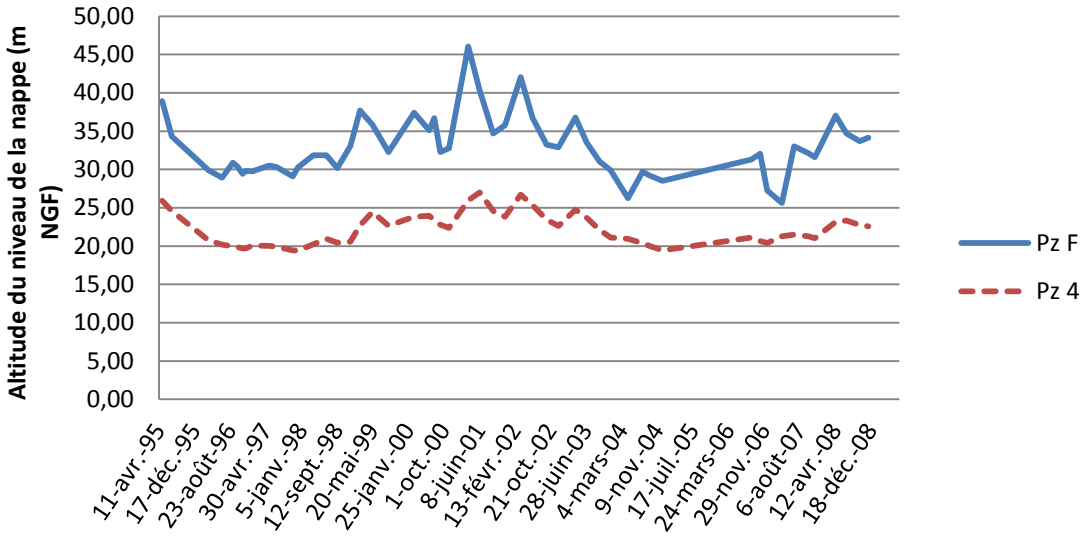


Figure 12 : Fluctuation du niveau de la nappe sur PzF et Pz4 (en m NGF)

Les deux graphes montrent une différence d'amplitude de fluctuation entre PzF situé sur le site et Pz4 situé à l'extérieur du site.

2.1.3.4 Hydrochimie et qualité de la nappe

Le faciès hydrochimique naturel de la nappe de la craie libre est bicarbonaté-calcique et magnésien, avec un pH neutre, une minéralisation moyenne entre 400 et 500 mg/L et une dureté de l'ordre de 30°F.

En ce qui concerne les nitrates, l'existence de conditions naturelles réductrices aux abords du recouvrement captif par les argiles tertiaires (à environ 2,5 km au nord du site), permet d'en diminuer très sensiblement les teneurs (0,5 mg/L).

Les autres caractéristiques peuvent être résumées par le Tableau 3 :

Caractéristiques	Valeurs moyennes
Température in situ	10 à 12 C°
pH	7 à 7,5
Résistivité	1500-3000 ohm/cm
Dureté	20-40 degré français
Nitrates	<10 mg/L
Chlorure	<30 mg/L
Sulfates	<30 mg/l

Tableau 3 : Caractéristiques chimiques des eaux de la nappe de la craie au niveau du Bassin Artois-Picardie

En ce qui concerne les micropolluants minéraux ou organiques, les résultats disponibles sont malheureusement relativement disparates et ne permettent pas de se prononcer quant à une éventuelle dégradation significative de la nappe. Cependant, il faut signaler la présence

confirmée de nickel dans l'eau de plusieurs forages du champ captant à des teneurs avoisinant la norme en vigueur de 50 µg/L. Cette situation dure déjà depuis plusieurs années et tendrait, semble-t-il, à s'amplifier.

D'après des études récentes, l'origine de cette « contamination » serait en grande partie naturelle, liée à la présence d'argiles dans la couverture tertiaire. Aucune origine anthropique n'a pu être déterminée jusqu'à présent.

2.1.3.5 Contexte hydrographique

Le site 2 est situé entre les vallées de la rivière X, à 5,4 km au nord, et de la rivière Y, à 8,8 km au sud. Le tracé des deux rivières (voies navigables) est présenté sur la Figure 13, à ce niveau la rivière X est canalisée. Un ruisseau (ruisseau Z) affluent de la rivière X (réseau hydrographique primaire) est situé à environ 2,3 km au nord-est du site. Des réseaux hydrographiques secondaires, affluent de la rivière X, sont situés entre 1,6 et 3 km au nord, nord-ouest du site.

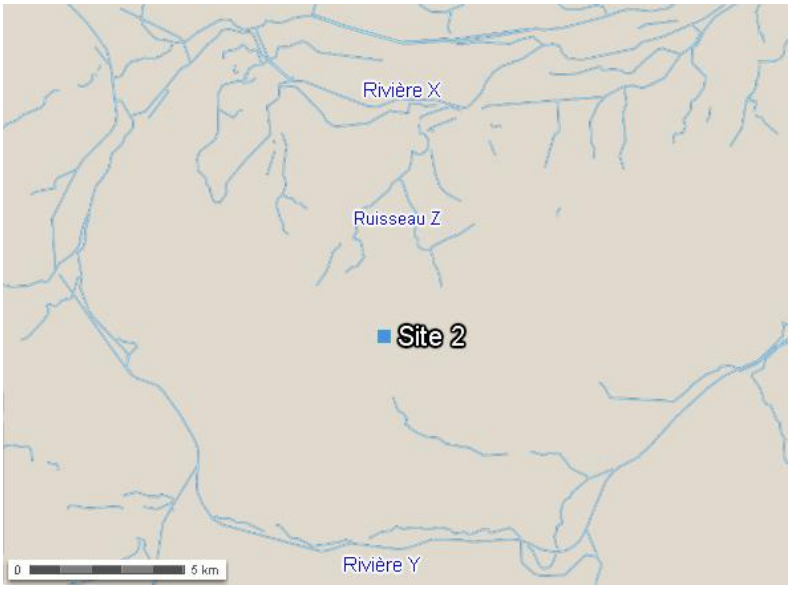


Figure 13 : Tracé de la rivière X et de la rivière Y au niveau du site d'étude

En régime non influencé, ce sont généralement les cours d'eau qui drainent la nappe libre ou semi-captive de la craie, au moins dans la partie médiane et inférieure de leur bassin versant. Il en va de même dans les zones de marais ou les zones humides qui reçoivent ainsi une alimentation permanente par drainance ascendante. Ceci doit être le cas dans la partie nord du domaine d'étude, au début de la plaine de la rivière X. Cependant, il n'est pas improbable que la création des premiers forages du champ captant de Pecquencourt et l'apparition de leurs cônes d'influence respectifs aient induit une drainance descendante dans ce même secteur. Malheureusement, aucune donnée n'existe sur les débits naturels des fossés qui drainent cette zone vers la rivière X canalisée.

2.1.4 Niveau d'équipement du site

Les études de la qualité des eaux entreprises dans le cadre du suivi ICPE du site 2 ont nécessité l'installation de piézomètres (cf. Figure 2 et Figure 3).

Plusieurs campagnes de forage de piézomètres ont été entreprises sur le site. La première s'est déroulée en 1990 avec l'installation du premier ouvrage Pz1 à l'aval immédiat du site, la deuxième en 1991 pour le Pz2 sur le site, à proximité des mares à goudrons. Ces deux ouvrages ont permis d'établir un premier constat d'impact des activités anciennes sur les eaux souterraines.

En 1994, un piézomètre Pz4 est installé à la demande de l'administration entre le site de l'ancienne cokerie et le captage AEP de la ville d'Auberchicourt.

En 1995, les ouvrages PzF, PzS, PzM, PzC et PzA ont été mis en place pour les besoins du pilote de traitement des eaux souterraines envisagé à l'époque. Le PzF et le PzS étaient destinés à l'extraction des eaux les plus polluées pour le traitement, les autres devaient servir à l'observation de la nappe.

En 1995 et 1996, installation des piézomètres PzN, PzNE, PzW et PzNW. Ces derniers étaient destinés à délimiter l'extension latérale de la pollution importante détectée à l'aplomb des anciennes mares. Cela a permis de disposer de points intermédiaires situés entre, d'une part le cœur de la pollution à l'aplomb des anciennes mares et, d'autres part les ouvrages les plus proches qui étaient alors Pz1 à l'extérieur du site, ainsi que les forages privés F1 et F2.

En 1995 et 1996, Pz5, Pz6, Pz7, Pz8 et Pz9 ont été installés à l'extérieur du site pour compléter le réseau autour du site et à distance, vers l'ouest. Enfin en 1999, le piézomètre Pz10 a été installé au nord du site.

Les caractéristiques techniques des ouvrages sont présentées dans le Tableau 4 et les coupes géologiques des terrains rencontrés ainsi que l'équipement des forages sont détaillés en Annexe 1.

Désignation de l'ouvrage / Année de réalisation	Diamètre int. (mm)	Profondeur (m/sol)	Zone crépinée (m/sol)
Ouvrage sur le site de l'ancienne cokerie			
Pz2 / 1991	102	50,7	20/48
Pz4 / 1994	113	37	12/36
PzF / 1995	140	71	17/67
PzS / 1995	119	71	16,5/67
PzC / 1995	119	57	17,7/50,15
PzM / 1995	119	66	12/59
PzA / 1995	119	71	17,8/62,5
Pz N / 1995	119	58	15/54
Pz NW / 1996	119	68,4	23,6/65,5
PzW / 1996	119	68,8	24/66,0
PzE / 1996	119	68,5	24,0/65,3
Ouvrages à l'extérieur du site			
Pz1 / 1990	113	58	20/52
Pz5 / 1995	113	65	24,2/61
Pz6 / 1995	113	63,5	21,3/60.0
Pz 7 / 1996	113	69	18,6/66,0
Pz 8 / 1996	113	68,4	20,0/67
Pz 9 / 1996	113	56	8,25/50,4
Pz10 / 1999	113	65,5	16/65
Forage F1	113	60	?
Forage F2	Gros diamètre	80 ?	?
Forage F3	Gros diamètre	80 ?	?
Puits Transunion	Gros diamètre	80 ?	?

Tableau 4 : Caractéristiques générales des piézomètres

A l'exception de Pz2 sur le site et Pz4 à l'extérieur, tous les piézomètres atteignent le substratum marneux de la nappe de la craie.

Les zones crépinées ont été fixées en fonction de la position du niveau piézométrique au moment de la foration. La profondeur finale de la crépine correspond à la base de l'aquifère crayeux. Il a été toutefois mis en place un tube à sédiments à l'extrémité de chaque ouvrage.

2.2 Etude de vulnérabilité du milieu

L'étude de vulnérabilité des milieux vise à identifier les possibilités de transfert des pollutions et les usages réels des milieux concernés. Les données de l'étude historique, mettent en évidence un enjeu sur la ressource en eau de la nappe de la craie. En effet le captage agricole F2 (Figure 3), a été impacté par le panache de pollution issu du site 2. A l'arrêt du captage agricole, la progression du panache de polluant, hors du site, a diminué.

2.2.1 Voies de transfert au droit du site

Au droit du site, la nappe présente une pollution au chlorure, au sulfate, à l'ammonium, aux phénols, aux BTEX, aux HAP 6 et aux HAP16. Cette nappe, en relation hydraulique avec les cours d'eau de la région, constitue un vecteur potentiel d'une éventuelle contamination vers l'aval et vers les cours d'eau situés dans la zone d'étude.

La zone non saturé présente une forte épaisseur, pouvant limiter le transfert et l'exposition à des vapeurs de polluants provenant de la nappe. Cependant les polluants rencontrés sur le site et notamment les BTEX sont très volatils. Il est possible que la volatilisation soit une voie de transfert de la pollution.

Les sols affleurant situés au droit de la zone de pollution ont été excavés et remblayés avec des matériaux propres, par conséquent la voie de transfert par les sols n'a pas été retenue.

2.2.2 Cibles potentielles

Les cibles potentielles de la pollution issues du site 2 sont les populations susceptibles d'être affectées directement ou indirectement par les pollutions. Les voies d'exposition retenues compte tenu des voies de transfert identifiées sont :

- La consommation d'eau de la nappe ;
- L'exposition à des vapeurs de polluants provenant de la nappe.

Par conséquent, les usages et la sensibilité des eaux souterraines et superficielles dans la zone d'étude ainsi que l'occupation des sols permettant d'identifier la vulnérabilité des populations riveraines ont été étudiés.

2.2.2.1 Usage des eaux souterraines

D'après les informations recueillies sur la base de données de la BSS, 8 captages AEP sont recensés dans un rayon de 8 km autour du site. Aussi, 7 captages AEA, 6 captages AEI, 3 puits communal, 12 puits individuel sont recensés dans un rayon de 3 km autour du site. L'ensemble de ces ouvrages sont présentés Tableau 5.

Type de captage	Distance et localisation / site (km)	Ressource sollicitée	Position hydraulique / site	Vulnérabilité supposée
AEP	5.4	nappe de la craie	aval	non
AEP	4.2	nappe de la craie	aval	non
AEP	7.6	nappe de la craie	aval	non
AEP	7.2	nappe de la craie	aval	non
AEP		nappe de la craie	aval	non
AEP	7.7	nappe de la craie	aval	non
AEP	4.3	nappe de la craie	aval	non
AEP	1.8	nappe de la craie	amont	non
AEA	2.9	nappe de la craie	aval	non
AEA	3.1	nappe de la craie	aval	non
AEA	2.3	nappe de la craie	latéral	non
AEA	0.75	nappe de la craie	amont	non
AEA	1.7	nappe de la craie	aval	non
AEA	3.2	nappe de la craie	aval	non
AEA	0.55	nappe de la craie	amont	non
AEI	2	nappe de la craie	aval	non
AEI	2.1	nappe de la craie	aval	non
AEI	2.9	nappe de la craie	aval	non
AEI	3	nappe de la craie	aval	non
AEI	2.6	nappe de la craie	latéral	non
AEI	2.8	nappe de la craie	latéral	non
Puits communal	2.8	nappe de la craie	aval	non
Puits communal	2.5	nappe de la craie	latéral	non
Puits communal	2	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	1.8	nappe de la craie	aval	non
Puits individuel	2.1	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	1.6	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	0.9	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	2	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	3.2	nappe de la craie	aval	non
Puits individuel	3	nappe de la craie	aval	non
Puits individuel	2	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	2.3	nappe de la craie	latéral	non
Puits individuel	2.5	nappe de la craie	aval	non
Puits individuel	1	nappe de la craie	amont	non
Puits individuel	1.7	nappe de la craie	latéral	non

Tableau 5 : Liste des ouvrages faisant l'objet d'un usage des eaux souterraines dans un rayon de 3 km autour du site (un rayon de 8 km autour du site a été retenu pour les AEP)

Les captages AEA, F1 et F2 ne sont plus en activité lors de la réalisation de cette étude. Ils n'ont pas été recensés dans les ouvrages listés ci-dessus.

Les captages AEP, AEI, AEA, les puits communal et individuel situé à l'aval de la zone d'étude sont considérés comme non vulnérables compte tenu de leurs distances par rapport au site (supérieure à 1 km). Il est important de noter que le piézomètre de surveillance Pz8 situé à 900 m à l'aval du site n'est pas impacté par la pollution issue du site 2.

2.2.2.2 Usage des eaux superficielles

Des usages de l'eau pour la pêche sont recensés sur le ruisseau Z et sur la rivière X. Néanmoins, compte tenu de leurs distances par rapport au site (1,6 et 5,4 km), ces cours d'eau ne sont pas considérées comme vulnérables vis-à-vis d'une pollution issue du site 2.

D'après le SAGE de la rivière X (2009), aucune zone humide n'a été recensée dans un rayon de 3 km autour du site 2.

2.2.2.3 Occupation des sols

L'occupation des sols, dans un rayon de 1 km autour du site sont présentés Figure 14. La présence d'un tissu urbain discontinue au nord du site peut être mise en évidence. Cet espace est constitué :

- d'habitations de type pavillonnaire situé à 120 m au nord et à l'ouest du site 2,
- d'une ferme et de pavillons situés à 200 m au nord-est du site,
- d'une salle communale située à 270 m au nord-ouest du site 2,
- d'une école élémentaire publique située à 300 m au nord-ouest du site 2.

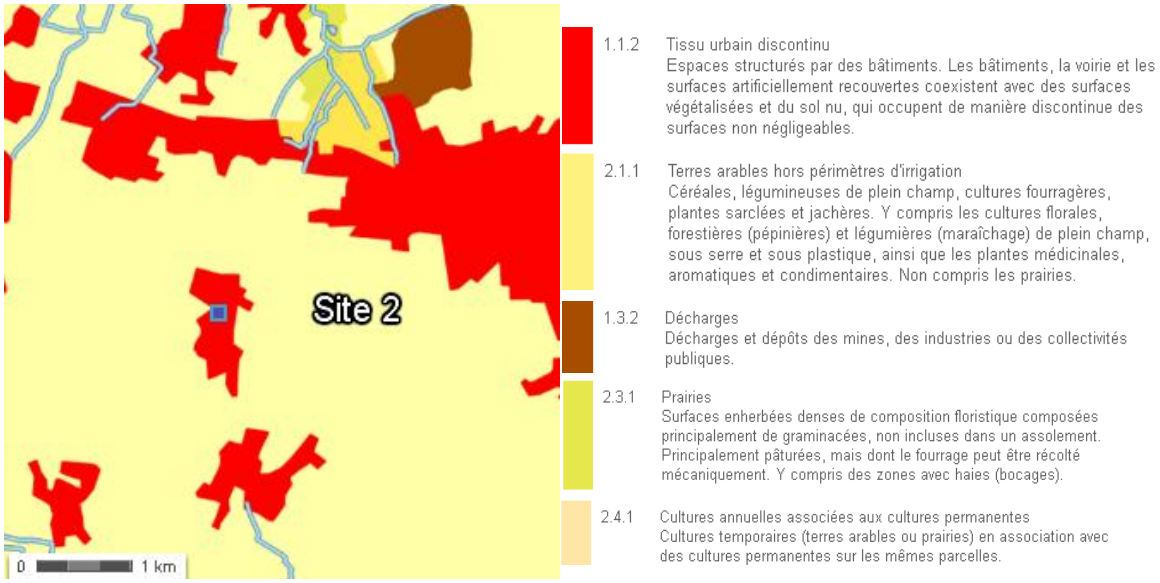


Figure 14 : Occupation des sols dans un rayon de 1 km autour du site 2 (Corine Land Rover 2006)

Compte tenu de leur distance par rapport au site et de leur position par rapport au sens d'écoulement de la nappe (à savoir vers le nord-est), seuls les habitants et les travailleurs de la ferme et des pavillons situés au nord-est du site sont considérées comme vulnérables vis-à-vis d'une volatilisation des polluants issus du site 2 depuis la nappe.

2.3 Schéma conceptuel

Un état des lieux du milieu, réalisé à partir des données historiques relatives au panache de pollution, au contexte géologique et hydrogéologique du site et à l'étude de vulnérabilité a permis d'établir le schéma conceptuel présenté Figure 15.

L'élaboration du schéma conceptuel a permis de préciser les relations entre les sources de pollution constatée sur le site 2, les voies de transfert qui détermine l'étendue de la pollution et les enjeux à protéger qui existe dans son environnement.

Le schéma conceptuel établi à l'issue de l'étude historique et documentaire met en évidence des interrogations concernant :

- l'extension du panache de composés dissous,
- les phénomènes de transfert gazeux des polluants depuis la nappe.

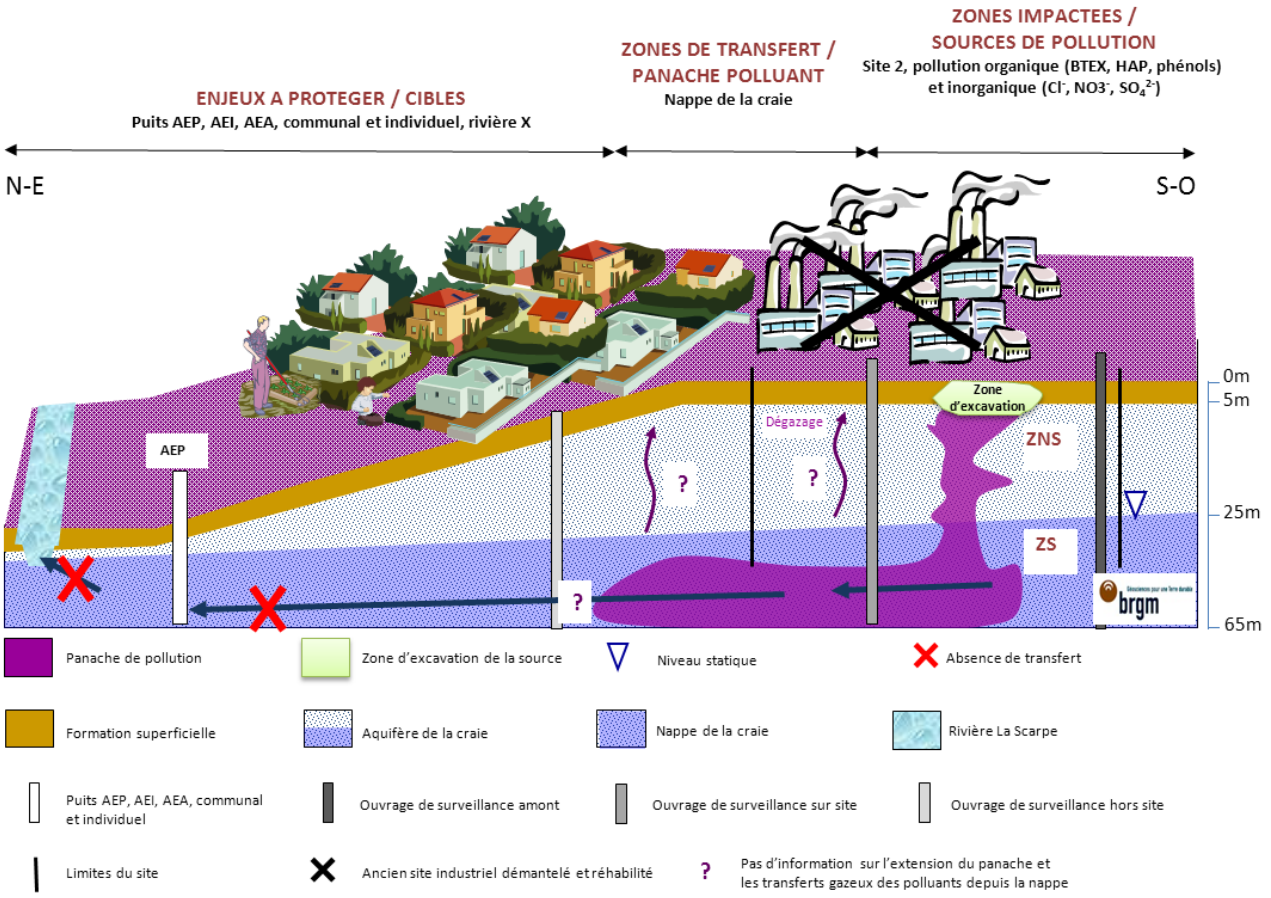


Figure 15 : Schéma conceptuel

3. Première étude de la faisabilité de l'AN

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

3.1 Maitrise de la source et vulnérabilité des milieux

La gestion des sources de pollution a été réalisée sur le site 2 et a consisté à l'excavation des mares à goudrons présentes sur le site et des terres sous-jacentes.

Les études historiques réalisées sur les sols et sur les eaux mettent en évidence la présence de goudron en zone non saturé et en zone saturée jusqu'à une profondeur de 50 m. Cependant, il est techniquement et financièrement impossible de supprimer l'ensemble des goudrons imprégnés dans les sols à une telle profondeur.

Le schéma conceptuel met en évidence des interrogations concernant l'extension du panache et les transferts gazeux des polluants depuis la nappe.

3.2 Bilan des AE/DE

La dégradation de la matière organique résulte d'un changement de l'état d'oxydoréduction du carbone. Dans l'eau, les réactions d'oxydoréductions sont lentes et sont catalysées par des bactéries. Ces dernieres utilisent la matière organique pour leur respiration en consommant de l'oxygène ou d'autres oxydant (accepteur d'electrons). Les bactéries utilisent les accepteurs d'électrons suivant leur disponibilité en suivant une progression thermodynamique présentée sur la Figure 16.

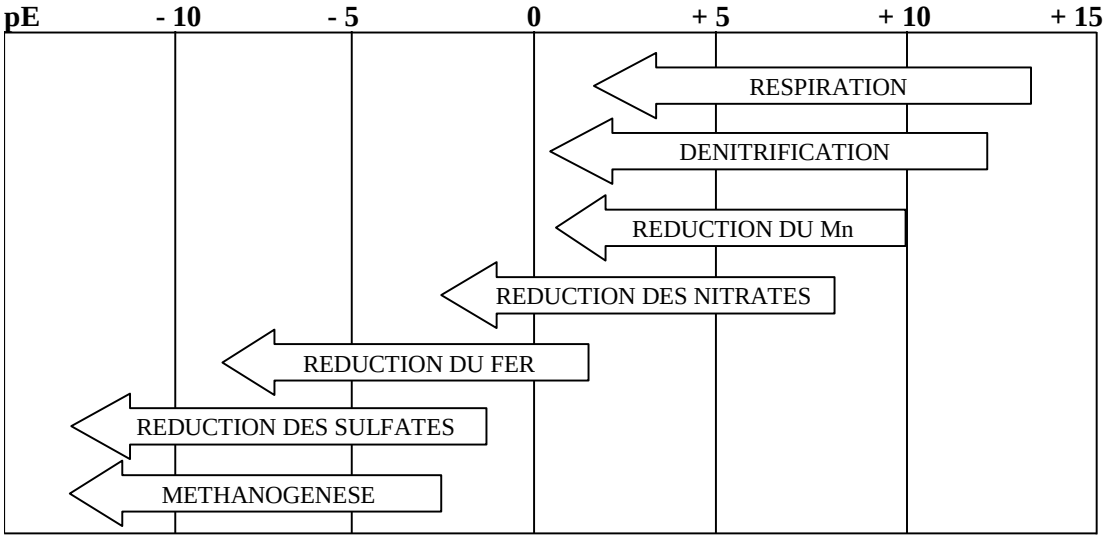


Figure 16 : Potentiel redox spécifique aux différents processus de réduction des accepteurs d'électrons (Wiedemeier, 1999)

Un bilan des accepteurs et donneurs d'électrons présents dans le panache de pollution a été réalisé sur le site 2, au début du projet en mars 2005, afin de mettre en évidence la présence de processus de biodégradation.

3.2.1 Oxygène

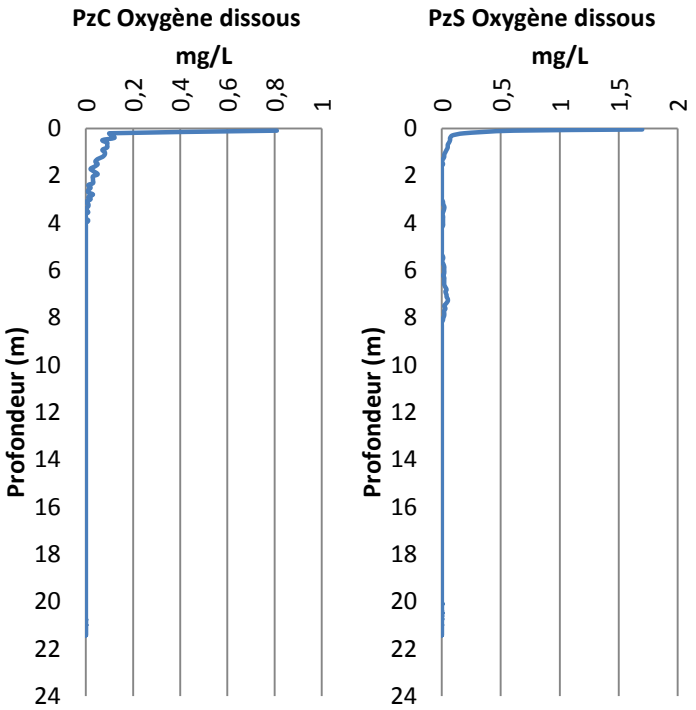
L'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus puissant présent dans les eaux naturelles, la réaction de réduction associée est :

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

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

Pour des valeurs en oxygène dissous dans les eaux de l'ordre de 6 à 8 mg/L, ce qui correspond à 0,19 à 0,25 mmol/L soit 0,76 à 1 mmol/L d'électrons, l'oxydation du naphtalène induite par réduction de l'oxygène permet de dégrader de 2 à 2,7 mg/L de naphtalène.

Une eau est considérée comme anoxique lorsque les teneurs en oxygène dissous sont inférieures à 0,1 mg/L. A l'amont du site au niveau du puits F3, la quantité d'oxygène dissous dans l'eau est d'environ 6 mg/L (6,9 mg/L en juillet 2005 et 5,9 mg/L relevé en avril 2006). Sur le site, en mars 2005, il apparait que les conditions du milieu sont anaérobies. La contamination importante présente sur le site en composés organiques entraine une consommation rapide de l'oxygène (PzC, S et N, Figure 17). Les profils d'oxygènes dissous ont été réalisés par diagraphies à l'aide d'une sonde multiparamètres (IDRONAUT, IDRO302).



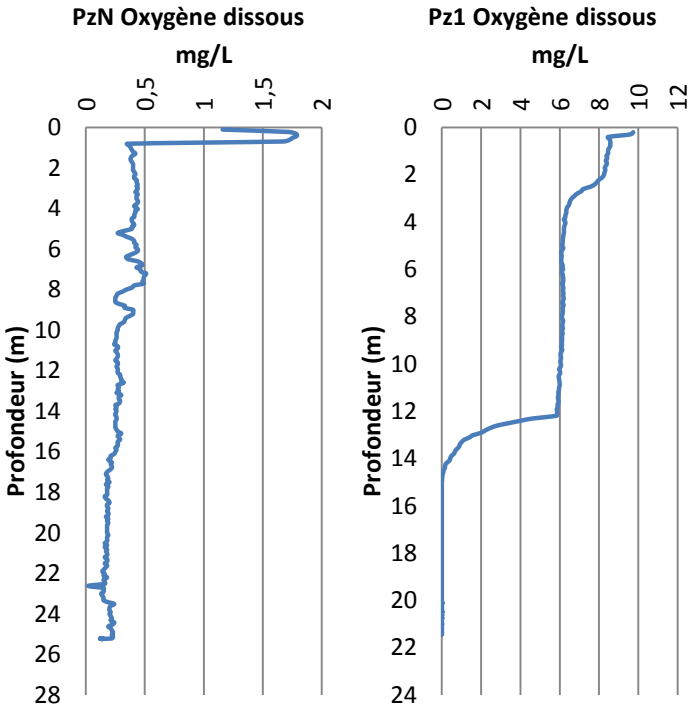


Figure 17 : Evolution de l'oxygène dissous en fonction de la profondeur dans PzC, PzS, PzN et Pz1

3.2.2 Nitrates et nitrites

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

- Réaction de dénitrification : $NO_3^- + 5e^- + 6H^+ \rightarrow {}^1/_2 N_2 + 3H_2O$
- Réduction des nitrates en nitrites : $NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O$
- Réduction des nitrates en ammonium : $NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$

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

Les teneurs en nitrates sur le site 2, présentées Figure 18, ont été déterminées par chromatographie ionique selon la norme 10304-1 : 1992.

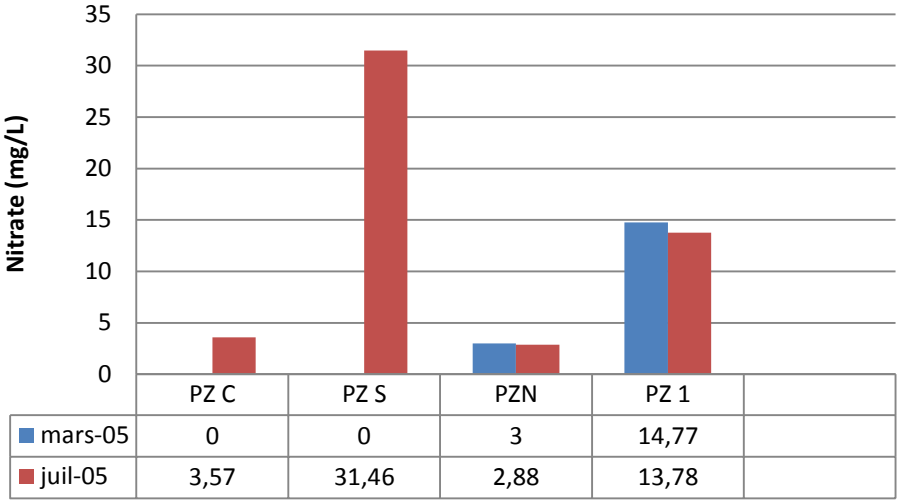


Figure 18 : Teneurs en nitrates (mg/L) selon un transept amont – aval (de gauche à droite)

Les nitrates en amont hydraulique proviennent essentiellement de l'extérieur du site (usages agricoles). Sur cette zone géographique, la nappe de la craie contient environ 60 mg/L de nitrates en amont hydraulique du site 2.

Les nitrates ne sont pas détectés en PzC et PzS en mars 2005, ils sont totalement consommés au niveau de ces deux puits. Cela met en évidence que les nitrates sont consommés en tant qu'accepteurs d'électrons durant la biodégradation des hydrocarbures sur le site. En juillet 2005 les processus de biodégradation sont perturbés à cause des travaux de dépollution au niveau de la mare à goudron sud réalisés en décembre 2004.

Les ions ammonium ne peuvent pas donner d'indication sur la réduction des nitrates en raison de la pollution au sulfate d'ammonium, présente sur le site. Les donneurs d'électrons associés aux nitrates, étudiés, sont donc les nitrites. En mars 2005, une absence de nitrites est enregistrée sur l'ensemble des piézomètres étudiés. Cela peut indiquer que le processus de dégradation par dénitrification fonctionne correctement et entraine la réduction des nitrites en azote gazeux.

3.2.3 Sulfates et sulfures

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

$$SO_4^{2-} + 8e^- + 10\,H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O \text{ en milieu acide}$$

$$SO_4^{2-} + 8e^- + 9\,H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O \text{ en milieu basique}$$

Pour des teneurs dans les eaux de 1500 mg/L de sulfates, ce qui correspond à 15,6 mmol/L, soit 124,8 mmol/L d'électrons, l'oxydation du naphtalène par réduction des sulfates en acide sulfurique peut ainsi conduire à la dégradation de 326 mg/L de naphtalène.

Les concentrations en sulfates sur le site 2 ont été déterminées par chromatographie ionique selon la norme 10304-1 : 1992 et sont présentées Figure 19.

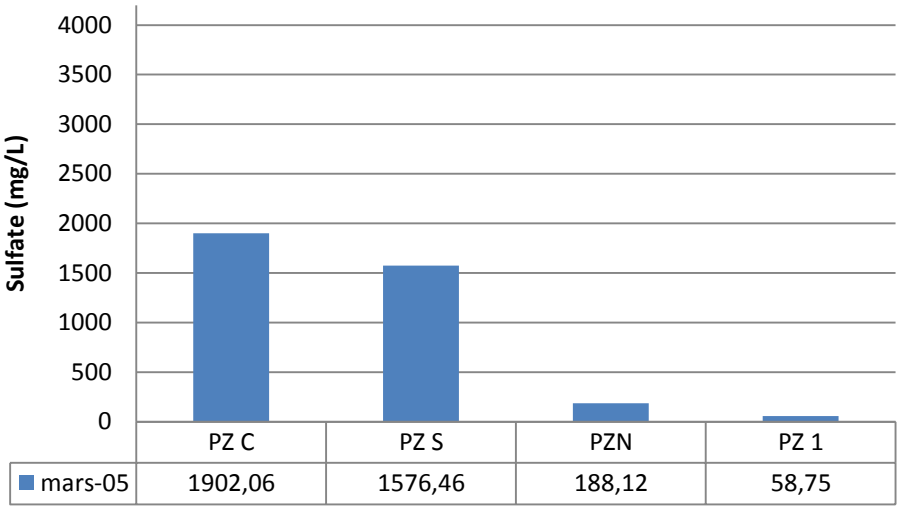


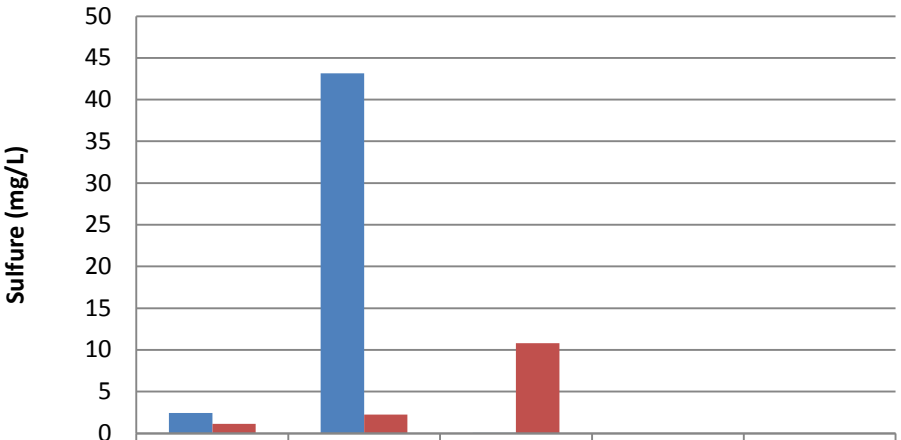
Figure 19 : Teneurs en sulfates (mg/L) selon un transect amont - aval

La nappe de la craie contient, dans des conditions hydrochimiques normales, moins de 30 mg/L de sulfates. Le Pz1 possède donc une teneur en sulfate supérieure au fond géochimique de la nappe de la craie mais répond au critère relatif à l'eau potable pour les sulfates (égal à 250 mg/L).

Les concentrations observées sur le site sont de deux ordres de grandeurs supérieures à celle observées en aval du site. Ces fortes teneurs sont le résultat d'une pollution aux sulfates d'ammonium liée à l'activité passée du site. Les concentrations en sulfates les plus importantes sont enregistrées au niveau de PzA en 1996 et 1998 à environ 2700 mg/L.

Les concentrations en sulfates en PzC et PzS situé directement en aval de la zone source (PzA), diminue (d'environ 30 % entre PzA et PzC). La concentration en sulfates diminue fortement entre PzS et PzN d'environ 87 %. Il est possible que les sulfates soient consommés, en tant qu'accepteur d'électron, lors de la biodégradation de la pollution organique présente sur site. Une analyse des concentrations en sulfures va permettre de vérifier cette hypothèse.

Les concentrations en sulfures ont été déterminées par méthode colorimétriques avec du sel ferrique et de la N,N-Diméthyl-phénylènediamine entrainant la formation d'un complexe coloré, le bleu de méthylène. Sur site, après le prélèvement, les échantillons sont conditionnés par précipitation à l'acétate de zinc à pH>9 (NaOH). Cette méthode d'analyse est quantitative, elle ne fait pas l'objet d'une norme. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre (Varian, CARY 50). Les résultats sont résumés sur la Figure 20.



	Pz C	Pz S	Pz N	Pz 1	
mars-05	2,42	43,17	0,06	0,00	
juil.-05	1,14	2,24	10,80	0,03	

Figure 20 : Teneurs en sulfures (mg/L) selon un transept amont – aval

Dans les eaux souterraines non polluées, les sulfures ne sont généralement pas détectés, sauf si le milieu est très réducteur. Le puits F3 situé à l'amont du site 2 met en évidence une absence de sulfure dans les eaux de la nappe de la craie. On peut ainsi en conclure que la présence de sulfure dans les eaux souterraines au niveau de la friche est liée à la dégradation de la matière organique par sulfato-réduction..

La présence de sulfures est un indice de l'occurrence d'une biodégradation sulfato-réductrice. Néanmoins, elle ne permet pas de quantifier cette biodégradation, puisque les sulfures peuvent se recombiner avec différents éléments ou encore parce que les sulfates peuvent aussi se réduire en H_2S.

3.2.4 Dioxyde de carbone et méthane

Lorsque les conditions sont fortement réductrices, le CO_2 peut être réduit en méthane selon la réaction suivante.

$$CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Des mesures de gaz, réalisées à l'aide d'un analyseur de gaz portable, l'Ecoprobe (Ecoprobe 5, RS Dynamics, version #990112), en tête de piézomètre à différentes profondeurs ont été effectuées en juillet 2005. Les résultats sont présentées Figure 21.

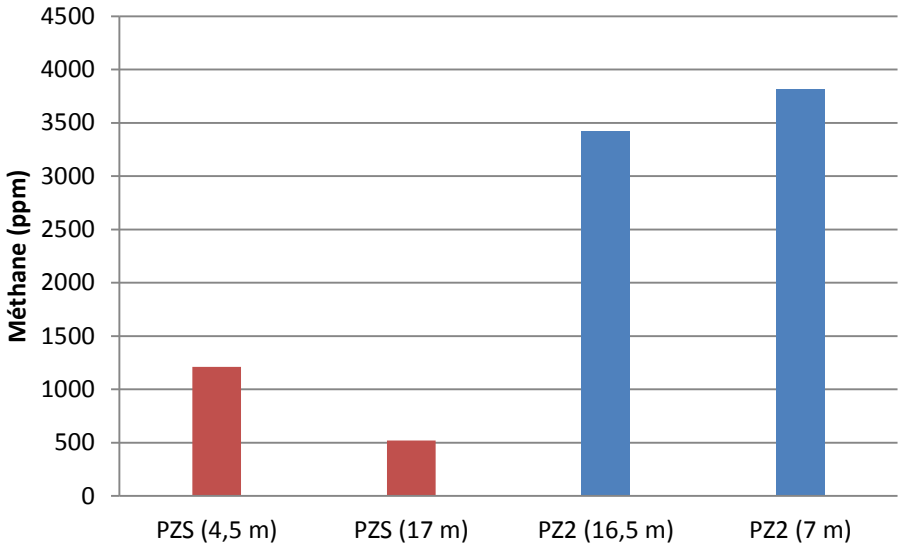


Figure 21 : Concentration en méthane en tête des piézomètres PzS et Pz2 à différentes profondeurs

Des concentrations en CH_4 élevées sont rencontrés en tête des piézomètres PzS et Pz2. Ceci constitue un signe de méthanogénèse. Or ce phénomène se produit généralement lorsque les autres accepteurs d'électrons thermodynamiquement plus favorables ont été consommés. Cependant, le milieu est en excès de sulfates au niveau de ces piézomètres. Néanmoins, les teneurs en CO_2 mesurées en parallèles sont si importantes (de 10 000 à 43 000 ppm) qu'il est possible que la méthanogénèse soit alors cinétiquement plus favorable.

En conclusion, la campagne de terrain menée par le BRGM en mars 2005, a permis de quantifier les concentrations en nitrites et sulfures, co-produits de la biodégradation des composés organiques tel que les HAP et les BTEX. On a pu observer que les nitrates étaient vraisemblablement l'agent limitant dans la dénitrification, puisqu'ils sont absents en PzC et PzS. La production de sulfure en PzC, PzS et PzN met en évidence la présence de biodégradation de la matière organique par sulfato-réduction dans cette zone.

3.3 Bilan

D'après les données historiques et documentaires, l'étude de vulnérabilité des milieux et le bilan des accepteurs et donneurs d'électrons réalisés sur le site 2, nous utilisons les critères recensés Tableau 6 pour évaluer ou non la faisabilité de la gestion du site par atténuation naturelle.

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

Tableau 6 : Première étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 2

Au vue de l'étude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 2, il apparait que des investigations complémentaires doivent être menées afin de levé certaines interrogations émises lors de l'élaboration du premier schéma conceptuel.

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

Les investigations complémentaires peuvent être réalisées en parallèle des études complémentaires permettant de quantifier les mécanismes d'atténuation naturelle à savoir :

- Quantification de la source de pollution pour mettre en évidence les masses mises en jeu,
- Quantification le panache de pollution afin de déterminer les impacts associés.

4. Quantification des mécanismes d'AN : Traitabilité par AN

4.1 Quantification de la source

Une estimation de la source résiduelle encore présente sur le site a été réalisée. Elle consiste à étudier la composition de la phase pure, à caractériser la localisation du corps d'imprégnation, à estimer la quantité de phase organique restante, et à estimer la fraction potentiellement transférable à l'eau.

4.1.1 Composition de la source

Les sources de pollution sur le site 2 sont la conséquence de deux phénomènes :

- Une partie des eaux résiduaires (atelier de production du coke, traitement des sous-produits) a été dirigée vers les mares de décantation.
- Les goudrons acides (traitement des gaz) ont été directement déversés dans les mares compte tenu de leur caractère inexploitable.

4.1.1.1 Les eaux résiduaires

Les concentrations estimées en éléments des eaux résiduaires de la cokerie du site 2 sont présentés dans le Tableau 7. Il s'agit en fait des valeurs provenant de l'étude des eaux résiduaires d'une autre cokerie, mais qui permettent d'apporter un ordre d'idée suffisant des valeurs de concentrations (Nicol et al., 1998).

Eléments	Concentration (mg/l)	Charges (kg/jour) rejets de 15 m3/jour	Charge (tonnes) rejet total : 3.10^5 m^3
Phénols	2850	42.75	855
NH_3 libre	2250	33.75	675
NH_3 total	6900	103.5	2070
CN^-	40	0.6	12
SCN^-	380	5.7	114
SO_4^{2-}	950	14.25	285
Cl^-	10850	162.75	3255
CO_3^-	1320	19.8	396
NO_3^-	95	1.425	28.5
Na^+	25	0.375	7.5
Ca^+	15	0.225	4.5
Fer total	15	0.225	4.5

Tableau 7 : Concentrations estimées des eaux résiduaire du site 2 pour différents composants

Toutefois, en ce qui concerne les chlorures, cette concentration semble trop élevée compte tenu des caractéristiques du coke produit sur le site 2. La concentration des eaux résiduaires en chlorures s'approcherait vraisemblablement plus de 3 g/L d'après les investigations réalisées par le LECES (Nicol et al., 1998).

4.1.1.2 Le goudron de houille

Le goudron de houille est un mélange complexe de divers composés chimique miscible et non-miscible ayant une densité supérieure à celle de l'eau. Dans les aquifères, il constitue une phase dense, non aqueuse et liquide (DNAPL). Les DNAPL déversés sur un sol nu (cas des mares à goudron présentes sur le site 2) migrent à travers la zone non saturée et vont se déposer sur le substratum de l'aquifère, où ils se trouvent en phase liquide séparées. Le goudron de houille est constitué de nombreux composés (HAP, BTEX et d'autres composés organiques). Des analyses du goudron présent sur le site 2 ont été réalisées afin de définir sa composition.

- **Comparaison de la teneur en HAP des goudrons de surface et de la phase huileuse présente en fond d'aquifère en PzS**

Pour connaitre la composition en hydrocarbures du goudron originel, des analyses de sols très chargées en goudrons, prélevés au niveau des anciennes mares à goudron, ont été réalisées par le CNRSSP. Le prélèvement a été réalisé lors d'une campagne de mai 1998 et a été analysé par chromatographie en phase gazeuse.

La composition des goudrons de surface a été comparée à une phase huileuse située dans le fond du piézomètre PzS afin de déterminer les modifications subit par le goudron lors de sa migration dans l'aquifère et par le changement de milieu. En effet,, le goudron présent dans la zone saturée, en présence d'eau, vieilli différemment que le goudron situé en zone non saturée, exposé à l'air.

Il a donc été possible d'estimer la proportion des HAP 16 dans le goudron de surface et dans la phase huileuse prélevée en profondeur. La Figure 22 montre compositions en HAP 16 des deux échantillons. Le goudron de surface présente une forte proportion en HAP à deux cycles (naphtalène), ainsi qu'à 3 et 4 cycles.

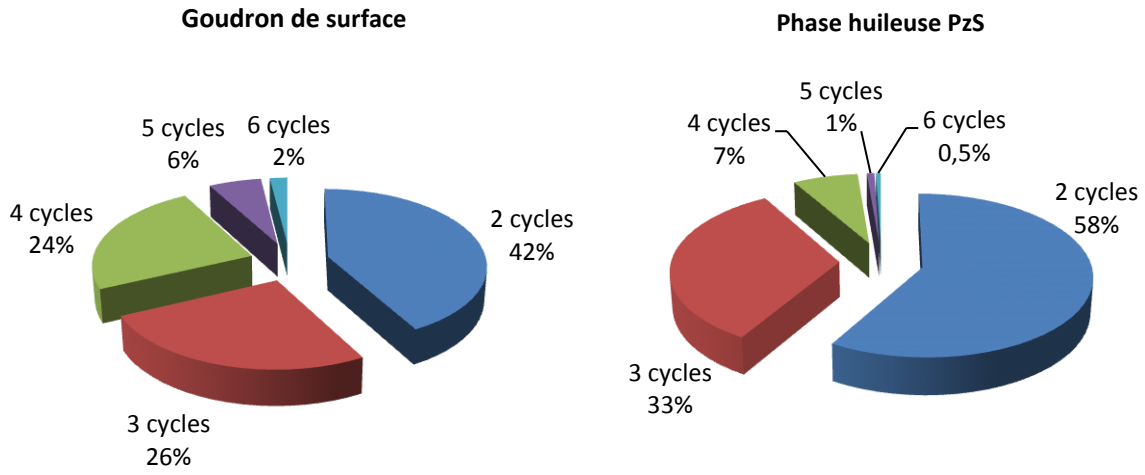


Figure 22 : Composition en HAP (%) par nombre de cycles du goudron de surface et de la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère par rapport à l'ensemble des HAP16

Dans la phase huileuse du substratum, la proportion en naphtalène augmente et celle des 3 cycles également au détriment des 4 cycles qui diminuent d'environ trois quarts. Les HAP à 5 et 6 cycle apparaissent en moindres proportions en fond d'aquifère.

Il semblerait donc, d'après la Figure 23, que la composition de la phase huileuse en fond d'aquifère soit appauvrie en HAP « lourds ». .

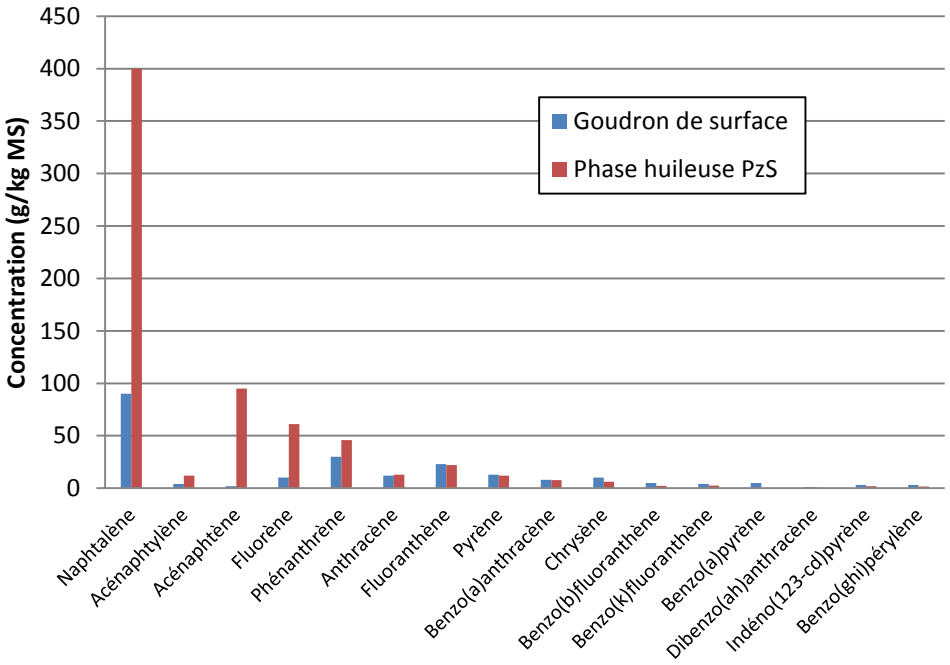


Figure 23 : Comparaison de la teneur en HAP 16 dans le goudron de surface et dans la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère

Les HAP à 2 et 3 cycles ont migré plus facilement en fond d'aquifère car leurs coefficients d'adsorption sont plus faibles que celui des HAP à 4, 5 et 6 cycles. Au cours de leur cheminement dans l'aquifère, les HAP lourds, présentant un pouvoir d'adsorption important sur la craie (Jayr, 2001), se sont fixés aux particules solides et sont ainsi retrouvés en moindre proportion au niveau du substratum.

- **Part de HAP et de BTEX du goudron présent dans l'aquifère**

Deux méthodes ont permis de déterminer la part de HAP et de BTEX dans la portion extractible de composés carboné identifiés du goudron :

- Analyses de carottes de sol prélevées sur un sondage de 72 m de profondeur réalisé à proximité de la source de pollution (cf. 3.1.2.3). Au total 42 prélèvements ont été effectués soit environ un tous les 1,7 mètres. La fraction massique en HAP et en BTEX a été calculée à partir de la moyenne en HAP et BTEX identifié dans les sols sur la moyenne des composés identifiés dans les sols (HCT C10-C40, les crésols, les phénols et le MTBE). Les analyses des hydrocarbures aromatiques volatils sur les sols ont été réalisées selon la norme ISO 22155:2011 et par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM) selon une méthode non normée.

- Prélèvement et analyse du goudron prélevé en PzS. La fraction massique en HAP et en BTEX dans le goudron a été calculée à partir des concentrations en HAP et BTEX analysées dans la phase huileuse prélevée en Pzs sur la quantité de matière carbonée totale présente dans le goudron. La proportion de HAP par rapport aux autres composés carbonés du goudron a été estimée par le CNRSSP comme étant de 31% de HAP pour 69 % de composés carbonés autres (Barbe et al, 1999). Par extrapolation, nous avons estimé la part de HAP et de BTEX à 32% pour 68% de composés carbonés autres. Les analyses de la phase huileuse prélevée en PzS ont été réalisées selon la norme ISO 18287:2006 pour les HAP et ISO 22155:2011 pour les BTEX.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8.

Désignation d'échantillon	PzS goudron Xi (%)	Pz15 sol Xi (%)
Naphtalène	18.26	20.27
Acénaphtylène	0.55	0.75
Acénaphtène	4.34	3.68
Fluorène	2.78	2.73
Phénanthrène	2.10	2.40
Anthracène	0.59	0.68
Fluoranthène	1.00	1.19
Pyrène	0.55	0.97
Benzo(a)anthracène	0.36	0.45
Chrysène	0.28	0.38
Benzo(b)fluoranthène	0.10	0.39
Benzo(k)fluoranthène	0.11	0.18
Benzo(a)pyrène	0.02	0.32
Dibenzo(ah)anthracène	0.02	0.06
Indéno(123-cd)pyrène	0.09	0.15
Benzo(ghi)pérylène	0.07	0.20
Benzène	0.19	0.14
Toluène	0.21	0.14
Ethylbenzène	0.01	0.00
m-, p-Xylène	0.28	0.16
o-Xylène	0.08	0.08

Tableau 8 : Part en HAP et en BTEX du goudron

Les différentes méthodes utilisées pour estimer la composition des goudrons donnent des résultats respectant les mêmes proportions.

Le goudron produit par la cokerie du site 2 est composé pour un cinquième de naphtalène et d'environ trois centièmes d'acénaphtène, de fluorène et de phénanthrène.

4.1.2 Distribution spatiale de la source

La source est caractérisée par la distribution du polluant en zone saturée et non-saturé. Les données historiques permettent d'identifier l'emplacement de la mare à goudron nord mais ne permettent pas de définir de manière précise l'emplacement de l'ancienne mare à goudron sud. Des sondages de sols puis des mesures géophysiques ont permis d'identifier l'emplacement probable de la zone source sud et d'obtenir une vue 2D de son extension.

4.1.2.1 Emplacements historiques des mares à goudron nord et sud

Les sources de pollutions en goudron sont constituées d'une part d'une ancienne mare à goudron nord (mare affleurante) et, d'autre part d'une ancienne mare à goudron sud qui comporte une mare affleurante et des remblais goudronneux enfouis au niveau d'une ancienne argilière (Barbe et al, 1999). Entre avril et mai 1992, les mares affleurantes ont été vidées de leur goudron. L'ancienne mare à goudron sud est constituée de goudron en place enfouis entre 1 et 5 m de profondeur (Barbe et al, 1999). Des campagnes de reconnaissance par sondage de sols réalisées entre 1992 et 1994 par un bureau d'étude ont permis de délimiter la zone d'extension des matériaux goudronneux de l'ancienne mare à goudron sud. Les localisations de l'ancienne mare à goudron nord (connue) et de la mare à goudron sud (extrapolée par les investigations du CNRSSP) sont reportées sur la Figure 24.

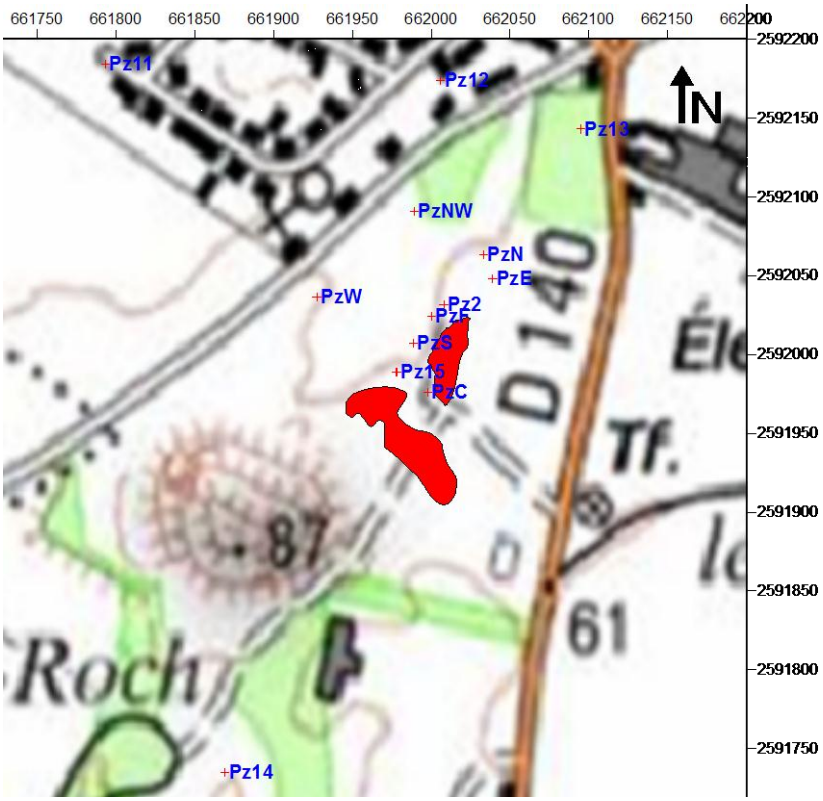


Figure 24 : Localisation des mares à goudron nord et sud (en rouge) selon les données historiques du CNRSSP

La zone d'extension des matériaux goudronneux couvre une surface totale de 2450 m² soit 1800 m² pour l'ancienne mare sud et 650 m² pour l'ancienne mare nord.

4.1.2.2 Mesures géophysiques

La méthode géophysique du potentiel spontané a été testée sur le site 2 afin de localiser la source de pollution. La méthodologie de réalisation des mesures géophysiques sont détaillés dans le guide méthodologique pour l'utilisation des méthodes géophysiques dans le cadre de la démonstration d'Atténuation Naturelle (Gourry, 2012). Cette méthode a été testée avec succès dans le cadre du diagnostic initial pour l'identification de l'ancienne mare à goudron sud.

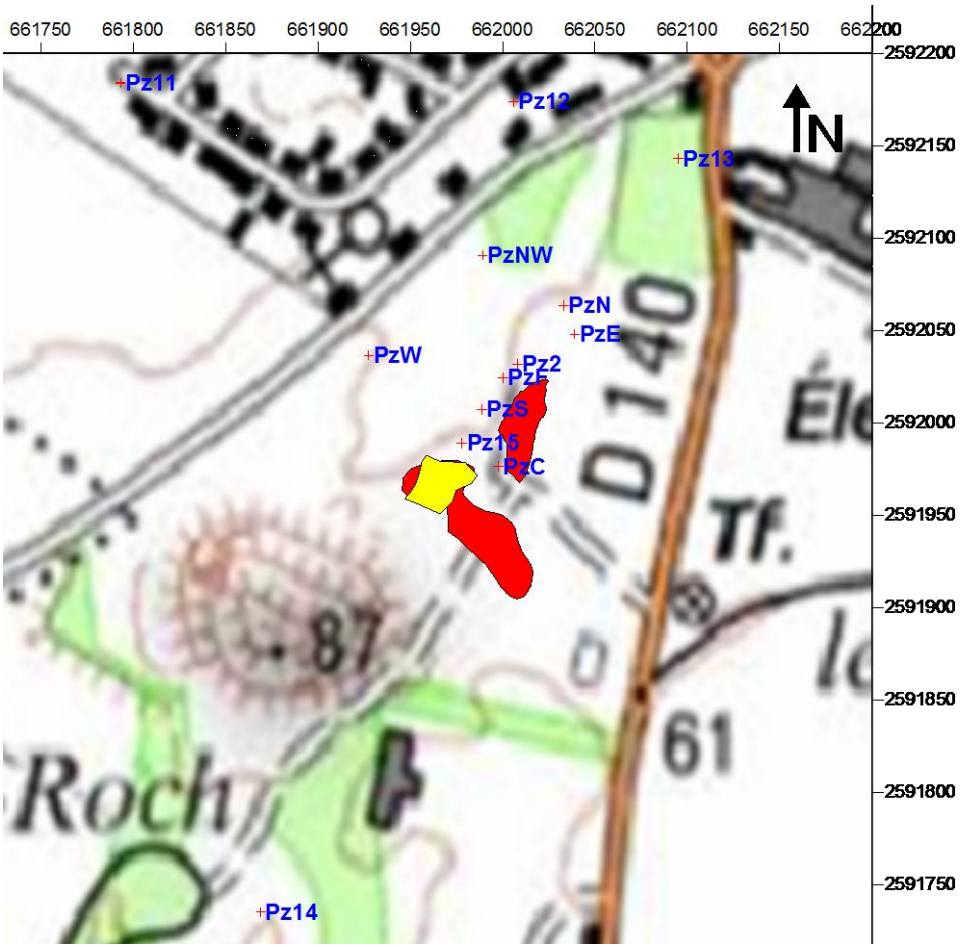


Figure 25 : Localisation des mares à goudrons nord et sud (en rouge) selon les données historiques et sud (en jaune) selon les données géophysique

La zone d'extension des matériaux goudronneux couvre une surface de 730 m² pour l'ancienne mare sud.

4.1.2.3 Localisation du corps d'imprégnation

Un sondage carotté équipé en piézomètre, Pz15, a été réalisé à proximité des anciennes mares à goudrons (Cf. Figure 32). Cet ouvrage fait 72 m de profondeur. Des prélèvements de sol pour analyses ont été réalisés régulièrement le long de la colonne de sol. Au total 42 prélèvements ont été effectués afin de déterminer la teneur en goudron des sols. Des indices organoleptiques attestant de la présence d'hydrocarbures sont rencontrées à différents endroits de la carotte, ils sont présentés dans le Tableau 9 et la coupe du sondage est présentée en Annexe 1.

Profondeurs (m)	Formations	Odeurs d'hydrocarbures	Traces d'hydrocarbures
5 – 5,5	Remblai	X	
5,5 – 10	Craie blanche déstructurée	X	
10 – 20	Craie blanche	X	
23 – 24	Craie blanche à silex	X	
40 – 41	Craie blanche à silex		X
43 – 44	Craie blanche à silex		X
63 – 65	Craie et marne verdâtre		X
65 – 72	Marne crayeuse verdâtre		X

Tableau 9 : Indices organoleptiques présents sur le sondage carotté Pz15

Cela met en évidence la présence de goudron dans la zone non saturée à partir de 5 m de profondeur et le long de la colonne d'eau jusqu'au substratum de l'aquifère.

La topographie du substratum est variable cependant nous pouvons estimer la présence de goudron dans les sols sur environ 65 m de profondeur au droit des anciennes mares à goudrons.

Des prélèvements de phase huileuse ont pu être réalisés en profondeur dans PzW. Ce piézomètre est situé dans une zone éloigné à environ 80 m à l'ouest des anciennes mares à goudron (cf. Figure 2). Les analyses des HAP a été réalisées selon la norme NF ISO 18287(A). La composition en HAP de la phase huileuse présente en PzW est présentée Figure 26.

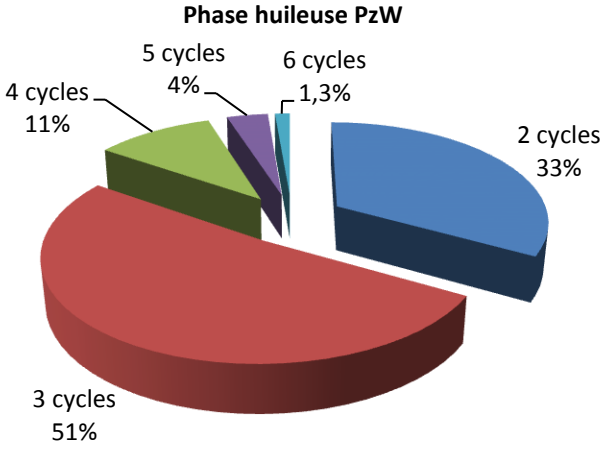


Figure 26 : Composition en HAP (%) par nombre de cycles de la phase huileuse prélevée en fond d'aquifère en PzW par rapport à l'ensemble des HAP16

La proportion en HAP à 4, 5 et 6 cycles est de 8,5% pour la phase huileuse en PzS et de 16,3% pour la phase huileuse en PzW. Aussi, la proportion en naphtalène de la phase huileuse prélevée en PzW est inférieure à celle de la phase huileuse prélevée en PzS, (respectivement 51 et 58%).

Les analyses réalisées sur les phases huileuses en PzS et PzW, montre un appauvrissement en naphtalène du goudron de surface dû à la dissolution de ce composé dont la solubilité est au minimum 10 fois plus élevé que pour les autres composés.

La différence de proportion en HAP à 4, 5 et 6 cycles entre les goudrons de surface et les phases huileuses présentent en PzW et en PzS montre que :

- les goudrons ont d'abord migré verticalement en raison de leurs densité, en laissant une trace le long de l'aquifère principalement composé des constituants « lourds » ayant un coefficient d'adsorption plus élevé ;
- puis les goudrons présents au mur de la nappe ont migré vers l'ouest suivant la pente du substratum (vers l'ouest).

La présence de goudron en fond du piézomètre PzW situé à environ 80 m à l'ouest des anciennes mares à goudrons permet de démontrer que l'accumulation du goudron se fait effectivement sur tout le fond de l'aquifère et pas uniquement en fond de piézomètre (accumulation du goudron en fond de piézomètre par sédimentation).

Le substratum de l'aquifère présente un pendage vers l'ouest. Comme le montre la Figure 27 les goudrons ont donc migré vers le fond de l'aquifère puis se sont déplacés selon la pente du substratum et ne sont pas seulement accumulés en fond des piézomètres situés au droit des anciennes mares.

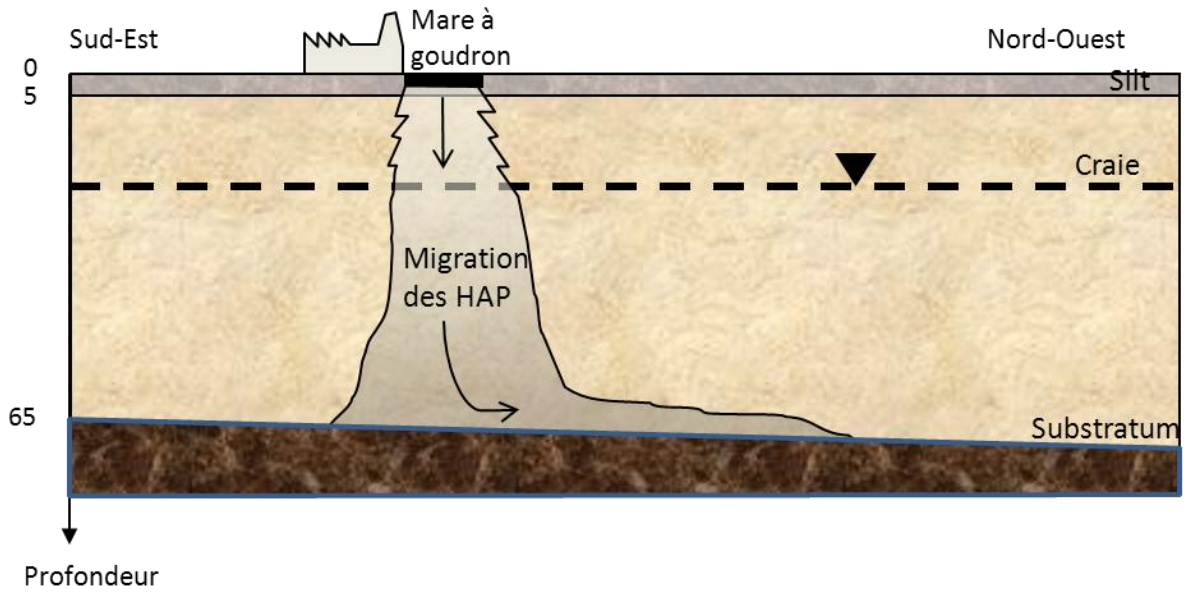


Figure 27 : Schéma représentant la migration des goudrons au fond de l'aquifère

Le volume d'imprégnation des goudrons résulte de la migration de phases pures. Dans ce cas il est possible que les goudrons se soient étalés vers le nord (sens d'écoulement) et vers l'ouest (pendage du substratum) comme représenté sur la Figure 28.

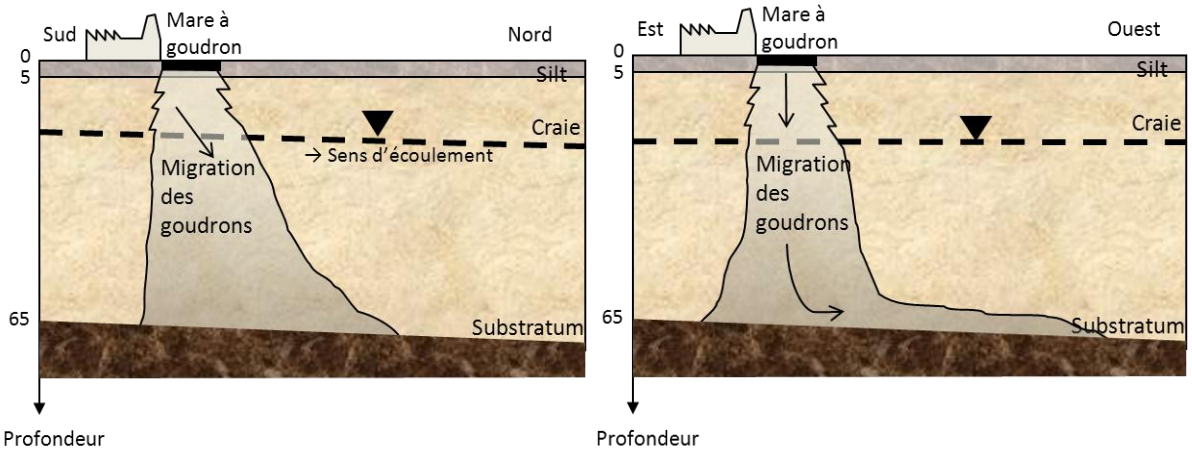


Figure 28 : Migrations probables des goudrons selon une coupe Est-Ouest et Sud-nord

Cependant, pour faciliter les calculs et la représentation du corps d'imprégnation de phase pure nous allons considérer que le goudron à migrer au niveau des sources le long de l'aquifère en forme de pyramide tronquée à base triangulaire. Le volume de sol imprégné de goudron au niveau des mares à goudron est représenté sur les Figure 29 et

Figure 30.

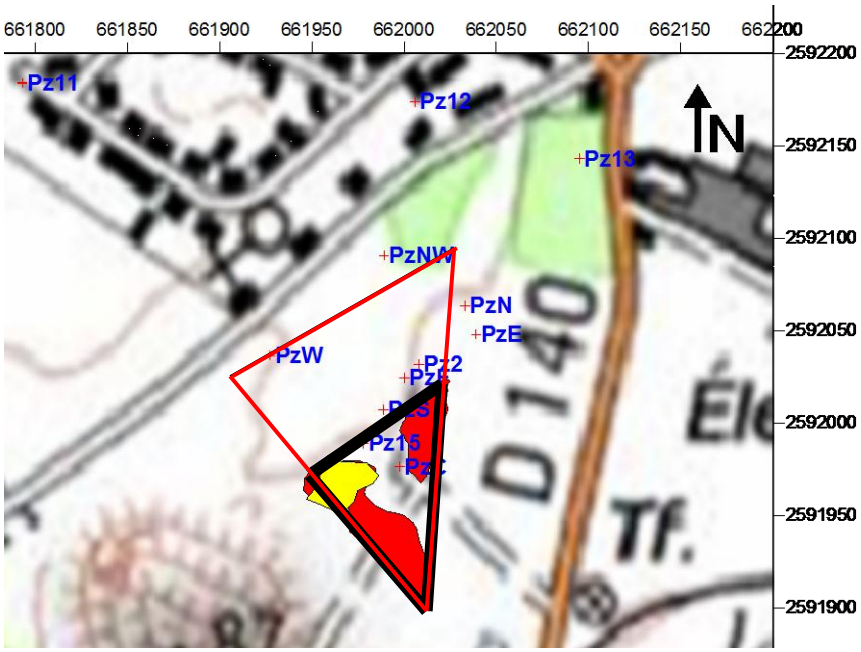


Figure 29 : Schéma (2D) représentant les sols imprégnés par les goudrons au droit des mares au niveau de la surface (triangle noir) et au niveau du substratum (triangle rouge)

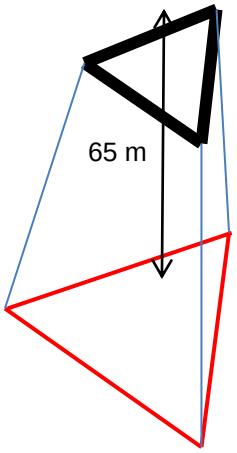


Figure 30 : Schéma (3D) représentant les sols imprégnés par les goudrons au niveau des mares

Le volume total estimé, de sol imprégné, par les goudrons dans cette configuration est de 499 000 m^3.

4.1.3 Quantité de phase organique

Le LESCES estime que le volume de goudron brut déversé dans les mares à goudron pendant la durée d'activité de la cokerie serait de 5000 à 5500 m^3. Cependant lors des travaux d'excavation des mares à goudrons aucune donnée n'est disponible sur la quantité de goudron extraite. Une première approche du bilan de masse peut être effectuée à partir du volume estimé de sol imprégné (cf. 3.1.2.3) et de la saturation résiduelle en goudron analysé dans la carotte de sol en Pz15. Une seconde approche consistera à faire des hypothèses discriminantes à partir des données de goudron brut déversé.

La concentration moyenne des composés identifiés pour les sols carottés de Pz15 est de 953 mg/kg de MB. La saturation en goudron dans la carotte de sol est alors de 0,3 %. Le calcul de la saturation en goudron a été réalisé à partir des analyses de sols en négligeant les masses de polluant présents dans les phases adsorbées, aqueuse et gazeuse vis-à-vis de la masse de phase organique. Cette approche simplifiée a pu être réalisé compte tenu des fortes concentrations en éléments analysés sur les échantillons de sols impactés. En effet la localisation des goudrons le long de la colonne de sol n'est pas homogène, on constate soit une forte imprégnation de la craie en goudron, soit une quasi-absence de goudron dans la craie.

En prenant en compte les valeurs de porosité mesurées par le CNRSSP (cf. 1.1.3.3), le volume utile de sol imprégné par les hydrocarbures est de 204 590 m3. Dans ce cas de figure, la masse de goudron résiduelle est d'environ 767 tonnes.

Cette valeur est sous-estimée car la saturation en goudron, dans la carotte de sol Pz15, est calculée sur la base de la teneur en goudron des sols en 2012.

Pour appliquer une marge de sécurité au calcul du bilan de masse de goudron résiduel imprégné dans les sols, nous allons faire l'hypothèse que 80 % du goudron a été extrait lors des travaux de réhabilitation. Dans ce cas, sur la base de la quantité de goudron déversée de 5500 m^3 alors la masse de goudron résiduelle est de 1375 tonnes.

Selon les données historiques les mares ont été vidées de leurs goudrons en 1992 mais l'excavation de l'ensemble des matériaux a été réalisée en 1998 pour la mare nord et en 2004 pour la mare sud.

Nous considérerons que jusqu'en 2004 la source en goudron était infini et que le stock calculé ci-dessus est celui disponible depuis 2004, soit depuis environ 8 ans.

En conclusion la quantité de goudron présente dans les sols est estimée entre 767 tonnes et 1375 tonnes depuis 2004. Sur la base de ces estimations et des fractions massiques en naphtalène et en BTEX calculées à partir de la phase huileuse en PzS (Cf. 4.1.1.2), la quantité en HAP et en BTEX peut être estimée. Les résultats sont présentés Tableau 10.

	Masse de goudron = 767 t	Masse de goudron = 1375 t
	m (t)	m (t)
Naphtalène	140.1	251.1
Benzène	1.5	2.6
Toluène	1.6	2.9
Ethylbenzène	0.09	0.2
Xylène	2.7	4.9

Tableau 10 : Masse initiale de naphtalène et de BTEX présent dans les sols

4.2 Quantification du panache

4.2.1 Remise en état du réseau piézométrique existant

Un réseau piézométrique a été mis en place sur le site dans le cadre du suivi ICPE engagé en 1990. Les ouvrages situés en amont du site (PzA) et au droit de la source (PzC) ne sont plus accessibles depuis 2007. PzA a été remplacé par le piézomètre Pz14 afin d'avoir une référence pour les niveaux de nappe et la qualité de la nappe en amont de l'ancienne cokerie. PzC a été remplacé par le piézomètre Pz15 réalisé en forage carotté afin d'obtenir des informations permettant une caractérisation de la source. La position de ces ouvrages est indiquée Figure 32 et leurs caractéristiques est présentées Tableau 11.

4.2.2 Extension du réseau piézométrique de surveillance dans le cadre d'une gestion par atténuation naturelle

Les données historiques sur le panache de pollution montrent une extension de la pollution conscrite au site. Les piézomètres situés à l'aval proximal du site (Pz10, Pz5, Pz1) ne sont pas impactés par la pollution. Le piézomètre situé en aval immédiat sur le site PzNW enregistre de fortes valeurs en contaminants, notamment en HAP 16 avec des valeurs de l'ordre de 2000 µg/L en 2002. Dans cette configuration aucune donnée sur la qualité de la nappe n'est disponible entre les piézomètres à l'aval du site et PzNW.

Une cartographie géophysique du panache a été réalisée pour permettre d'orienter l'implantation de piézomètres afin de suivre la probable extension du panache à l'aval du site.

Afin de pouvoir réaliser des prélèvements de gaz, quatre piézairs ont été mis en place (PzA1, PzA2, PzA3 et PzA4).

4.2.2.1 Cartographie géophysique du panache

Des études géophysique (Gourry, 2012) ont (été testée en aval latéral du site au-delà de PzNW afin de cartographier le panache. Des électrodes espacées de 5 m ont été réparties régulièrement autour du lotissement. Elles étaient connectées à 2 résistivimètres (Syscal Pro Switch 96, Iris Instruments), servant alternativement d'émetteur de courant ou de récepteur de potentiel. Les mesures ont été réalisées en pôle-dipôle. Le pôle d'émission à l'infini était positionné à plus de 2 km au Nord-Ouest. La carte de résistivité à la profondeur de 35m (cf. Figure 31) confirme l'existence du panache conducteur partant du terril et des mares à goudrons et se dirigeant vers le nord. Cette carte montre que le panache se diffuse sous le lotissement situé à proximité du site. Ces résultats ont permis de définir l'emplacement de piézomètres, situé au nord proximal du site (Pz11, Pz12 et Pz13).

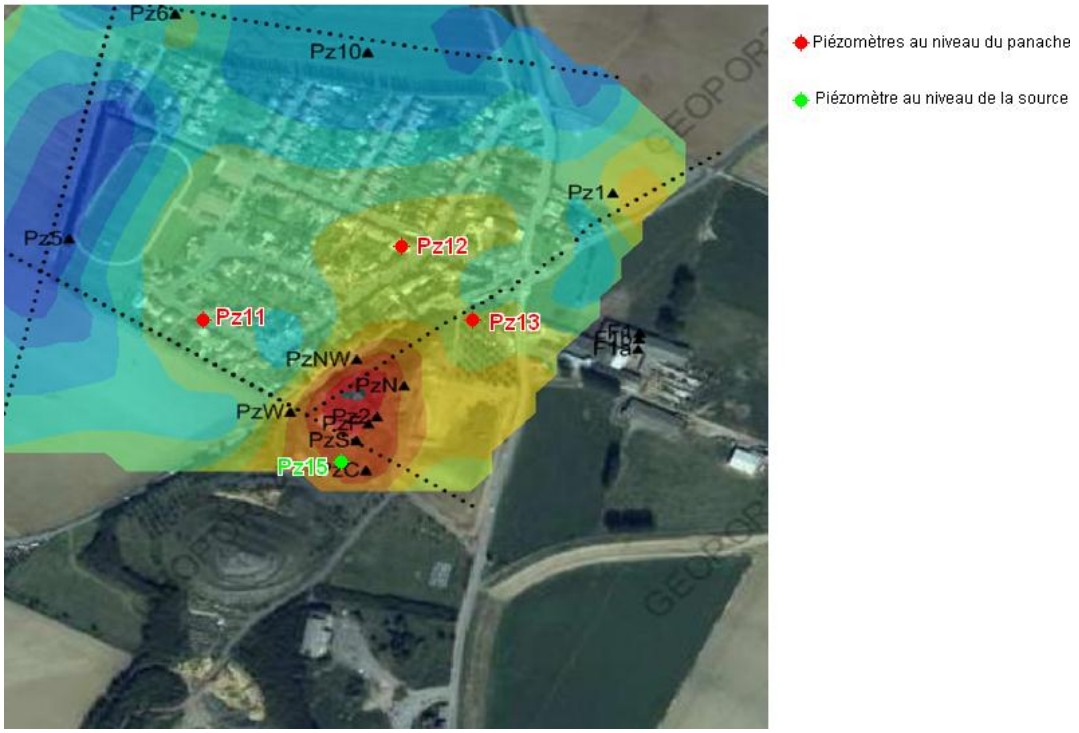


Figure 31 : Plan de résistivité à la profondeur 35 m sous le lotissement et localisation prévisionnelles d'implantations de nouveaux piézomètres

4.2.2.2 Implantation de nouveaux ouvrages de surveillance

La localisation des huit nouveaux ouvrages, implantés en juillet 2011 est présentés sur la Figure 32, leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 11.

Figure 32 : Localisation des huit nouveaux ouvrages (Pz11, Pz12, Pz13, Pz14, Pz15, PzA1, PzA2, PzA3 et PzA4)

Désignation de l'ouvrage	Diamètre int. (mm)	Profondeur (m/sol)	Zone crépinée (m/sol)
Pz11	112	65,9	19/65,5
Pz12	112	66	21/65,5
Pz13	112	63	19/62,5
Pz14	112	63	21,5/62,5
Pz15	80	72	20/70,5
PzA1	52	20	6/20
PzA2	52	20	6/20
PzA3	52	20	6/20
PzA4	52	20	6/20

Tableau 11 : Caractéristiques générales des nouveaux ouvrages

4.2.3 Dynamique du panache de composés gazeux

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

En avril 2006, des gaz ont été prélevés en tête de piézomètre à différentes profondeurs. L'échantillonnage de l'air du sol a été réalisé en sortie de pompe sur un sac à enveloppe en polymère

relativement inerte vis-à-vis des COV, de type Tedlar®. Le contenu du sac est ensuite injecté dans un chromatogramme terrain (Agilent 3000).

En novembre 2011, des analyses de gaz ont été réalisées sur le même principe qu'en avril 2006. Aussi, sur les piézairs, des échantillons de gaz ont été réalisés sur des tubes adsorbant de type anasorb CSC. Le contenu des tubes a été analysé en laboratoire selon la norme VDI 2100 Blatt 2(A).

Les résultats d'analyse sont présentés an Annexe 2. D'un point de vue technique, les deux méthodes, à une même profondeur, donnent des résultats du même ordre de grandeur pour le benzène et le toluène (en PzA4). Par contre pour l'éthylbenzène et les xylènes, les résultats sont différents de un à deux ordres de grandeur.

On note aussi, une grande hétérogénéité des résultats en fonction de la profondeur d'échantillonnage de l'air du sol. De plus, en PzC et PzA1, l'air du sol est davantage chargé en BTEX et naphtalène en profondeur alors qu'en PzS, PzN et PzA4 les plus fortes concentrations sont rencontrés dans les échantillons réalisés au plus proche de la surface.

Les analyses de gaz ont permis de quantifier la part des composés organiques volatils présent en phase gazeuse dans la zone non saturé de l'aquifère. Aussi, elles permettront de compléter l'étude de vulnérabilité du milieu, réalisée en amont du projet ATTENA.

4.2.4 Dynamique du panache de composés dissous

Plusieurs campagnes d'échantillonnages et de mesures in-situ ont été réalisées sur les eaux souterraines du site 2 dans le cadre du projet ATTENA, en plus du suivi trimestriel imposé par l'administration. Ces campagnes sont au nombre de dix et se sont déroulées aux dates suivantes : mars 2005, juillet 2005, avril 2006, septembre 2006, février 2007, juin 2009, décembre 2009, novembre 2011 et mai 2012. Entre décembre 2009 et novembre 2011 les campagnes de terrain ont été suspendues dans l'attente du forage et de l'équipement des nouveaux piézomètres. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe 3.

4.2.4.1 Les paramètres physico-chimiques

Des diagraphies de conductivité, de pH, de température et d'oxygène dissous sont réalisées le long de la colonne d'eau des piézomètres. Les diagraphies consistent à réaliser des mesures dans les colonnes de captages des piézomètres. Elles donnent une valeur in-situ des paramètres mesurés en fonction de la profondeur. Ces mesures ont été réalisées dans la nappe au repos, sans pompage préalable (mesures dites statiques).

- **Conductivité**

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

Suite aux diagraphies de conductivité effectuées entre mars 2005 et mai 2012, on distingue différents groupe de piézomètres:

- Groupe 1 (Pz4, Pz6, Pz8, Pz10), constitué de piézomètres extérieurs et lointains du site. Les conductivités sont moyennes, de l'ordre de 1000 µS/cm. La répartition en profondeur des conductivités est homogène, il n'y a pas de stratification des eaux. Le fond hydrogéochimique de la nappe de la craie présente des valeurs de conductivité comprises entre 333 et 667 µS/cm.

- Groupe 2 (Pz1, Pz11, Pz12, Pz13 et Pz14), constitué de piézomètres situés en aval immédiat du site (Pz1, Pz11, Pz12, Pz13) et en amont immédiat du site (Pz14). Les conductivités sont relativement fortes (de 1000 à 3000 µc/cm) mais présentent une stratification le long de la colonne d'eau. La conductivité augmente fortement à la base de la tranche saturée pour Pz1. La conductivité augmente légèrement au milieu de la tranche saturée pour Pz11 et Pz13, et au début de la tranche saturée pour Pz12. Pour Pz14, la conductivité diminue au milieu de la tranche saturée.

- Groupe 3 (PzW, PzNW etr PzN), constitué de piézomètres situés sur le site latéraux aux sources de pollutions. Les conductivités sont fortes (de l'ordre de 6000 µS/cm). La stratification des eaux est de moindre ampleur. En PzN, la stratification des eaux est très marquée. La conductivité augmente fortement à la moitié ou à la base de la colonne d'eau.

- Groupe 5 (PzS et Pz15), sur le site, à proximité des anciennes mares à goudrons. Les conductivités sont très fortes, la stratification est inexistante à modérée.

La stratification le long de la colonne d'eau, traduit un gradient vertical de minéralisation. Dans le cas de PzN, Pz13, Pz12 et Pz11, cela peut mettre en évidence une pollution plus marquée vers la partie inférieure de l'aquifère qui peut être l'origine de circulation préférentielle dans cette zone.

Dans le cas de Pz1, l'augmentation de la conductivité dans le fond de l'aquifère ne peut être la conséquence de la pollution liée au site de l'ancienne cokerie car ce piézomètres est peu impacté. Il est probable que les fortes teneurs de conductivité enregistrée à la base de l'aquifère soit une zone d'eau stagnante, où la circulation d'eau est très difficile.

- **Température**

Sur le site on observe les plus fortes températures sur Pz15 (de l'ordre de 13,3°C) et PzS (de l'ordre de 13°C). Ces ouvrages sont situés au pied des anciennes mares, dans la zone la plus polluée.

A partir de ces ouvrages, la température de la nappe au niveau du site va progressivement diminuer : PzW, PzN et PzNW (de 12,5 à 12°C). Hors site la température de la nappe diminue à mesure que l'on s'éloigne de la source de pollution.

Les valeurs maximales enregistrées en Pz15 sont supérieures d'environ 3 °C aux valeurs du fond géochimique comprises entre 10,2 et 10,5 °C. Cela traduit des réactions exothermiques au cœur de la nappe pouvant être attribuées à des réactions de dégradation bactérienne.

- **pH**

D'après les diagraphies, le pH varie peu suivant les piézomètres (de 6.6 à 7.3). On remarque que le pH est relativement neutre et est donc propice à un développement bactérien. En effet, la biodégradation apparaît majoritairement pour un pH se situant entre 5.5 et 8.5.

Le pH est relativement faible pour un aquifère crayeux. Le fond géochimique du pH est compris entre 7 et 7,5. Au niveau du site, la nappe a subi une acidification.

Toutefois, on aurait pu s'attendre à un pH un peu plus acide. En effet, des analyses de gaz du sol ont révélé la présence de CO_2 en grande quantité. On peut émettre l'hypothèse que ce phénomène ait été engendré par une acidification du milieu due à la dégradation des polluants, entraînant ainsi une décarbonatation de la craie. On peut aussi supposer que cette acidification soit la conséquence du

déversement de goudrons acides. Bien que le pH mesuré soit neutre, ces hypothèses restent valides. En effet, la présence de carbonates dans les eaux tamponne le milieu.

- **Oxygène dissous**

Les diagraphies en oxygène dissous réalisées sur le site mettent en évidence une zone anoxique s'étendant de Pz14 à l'amont du site jusqu'à Pz6 situé à l'aval distal du site. Sur le site l'ensemble des ouvrages sont dépourvus d'oxygène. Le piézomètre Pz13 est anoxique sur les vingt derniers mètres de la colonne d'eau. Cela met en évidence une circulation des panaches de pollution en profondeur. Pour les piézomètres PzN, PzW, PzNW et Pz12 des pics d'oxygènes sont mis en évidence :

- En juillet 2009 le piézomètre PzN présente des concentrations importantes en oxygène. En Pz1, ouvrage situé au nord du site une augmentation des concentrations en oxygène dissous est également enregistrée. D'après les données piézomètriques, il est possible que le sens d'écoulement soit ponctuellement modifié vers le nord-est, ainsi les eaux arrivant en PzN proviennent de l'ouest du site, zone à priori oxique.

- Les ouvrages Pz12 en novembre 2011 et PzW en mai 2012 présente des eaux oxiques en surface. Il est possible qu'au moment de la mesure une agitation de la sonde est entrainée la ré-oxygénation des eaux en surface.

- Sur le piézomètre PzNW, en novembre 2011, des concentrations importantes en oxygène sont enregistrée entre 49 et 54 m de profondeur. Il est possible que ces valeurs soient dues à un problème de mesure de la sonde.

Les piézomètres Pz8, Pz1 et Pz4 présentent des eaux oxiques. Les concentrations en oxygène dissous sont de l'ordre de 1 mg/L pour Pz8 alors qu'elles sont en moyenne supérieures à 5 mg/L pour Pz1 et Pz4. Le piézomètre Pz8 étant dans le sens d'écoulement reçoit des eaux anoxiques, qui se recharge probablement progressivement en oxygène. On peut donc en conclure que la nappe s'écoule du sud vers le nord.

4.2.4.2 Les polluants inorganiques

- **Chlorures**

Les eaux résiduaires produites par la cokerie ont entrainé une pollution en chlorures. Les ions chlorure sont très solubles dans l'eau et ne s'adsorbe pas. Ce sont de bons traceurs de l'eau.

Les données collectées relatives aux ions chlorures sont synthétisées en Annexe 3. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304. Les concentrations les plus élevée en chlorures sont relevées en PzS et Pz2 (situé en aval immédiat de la mare nord) ce qui n'est pas le cas des polluants organiques dont les concentrations les plus élevées se situent en Pz15 et PzC. Il est probable que les eaux résiduaires aient été rejetées, principalement, dans la mare nord durant le fonctionnement de la cokerie. Les concentrations en PzS et Pz2 sont de l'ordre de 1500 mg/L.

La nappe de la craie contient généralement des teneurs en chlorure inférieures à 30 mg/L. A l'amont de la nappe les concentrations en chlorures sont supérieures au fond géochimique. La présence d'un dôme piézométrique au niveau du site peut être la cause de l'étalement du panache de chlorures vers le sud. A l'aval le piézomètre Pz8 situé dans le sens d'écoulement est le piézomètre le plus lointain du site impacté en chlorures.

On peut noter que les concentrations en chlorures sont relativement stables au cours du temps. Les chlorures ne participent pas aux phénomènes de biodégradation, ce qui pourrait expliquer cette relative stabilité.

Le panache de chlorures, est présenté Figure 33. L'écoulement principal est dirigé vers le nord. En dehors des principaux phénomènes d'atténuation naturelle (adsorption, dilution, biodégradation, lessivage et dispersion), le panache de pollution des polluants organiques pourrait s'étendre jusqu'à environ 900 m à l'aval du site.

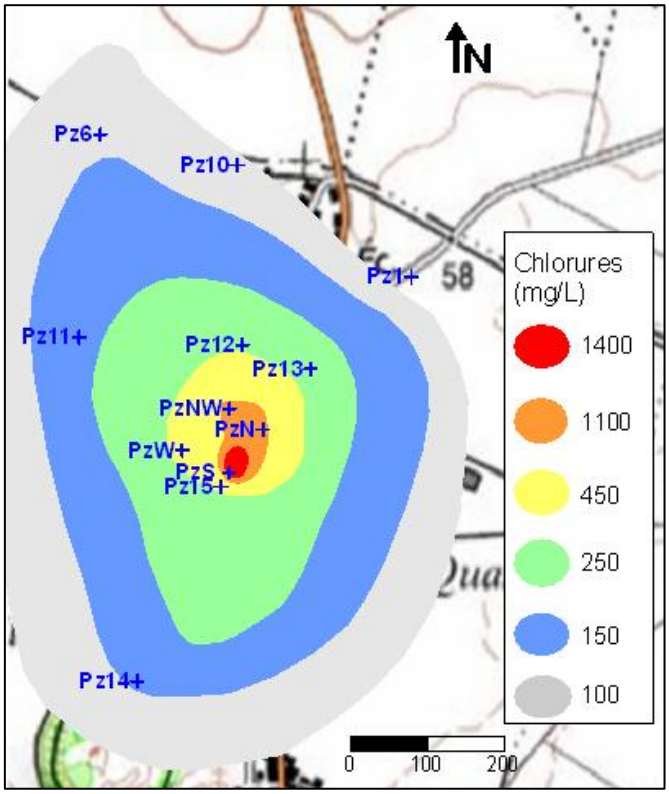


Figure 33 : Isoconcentrations en chlorures réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisées de mars 2005 à mai 2012

- **Ammonium**

Les données collectées pour les ions ammonium sont synthétisées en Annexe 3. Les analyses ont été réalisées selon la norme EN ISO 11732(A). La pollution en ion ammonium est aussi issue des eaux résiduaires. Les concentrations les plus fortes sont enregistrées plus à l'est que pour les polluants organiques, en PzC, PzS et PzF.

Selon l'arrêté du 11 janvier 2007, la teneur en ammonium dans les eaux destinées à la consommation humaine doit être inférieure à 4 mg/L. A l'amont du site, Pz14 est impacté en ammonium, alors qu'en

moyenne F3 (plus en amont) présente une teneur en ammonium inférieure à 4 mg/L. A l'aval hydraulique le panache d'ammonium, présenté

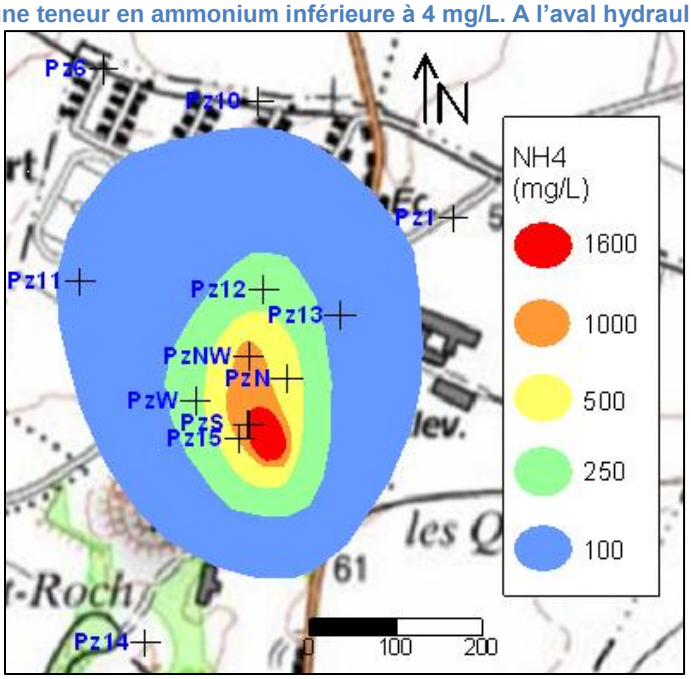


Figure 34, sort des limites du site. Les piézomètres Pz6, Pz10, Pz11 et Pz12 présentent des concentrations moyennes respectives de 6,7 ; 6,5 ; 75 et 285 mg/L, en rapport avec leur proximité au site. En aval lointain, les concentrations en ammonium sont en dessous des limites de quantification.

En juillet et octobre 2008, des pics en ammonium sont enregistrés en amont (F3) et en aval (Pz4) du site. Cette augmentation des concentrations peut être liée à une remobilisation des intrants agricoles par les fortes pluies enregistrée au printemps 2008 suivis d'une transformation des nitrates en ammonium.

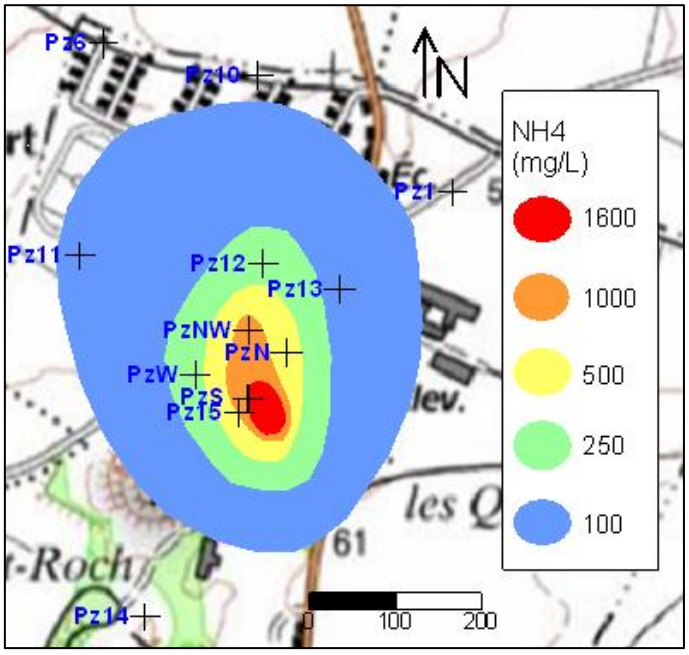


Figure 34 : Isoconcentrations en ammonium réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisée de mars 2005 à mai 2012

Le panache d'ammonium a une emprise réduite en amont et en aval du site par rapport au panache de chlorure. Dans la zone non saturé et dans les eaux souterraines, l'atténuation de l'ammonium peut être engendrée par des phénomènes de sorption et/ou de nitrification (Buss, 2012). La sorption de l'ammonium est mise en évidence sur des sols riches en argiles ou en oxydes et hydroxydes de fer (Buss, 2012). Sur la craie, l'atténuation de l'ammonium par sorption est faible. Dans les zones aérobies, l'ammonium peut être oxydé par certaines bactéries par le processus de nitrification définie par les équations suivantes :

$$NH_4^+ + 1{,}5O_2 = NO_2^- + H_2O + 2H^+$$

$$NO_2^- + 0{,}5O_2 = NO_3^-$$

A l'amont et à l'aval du site, les eaux sont aérobie, il est possible que l'ammonium soit dégradé par nitrification. De plus, l'étude des concentrations en nitrate dans les eaux montre de forte concentration en nitrates au niveau des piézomètres Pz10 et Pz6. En conclusion, dans les zones aérobie, l'ammonium est dégradé par nitrification, ce qui a pour conséquence la limitation de l'extension du panache d'ammonium et une augmentation des teneurs en nitrates des eaux. La présence de nitrate produit par nitrification de l'ammonium en Pz10 et Pz6 permet de définir le sens d'écoulement du panache vers le nord / nord-ouest.

4.2.4.3 Les polluants organiques

- **Composés aromatiques volatils (BTEX)**

Les données collectées pour les BTEX de 2004 à 2012 sont synthétisées en Annexe 4. Les BTEX ont été analysés selon la norme NF ISO 11423-1(A). Les valeurs observées sur le site sont très supérieures à celles observées en amont et en aval distal. Les concentrations en BTEX sont inférieures aux limites de détection sur les piézomètres régulièrement suivis en amont et en aval distal du site (F3, Pz14, Pz10, Pz1, Pz6, Pz5, Pz4, Pz7 et Pz9) alors qu'elles sont rarement inférieures à 2500 µg/L sur le site hormis pour PzW et Pz13.

En aval immédiat, les piézomètres Pz11 et Pz12, situés à l'extérieur du site enregistrent des concentrations en BTEX supérieures aux limites de détection. En novembre 2011, Pz12 enregistrent des valeurs en benzène de 490 µg/L, tandis que seul du xylène est retrouvé en faible quantité en Pz11 (2,8 µg/L). En mai 2012, Pz12 et Pz11 enregistrent respectivement des valeurs en benzène de 390 et 57 µg/L. En Pz4, en juillet 2005, une concentration en benzène de 15 µg/L est détectée. Le benzène n'est pas détecté dans les piézomètres situé entre le site et le piézomètre Pz4, par conséquent il est possible que les résultats d'analyses constatés soient dus à une erreur analytique ou à une pollution croisée lors de la réalisation des prélèvements.

Selon l'arrêté du 11 janvier 2007, la teneur en benzène dans les eaux destinées à la consommation humaine doit être inférieure à 1µg/L.

Le panache de benzène, présenté Figure 35, se dirige vers le nord, nord-ouest. L'extension du panache n'est pas restreinte aux limites du site. Le schéma conceptuel présenté au paragraphe 2.3 ne prévoyait pas une extension de la pollution hors du site car le sens d'écoulement était défini vers le nord-est. Ces nouvelles données vont entrainer une modification du schéma conceptuel, présentée par la suite.

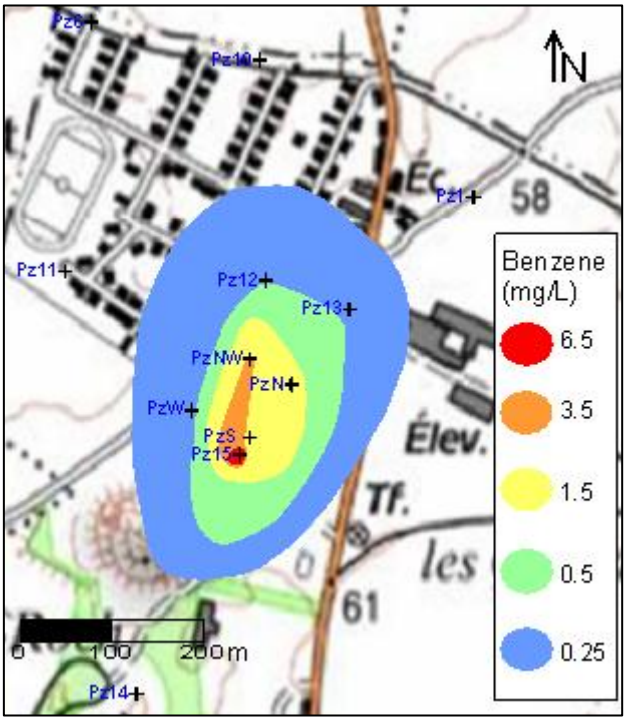


Figure 35 : Isoconcentrations en benzène réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de juin 2009, novembre 2011 et mai 2012

Les TEX se comportent de manière équivalente, par conséquent seul le panache de Toluène est présenté Figure 36. Les teneurs à proximité de la source (Pz15) en toluène et en xylène sont respectivement de 2900 et 1300 µg/L. Les teneurs en éthylbenzène au niveau de la source sont beaucoup plus faible (58 µg/L).

Les TEX ne sont pas concernés par l'arrêté du 11 janvier 2007 concernant la qualité des eaux de consommation. La directive de qualité pour l'eau de boisson de 2004 éditée par l'OMS impose pour la qualité des eaux de boisson des teneurs en TEX respectivement inférieures à 700, 300 et 500 µg/L. Le panache de pollution pour le toluène est conscrit au site. Il en est de même pour les xylènes et l'éthylbenzène. Les concentrations en Toluène sont rapidement rabattues. Elles passent de 2500 µg/L au niveau de la source à 350 µg/L à 100 m à l'aval du site (en PzNW).

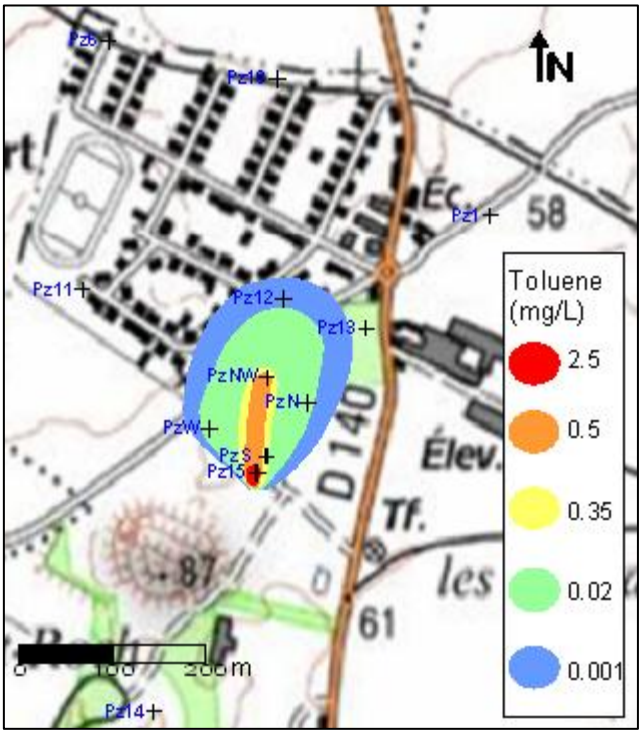


Figure 36 : Isoconcentrations en toluène réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de juin 2009, novembre 2011 et mai 2012

Le Tableau 12, présente la diminution des concentrations en BTEX à 100 m (PzNW) et 190 m (Pz12) de la zone source (Pz15).

	Diminution de la concentration à 100 m de la source (%)	Diminution de la concentration à 190 m de la source (%)
Benzène	45	93
Toluène	82	99,9
Ethylbenzène	56	87
Xylènes	77	99,5

Tableau 12 : Diminution des concentrations en BTEX à 100 m et à 190 m à l'aval de la zone source

L'atténuation des concentrations en toluène et en xylènes est plus importante que celle du benzène et de l'éthylbenzène à 100 m de la zone source. Seul le benzène et l'éthylbenzène sont encore présents à 190 m à l'aval de la zone source. Ces observations sont cohérentes avec les études disponibles sur la dégradation des BTEX. D'après Atteia (2001), en condition réductrice, le toluène et les xylènes peuvent être dégradés alors que le benzène est plus difficilement dégradé en absence d'oxygène.

- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques 6 (HAP 6)**

Les données collectées pour les HAP 6, comprenant fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-de]pyrène, sont synthétisées en Annexe 4. Les HAP 6 ont été analysés selon la norme NF T90-115(A).

Sur le site, les piézomètres présentant les plus fortes concentrations en HAP 6 sont PzC, Pz15 et PzW avec des concentrations moyennes respectives de 6, 9 et 11 µg/L. En PzW, des pics de concentrations sont enregistrée en juillet 2005 (170 µg/L) et décembre 2009 (1160 µg/L). Le pic enregistré en juillet 2005 provient certainement d'une modification des conditions physico-chimique du milieu suite aux travaux d'excavation de la mare à goudron sud. En décembre 2009, la concentration en HAP 6 dans PzW est 100 fois supérieure à la concentration moyenne. Cette augmentation peut être liée aux conditions de prélèvement. En effet en décembre 2009, le piézomètre PzW a été prélevé à un débit en moyenne deux fois supérieur à celui appliqué dans les campagnes précédentes et suivantes.

Les piézomètres PzS, PzNW et PzN présentent des concentrations moyennes respectives de 3, 1 et 0,6 µg/L. En PzS, un pic de concentration est observé en juillet 2005 probablement causé par les travaux d'excavation.

Hors site les piézomètres Pz1 et Pz12 sont les seuls à être impacté. En Pz12, la valeur moyenne enregistrée en HAP 6 est de 0,16 µg/L. Le piézomètre Pz1 présente des concentrations supérieures à la limite de quantification de mars 2005 à décembre 2005.

Le panache de HAP 6, présenté

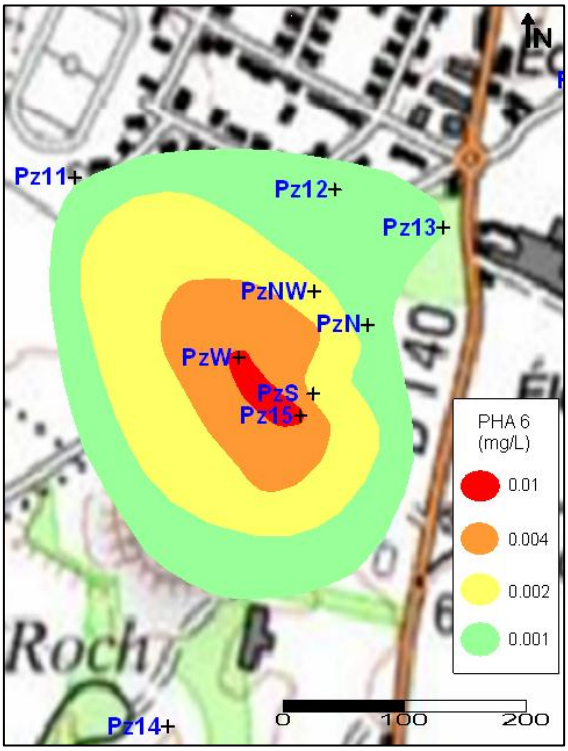


Figure 37, se dirige à présent vers le nord-ouest. Le pompage agricole en F2 actif de 1990 à 1996 a pu provoquer l'extension du panache vers l'est (impact encore visible vers le nord-est au niveau de Pz13). Cette extension tend à diminuer depuis l'arrêt des pompages puisque Pz1 n'est plus impacté depuis 6 ans.

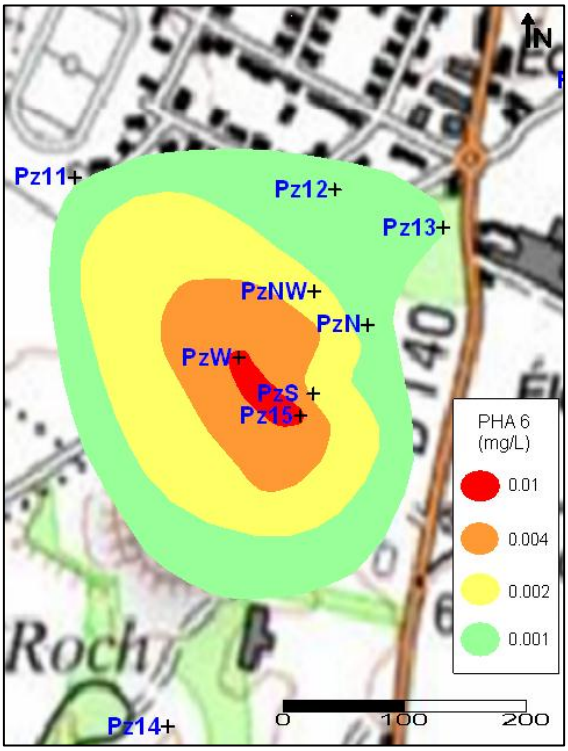


Figure 37 : Isoconcentrations en HAP 6 réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses réalisées de mars 2005 à mai 2012

L'arrêté du 11 janvier 2007, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine impose une concentration inférieure à 0,1 µg/L pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3- cd)pyrène. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg/L. Sur l'ensemble des piézomètres hors site la concentration en HAP 6 est inférieure à la valeur limite réglementaire. L'interpolation des isoconcentrations en HAP 6 (

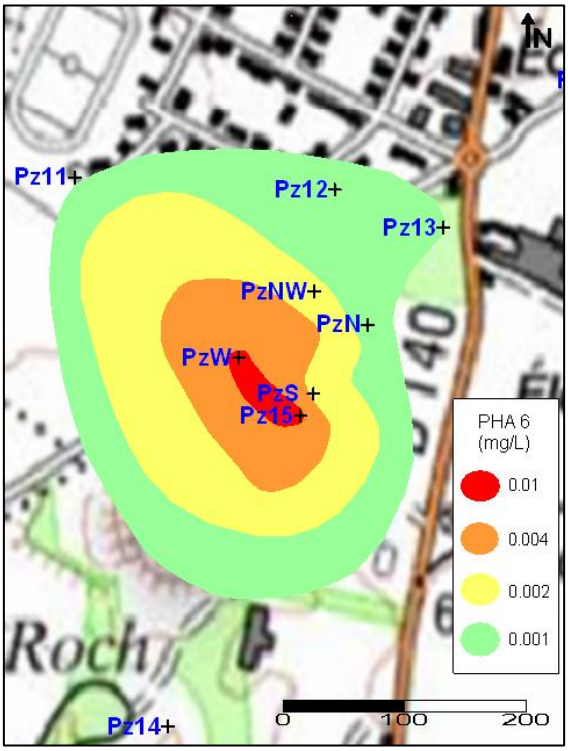


Figure 37), montre qu'il est possible que le panache (pour des concentrations supérieures à 3 µg/L) sorte du site en direction du nord-ouest. Cependant aucune mesure ne permet de confirmer cette interpolation.

- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques 16 (HAP 16)**

Les données collectées pour les HAP 16, comprenant les composés listés dans le Tableau 13, sont synthétisées en Annexe 4. Les HAP 16 ont été analysés selon la norme NF ISO 28540.

Famille	Nom
HAP à 2 cycles	Naphtalène
HAP à 3 cycles	Acénaphthylène Acénaphtène Fluorène Phénanthrène Anthracène

HAP à 4 cycles	Fluoranthène Pyrène Benzo(a)anthracène Chrysène
HAP à 5 cycles	Benzo(b)fluoranthène Benzo(k)fluoranthène Benzo(a)pyrène Dibenzo(a,h)anthracène
HAP à 6 cycles	Benzo(g,h,i)pérylène Indeno(1,2,3-cd)pérylène

Tableau 13 : Liste des 16 HAP retenus comme polluants prioritaires par la Communauté Européenne et l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine (US-EPA)

Sur le site les piézomètres présentant les plus fortes concentrations en HAP 16 sont PzC et Pz15, avec des valeurs moyennes respectives de 13 000 et 11 000 µg/L.

Des pics de concentrations sont enregistrés en juillet 2005 et février 2007 pour PzN et en juillet 2005 et décembre 2009 pour PzW. En juillet 2005, la hausse des concentrations peut être la cause d'une modification des conditions hydrogéochimiques du milieu et d'une remobilisation accrue de la pollution suite aux travaux d'excavation des mares à goudrons réalisée en 2004.

Les concentrations en HAP 16, à l'extérieur du site sont faibles. Des HAP à 2 et 3 cycles sont mesurés sur les piézomètres Pz10, Pz1, Pz6 et Pz4 à des concentrations inférieures à 0,01 µg/L. En Pz11 et Pz12 les concentrations en HAP 16 sont respectivement de 15 et 50 µg/L. Les HAP retrouvés en Pz11 et Pz12 sont majoritairement l'acénaphtène, le fluorène et le naphtalène.

Le panache de HAP 16, présenté Figure 38, se dirige principalement vers le nord, nord-est. Le pompage agricole en F2 avait attiré le panache en HAP 16 vers l'est. Les concentrations en HAP en Pz1 tendent à diminuer depuis mars 2005 et sont inférieure à 0,1 µg/L depuis juillet 2008.

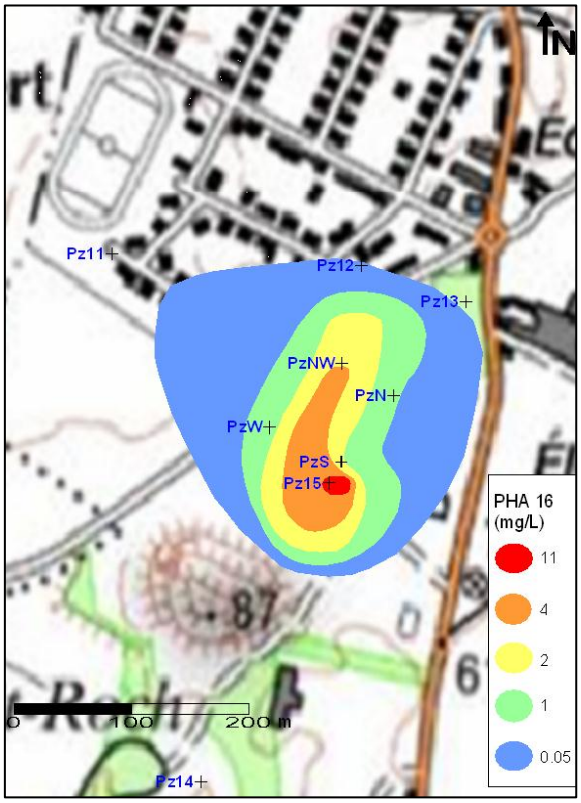


Figure 38 : Isoconcentrations en HAP 16 réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de mars 2005 à mai 2012

- **Indice phénol**

Les données collectées sont synthétisées en Annexe 4. Les teneurs enregistrées sur le site sont très supérieures à celles relevées en amont et en aval. En effet, la moyenne des teneurs enregistrées en PzF s'élève à 310 mg/L, alors qu'elle est de 0,02 mg/L en F3, 0,01 mg/L en Pz1 et 0,02 mg/L en Pz4.

En amont et en aval du site, des concentrations supérieures à 0,1 mg/L (valeur guide dans le Système d'Evaluation de la Qualité des eaux souterraines) ont été enregistrée en F3 et Pz4 en mars 2005. En aval immédiat et distal, des concentrations en phénol supérieures à la limite de quantification apparaissent en mars et juillet 2005. Les travaux d'excavation des mares à goudrons en décembre 2004 peuvent en être la cause. En Pz1, on observe un pic de concentration (520 mg/L) en septembre 2010. Il est possible que cette forte valeur soit la cause d'une erreur analytique.

Dans le cadre du projet ATTENA, l'indice phénol n'est plus suivi depuis février 2007, car le projet ne s'intéresse pas à la dégradation de ce polluant.

4.2.4.4 Les accepteurs et donneurs d'électrons

- **Nitrates**

Les données collectées pour les nitrates sont synthétisées en Annexe 5. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304. Les nitrates proviennent essentiellement de l'extérieur du site (usages agricoles). Les teneurs en nitrates sont de l'ordre de 60 mg/L à l'amont du site. A l'aval du site, au niveau de Pz1 et Pz4 les teneurs en nitrates sont d'environ 20 mg/L et de 100 à 150 mg/L au niveau de Pz10 et Pz6. Le fond géochimique pour les nitrates de la masse d'eau dans ce secteur

est de 20 à 30 mg/L de nitrate. En amont au niveau du piézomètre F3 et à l'aval du site au niveau des piézomètres Pz10 et Pz6 les teneurs en nitrates sont supérieures au fond géochimique. Cette augmentation des teneurs en nitrate est consécutive à la dégradation de l'ammonium en milieu aérobie par nitrification.

Sur le site, les concentrations en nitrates sont très faibles. La Figure 39 met en évidence que les nitrates, qui sont des accepteurs d'électrons, sont consommés durant la biodégradation des hydrocarbures sur le site.

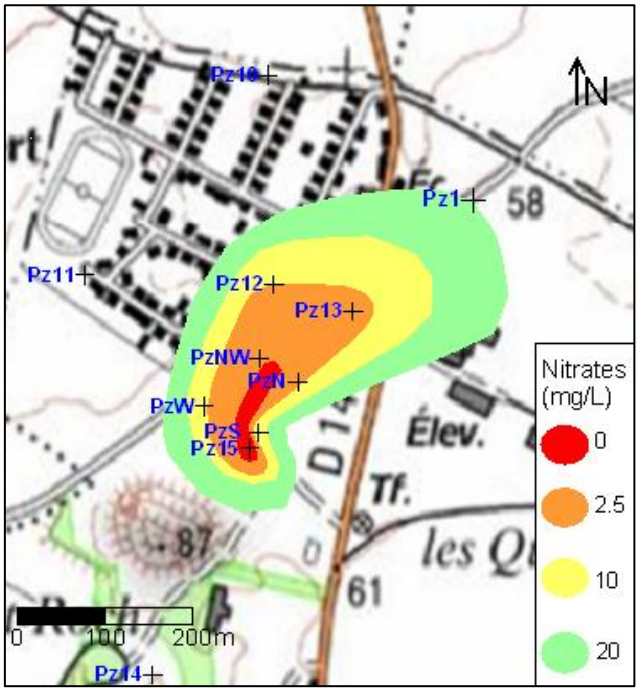


Figure 39 : Isoconcentrations en nitrate réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de mars 2005 à mai 2012

- **Nitrites**

Les données collectées pour les nitrites sont synthétisées en Annexe 5. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304. Les nitrites résultent de la dégradation des hydrocarbures via le processus de réduction des nitrates. Une production de nitrites à partir de la réduction des nitrates est enregistrée en Pz12, Pz11, PzS et Pz13 en novembre 2011 et mai 2012.

- **Fer II**

Des données exploitables pour le fer II (très instable) sont disponibles uniquement pour les campagnes juin 2009, décembre 2009 et novembre 2011. Ces données sont synthétisées en Annexe 5. Le fer II est analysé sur site par photométrie dans un photo-spectromètre de type Merck Spectroquant NOVA 60. Le fer II est produit par réduction du fer III. Ce dernier est un accepteur d'électron présent sous forme solide dans les sols. Une production de fer II à partir de la réduction du fer III est enregistrée majoritairement en Pz13 mais aussi en Pz12, Pz15, PzNinfra et PzW.

- **Sulfates**

L'ensemble des données collectées sur les sulfates sont présentées en Annexe 3. Les analyses ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 10304. La pollution en sulfates provient du rejet des eaux résiduaires produites par la cokerie et des stériles déposés au niveau du terril.

Les concentrations les plus élevées en sulfates sont relevées en PzC, Pz14 et PzS. compte tenu de ces observations, la source de pollution en sulfate se situe principalement au niveau du terril. Cette position de la source couplée à la présence du dôme piézométrique entraine le panache de sulfates vers le sud et en moindre proportion vers le nord. Le panache de sulfate est présenté Figure 40.

Selon l'arrêté du 11 janvier 2007, la teneur en sulfate dans les eaux destinées à la consommation humaine doit être inférieure à 250 mg/L. Les concentrations en sulfates sont inférieures à 250 mg/L sur le forage agricole (F3) situé en amont du site. En aval du site des teneurs en sulfates de 275 mg/L sont enregistrées en Pz12.

Les sulfates sont des accepteurs d'électrons et sont consommés sur le site lors de l'oxydation de la matière organique.

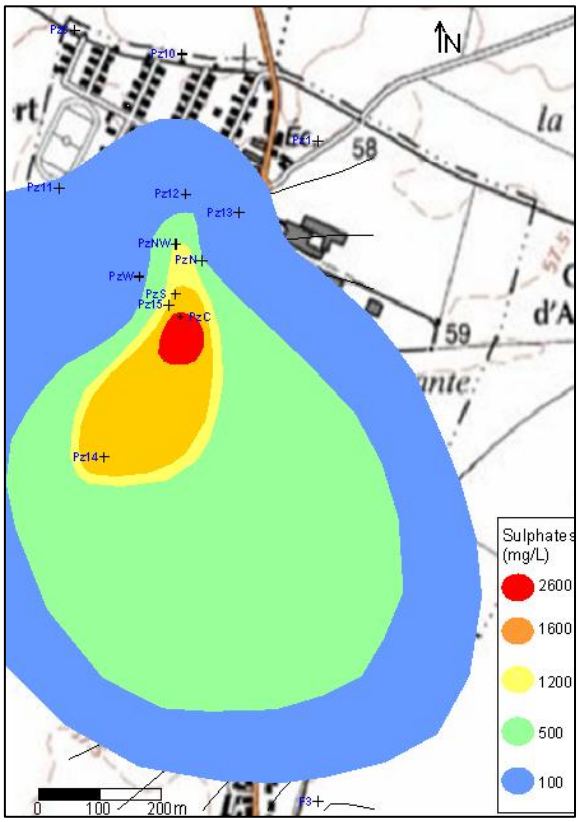


Figure 40 : Isoconcentrations en sulfates réalisées à partir de la moyenne des résultats d'analyses de novembre 2005 à mai 2012

- **Sulfures**

Les données disponibles pour les sulfures sont présentées en Annexe 5. Les analyses ont été réalisé par méthode colorimétriques avec du sel ferrique et de la N,N-Diméthyl-phénylènediamine entrainant la formation d'un complexe coloré, le bleu de méthylène. Sur site, après le prélèvement, les échantillons sont conditionnés par précipitation à l'acétate de zinc à pH>9 (NaOH). Cette méthode d'analyse est quantitative cependant le sulfure est très instable, ce qui rend le dosage difficile. Les

données collectées seront considérées comme des données qualitatives permettant de comparer la quantité de sulfures d'un piézomètre à un autre.

Les sulfures sont produits par réduction des sulfates. La Figure 41 met en évidence une zone sulfato-réductrice au niveau des piézomètres PzS, Pz15, PzN et PzNW.

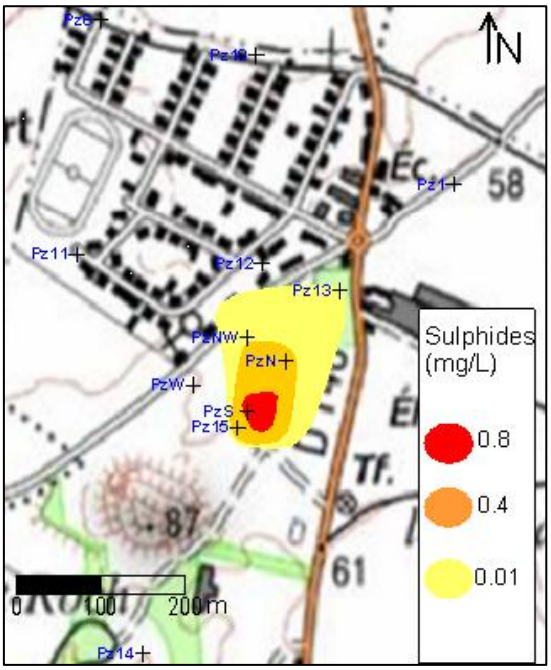


Figure 41 : Isoconcentrations en sulfures réalisées à partir des résultats d'analyses de novembre 2011 et mai 2012

- **Identification des zones de dégradation**

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

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

Les différentes zones de dégradation sont présentées sur la Figure 42.

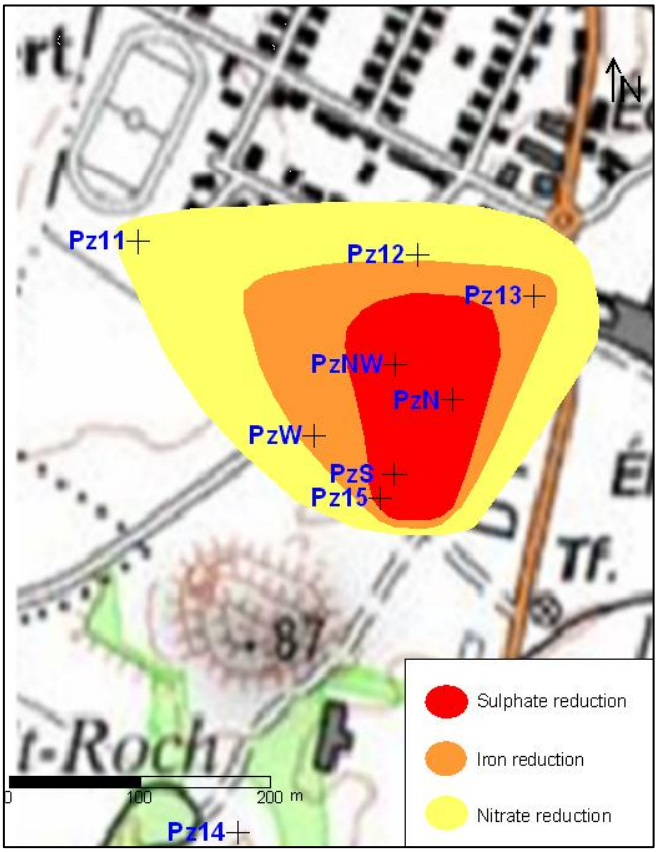


Figure 42 : Répartition des accepteurs d'électrons et des principaux mécanismes de biodégradation des panaches d'hydrocarbures étudiés

4.2.4.5 Conclusion

En conclusion, les panaches des principaux polluants présents sur le site (BTEX, HAP, ammonium, chlorures et sulfates) sont stables. Les données historiques et les données acquises lors du projet ATTENA, ne permettent pas de mettre en évidence une régression ou une diminution des panaches de pollution.

La pollution est majoritairement conscrite au site. Seul le benzène et les sulfates présentent des concentrations supérieures aux limites fixées pour les eaux de consommation. Aussi il est probable que le panache en HAP 6 sorte du site.

Les panaches en accepteurs et donneurs d'électrons permettent de mettre en évidence des zones de dégradation dans le panache de pollution.

4.3 Quantification des mécanismes d'AN

4.3.1 Mécanismes abiotiques

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

4.3.1.1 Convection

Les données historiques (voir §1.1.3.3) indiquent une porosité cinématique de 0,02 et une conductivité moyenne sur site de $1{,}98.10^{-5}$ m/s. Le gradient hydraulique sur site en aval de la zone source (Pz15 – Pz12) est d'environ 0,85 ± 0,5 %. On obtient donc une vitesse de l'eau au niveau du site de 266 ± 17 m/an.

Le gradient hydraulique sur site est 3 fois supérieur au gradient hydraulique rencontré à l'aval du site en raison du dôme piézométrique. Cependant comme l'on rencontre de faible perméabilité sur le site les vitesses d'écoulement sont plus faibles sur site que celle enregistrée hors site.

4.3.1.2 Dispersion

D'après la relation de Xu et Eckstein (1995), la dispersivité longitudinale dans le panache de composés dissous étudié est estimé à 6 m, pour une longueur de panache de 186 m.

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

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

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

4.3.1.3 Diffusion

Les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau sont issus de bases de données bibliographiques. Les fiches toxicologiques de l'INERIS pour le naphtalène et le benzène donnent respectivement les valeurs de coefficients suivantes : $7{,}2.10^{-6}$ et $9{,}8.10^{-6}$ cm²/s.

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

4.3.1.4 Dissolution

Afin de déterminer le potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe, des lixiviations ont été réalisées sur les échantillons de sols prélevés sur la carotte Pz15. Les résultats n'indiquent pas de lixiviation des éléments de type HAP et BTEX des sols. Les échantillons de sols ayant subi une lixiviation contenait peu de phases organiques adsorbées. Aussi, il est possible que les composés organiques volatils de type BTEX et HAP contenus dans les sols se soient volatilisés avant ou pendant la réalisation de la lixiviation.

Le potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe peut être approché par un calcul mené à partir d'une analyse de la composition de la phase organique, des solubilités et de la loi de Raoult. Les résultats sont présentés Tableau 14.

	PzS goudron Xi (%)	Csource (µg/L)
Naphtalène	18.26	5478.5
Acénaphtylène	0.55	21.5
Acénaphtène	4.34	150.5
Fluorène	2.78	55.1
Phénanthrène	2.10	27.1
Anthracène	0.59	0.4
Fluoranthène	1.00	2.6
Pyrène	0.55	0.8
Benzo(a)anthracène	0.36	0.05
Chrysène	0.28	0.0056
Benzo(b)fluoranthène	0.10	0.0012
Benzo(k)fluoranthène	0.11	0.0007
Benzo(a)pyrène	0.02	0.0008
Dibenzo(ah)anthracène	0.02	0.0001
Indéno(123-cd)pyrène	0.09	0.0003
Benzo(ghi)pérylène	0.07	0.0001
Benzène	0.19	3509.0
Toluène	0.21	1081.5
Ethylbenzène	0.01	101.1
m-, p-Xylène	0.28	495.7
o-Xylène	0.08	124.2

Tableau 14 : Potentiel maximal de transfert de la phase organique vers la nappe (Csource) en µg/L

Les concentrations des composés dissous dans la nappe, à l'équilibre, calculées ci-dessus sont inférieures aux concentrations mesurés. Cela peut venir de micro-émulsion phase organique/eau, créé lors du pompage ayant pour conséquence une surestimation des concentrations en composés dissous.

La phase organique étudiée sur le site 2, présente un fort pouvoir de transfert vers la nappe pour le naphtalène, le benzène et le toluène.

4.3.1.5 Volatilisation

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

- **Dans la zone source**

Les concentrations massiques de vapeur à l'équilibre, des composés les plus volatils, calculée à partir de la loi des gaz parfait sont présentées dans le Tableau 15.

	Pression de vapeur (Pa) à 12°C	Pression partielle (Pa)	Cvap-eq (mg/m3)
Naphtalène	3.5	0.6	34.5
Acénaphtylène	2.1	0.01	0.7
Acénaphtène	1.45	0.06	4.1
Fluorène	0.91	0.03	1.8
Benzène	6890	13.2	435.5
Toluène	1930	4.1	157.6
Ethylbenzène	686	0.08	3.8
m-, p-Xylène	509.5	1.4	63.6
o-Xylène	464	0.4	16.1

Tableau 15 : Concentrations de vapeur à l'équilibre et concentrations à saturation dans la phase gazeuse des BTEX et HAP volatilisés depuis la phase organique

Le benzène, le toluène, les m-, p-xylène et le naphtalène sont les composées présentant le plus fort transfert de la phase organique vers la phase gazeuse.

- **Depuis le panache**

Les concentrations massiques de vapeur calculées, des composés les plus volatils dans la phase gazeuse, sont présentées dans le Tableau 16.

	Constante de Henry 12°C [-]	C(Pz15) (mesurée) (µg/L)	Cvap (calculée) (mg/m^3)
Naphtalène	7.45E-03	11000	81.9
Acénaphtylène	7.53E-04	91	0.07
Acénaphtène	1.88E-03	340	0.6
Fluorène	7.53E-04	160	0.1
Benzène	0.126	6400	806.4
Toluène	0.139	2800	389.2
Ethylbenzène	0.152	83	12.6
m-, p-Xylène	0.141	1100	155.1
o-Xylène	0.0986	440	43.4

Tableau 16 : Concentrations en BTEX et HAP dans la phase gazeuse, volatilisée depuis la nappe

L'ensemble des BTEX et le naphtalène sont les composés présentant le plus fort taux de transfert de la phase aqueuse vers la phase gazeuse. Les phénomènes de volatilisation sont environ deux fois plus importants depuis la phase aqueuse que depuis la phase organique.

Afin d'évaluer les transferts gazeux au temps t, des analyses de gaz sur cartouches ont été réalisées en novembre 2011 sur l'ensemble des piézairs installées sur le site (cf. 4.2.3). Les résultats observés sur un piézair situé à proximité des anciennes mares à goudron (PzA2) sont présentés Tableau 17.

	C(PzA2) mg/m3
Naphtalène	0.008
Benzène	301.0
Toluène	17.4
Ethylbenzène	1.7
m-, p-Xylène	4.6
o-Xylène	1.3

Tableau 17 : Concentrations en BTEX et naphtalène au temps t dans la phase gazeuse située au niveau de PzA2

En conclusion, le potentiel maximal de transfert de volatilisation se situe entre la nappe et la ZNS. Les transferts gazeux mesurés au temps t, dans le piézair PzA2, montrent une importante phase gazeuse de benzène (24% du benzène potentiellement transférable calculé, cf. Tableau 14, 15 et 16).

4.3.1.6 Adsorption

Le coefficient de partage entre les phases solide et liquide (K_d) a été estimé de deux manières différentes : par des données de la littérature et par des essais en laboratoire menées au CNRSSP dans le cadre de la thèse de E. Jayr, 2001.

Dans le cas du site 2, la surface d'adsorption considérée est la craie. Son contenu en carbone organique est faible voire indétectable. Seul un échantillon, dont le contenu en HAP est plus élevé, présente une teneur en carbone organique égale à 0,1% (E. Jayr, 2001). Le carbone organique détecté provient d'une source exogène, sans doute de la pollution liée aux goudrons (E. Jayr, 2001).

La relation linéaire d'énergie libre pour les HAP et les BTEX de Karickhoff (1981) (cf. Annexe 6) est utilisée pour estimer le coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc} à partir du coefficient de partition octanol-eau K_{ow} que l'on retrouve dans la littérature (cf. Annexe 7).

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

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

Les résultats sont présentés dans le Tableau 18.

	log Kow [-]	log Koc (L/Kg)	Kd (L/Kg)
Naphtalène	3.37	2.99	0.97
Acénaphtylène	4.07	3.68	4.78
Acénaphtène	4.33	3.94	8.64
Fluorène	4.18	3.79	6.14
Phénanthrène	4.46	4.06	11.61
Anthracène	4.45	4.06	11.35
Fluoranthène	5.33	4.93	84.21
Pyrène	5.32	4.92	82.32
Benzo(a)anthracène	5.61	5.20	159.33
Chrysène	5.61	5.20	159.33
Benzo(b)fluoranthène	6.57	6.15	1418.18
Benzo(k)fluoranthène	6.84	6.42	2622.77
Benzo(a)pyrène	6.04	5.63	424.19
Dibenzo(ah)anthracène	5.97	5.56	361.68
Indéno(123-cd)pyrène	7.66	7.23	16972.27
Benzo(ghi)pérylène	7.23	6.80	6374.85
Benzène	2.13	1.76	0.06
Toluène	2.75	2.37	0.24
Ethylbenzène	3.14	2.76	0.57
m-, p-Xylène	3.19	2.81	0.64
o-Xylène	3.13	2.75	0.56

Tableau 18 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique et coefficient de partage entre les phases solides et liquides des BTEX et HAP sur la craie

Le naphtalène et surtout les BTEX ont un pouvoir d'adsorption sur la matière organique très faible. Ce pouvoir d'adsorption augmente rapidement pour les HAP peu solubles (HAP à 4, 5 et 6 cycles).

Des essais en laboratoire menés à partir de lixiviats de goudron mis en contact avec de la craie, mettent en évidence une adsorption des HAP sur la matrice. L'intensité de l'adsorption est variable suivant les HAP considérés. Sans être négligeable, elle est relativement faible pour le naphtalène ($K_d = 0{,}57\ L/Kg$), mais augmente rapidement avec l'hydrophobicité de la molécule ($K_d = 5{,}95\ L/Kg$ pour le pyrène) (Jayr, 2001).

La comparaison des coefficients d'adsorption obtenus en condition multi-polluants (lixiviat de goudron) et mono-polluant (polluant en solution aqueuse pure) montre que la présence d'autres polluants organiques dans la phase aqueuse a pour effet d'augmenter légèrement l'adsorption du naphtalène et du phénanthrène sur la craie (Jayr, 2001).

Les résultats obtenus sont présentés Tableau 19.

Contact	Multi-polluants			Mono-polluant	
Polluants	HAP 16	Naphtalène	Phénanthrène	Naphtalène	Phénanthrène
Kd (L/Kg)	0.63	0.57	3.25	0.37	3.16

Tableau 19 : Coefficients d'adsorption des HAP 16, du naphtalène et du phénanthrène sur la craie en contact avec l'eau ou un lixiviat de goudron

Les coefficients de partage entre les phases solides et liquides (K_d) calculé à partir des données de la littérature sont supérieurs à ceux obtenus par les essais en laboratoire. Il est possible que la teneur en carbone organique de la craie ait été surestimée lors du calcul.

4.3.1.7 Dilution

Aucun phénomène de dilution d'origine anthropique n'a été détecté au niveau du panache de pollution du site 2. L'infiltration des eaux météoriques peut être considérée comme un phénomène de dilution, du panache gazeux au droit de la zone source et, de la masse d'eau pollué au droit du panache de pollution.

Les données climatologiques considérées comme représentatives de la zone d'étude, afin de déterminer la pluie utile (la recharge), sont celles de la station Météo-France de Lesquin. Ces données donnent une hauteur moyenne de précipitations de 745 mm/an, une évapotranspiration moyenne de 726 mm/an et une recharge moyenne de 280 mm/an, moyenne sur 26 ans (période 1980-2006).

Les fortes pentes au niveau du terril entrainent une zone d'infiltration préférentielle estimée à 500 mm/an.

4.3.2 Mécanismes biotiques

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

4.3.2.1 Bilan électronique

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

La quantité de naphtalène et de BTEX, potentiellement consommée, par les différents accepteurs d'électrons présent dans le panache de composé dissous du site 2 est présentée Tableau 20. La quantité de chaque accepteur d'électrons nécessaire pour consommer 1 mg de l'ensemble naphtalène/BTEX a été déterminée en fonction de la quantité nécessaire pour consommer 1 mg de chacun des composés pondéré par la fraction massique du composé dans la nappe.

Accepteurs d'électrons	Sulfate	Nitrate	FeIII
Concentration dans l'eau à l'amont des zones sources (mg/L)	2631.0	59.0	8.2
Masse nécessaire à la dégradation de 1 mg de Naphtalène/BTEX (mg)	4.5	4.7	40.1
Masse de Naphtalène/BTEX qui peut être dégradée dans 1 litre d'eau de la nappe (mg/L)	587.6	12.7	0.2

Tableau 20 : Quantité de l'ensemble naphtalène/BTEX susceptible d'être consommé en fonction de la quantité d'accepteur d'électrons présent dans le panache de composé dissous

Les quantités de naphtalène et de BTEX dissous dans la nappe à proximité de la zone source, au niveau du piézomètre Pz15, sont présentés Tableau 21.

	Naphtalène	Benzène	Toluène	Ethybenzène	Xylène	Somme
Pz15 (mg/L)	10.3	6.6	2.9	0.1	1.4	21.1

Tableau 21 : Concentration moyenne en naphtalène et en BTEX dans le piézomètre Pz15 (moyenne de novembre 2011 à mai 2012)

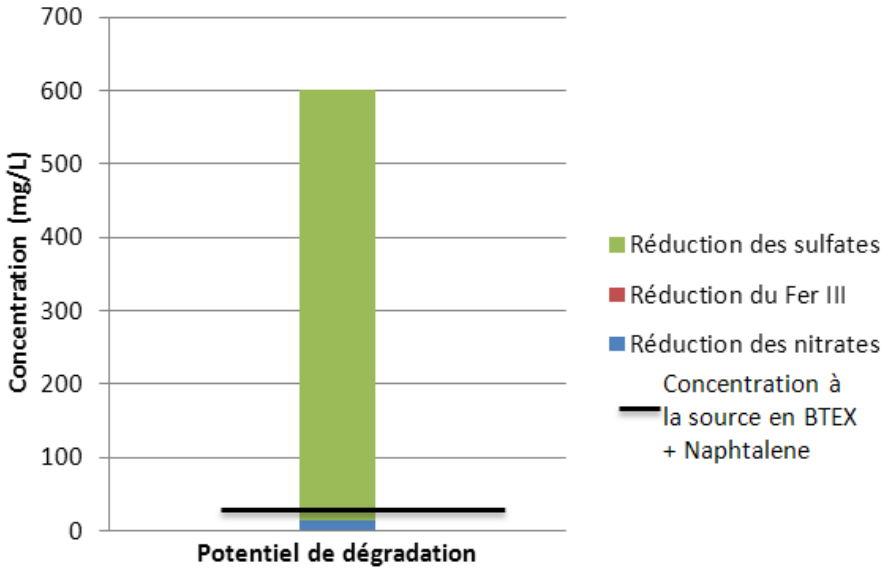


Figure 43 : Quantité de BTEX et de naphtalène pouvant être dégradée par les différents accepteurs d'électrons

La Figure 43 montre que les quantités de nitrates et de fer III dans l'aquifère sont limitant pour la dégradation du naphtalène et des BTEX. Environ la moitié de l'ensemble naphtalène/BTEX peut être dégradé par les phénomènes de dénitrification et de réduction du fer III. Des conditions plus réductrices sont nécessaires pour dégrader l'autre moitié par sulfato-réduction. La quantité de sulfate est suffisante pour dégrader l'ensemble du naphtalène et des BTEX présent dans le panache de composé dissous.

4.3.2.2 Techniques de régression

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

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

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

Le taux de biodégradation du naphtalène peut être approché en comparant l'évolution des concentrations dans le panache en naphtalène et en acénaphtène. L'acénaphtène est peu biodégradable en condition anaérobie (Chang, 2002). De plus, le coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et la constante de Henry (H) du naphtalène et de l'acénaphtène, présentés Tableau 22, sont du même ordre de grandeur.

	Naphtalène	**Acénaphtène**
Koc (L/Kg)	1250	4578
H (Pa.m^3/mol)	48,9	14,7

Tableau 22 : Coefficient d'adsorption sur la matière organique (Koc) et constante de Henry (H) du naphtalène et de l'acénaphtène

En considérant que le long du panache entre Pz15, PzS et PzNW, l'acénaphtène n'est pas dégradé et que la diminution des concentrations est la cause des autres phénomènes impliqués dans l'atténuation naturelle. A partir de ces hypothèses le taux de biodégradation du naphtalène entre Pz15-PzS et Pz15-PzNW peut être approché. Les résultats sont présentés sur la Figure 44.

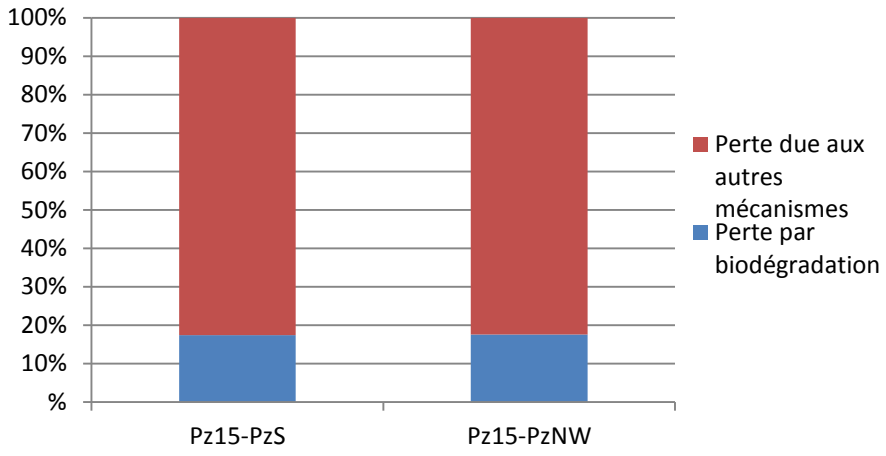


Figure 44 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle pour le naphtalène dans le panache entre Pz15-PzS et Pz15-PzNW

En conclusion, le taux de biodégradation du naphtalène entre Pz15 et PzS, et entre Pz15 et PzNW est d'environ 17,5 %. Il est important de noter que la différence d'adsorption entre le naphtalène et l'acénaphtène entraîne une sous-estimation de la biodégradation du naphtalène. Dans ce cas, l'acénaphtène n'étant pas un traceur parfait du naphtalène, cette méthode est semi-quantitative.

4.3.2.3 Bilan de masse

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

Le panache est divisé en trois volumes cibles dans lesquels les bilans de masse sont réalisés afin de déduire par différences les mécanismes de dispersion, de dilution et de biodégradation. Le lessivage et la volatilisation sont estimés à l'aide de grandeurs acquises sur le site. Le bilan de masse a été mis en œuvre entre les sections 1 et 2, en conditions anaérobies en concordance avec les données terrains (cf. 3.2.3.4).

Au vue de la localisation des panaches de composés organiques (HAP et BTEX), 2 sections perpendiculaires à l'écoulement ont été retenues pour les bilans de masse. Elles sont illustrées Figure 45. La section 1 est située au niveau de la zone source, la largeur de la section est de 110 m et l'épaisseur moyenne de la nappe est de 33 m. La section 2 est située à 214 m de la source, la largeur de la section est de 350 m et l'épaisseur moyenne de la nappe est de 36,9 m.

Une vitesse moyenne de Darcy est retenue pour chaque section, soit 0,025 m/jr pour la section 1 et 0,032 m/jr pour la section 2. La porosité cinématique retenue pour le modèle est de 2% et la dispersivité transversale est fixée à 2 m.

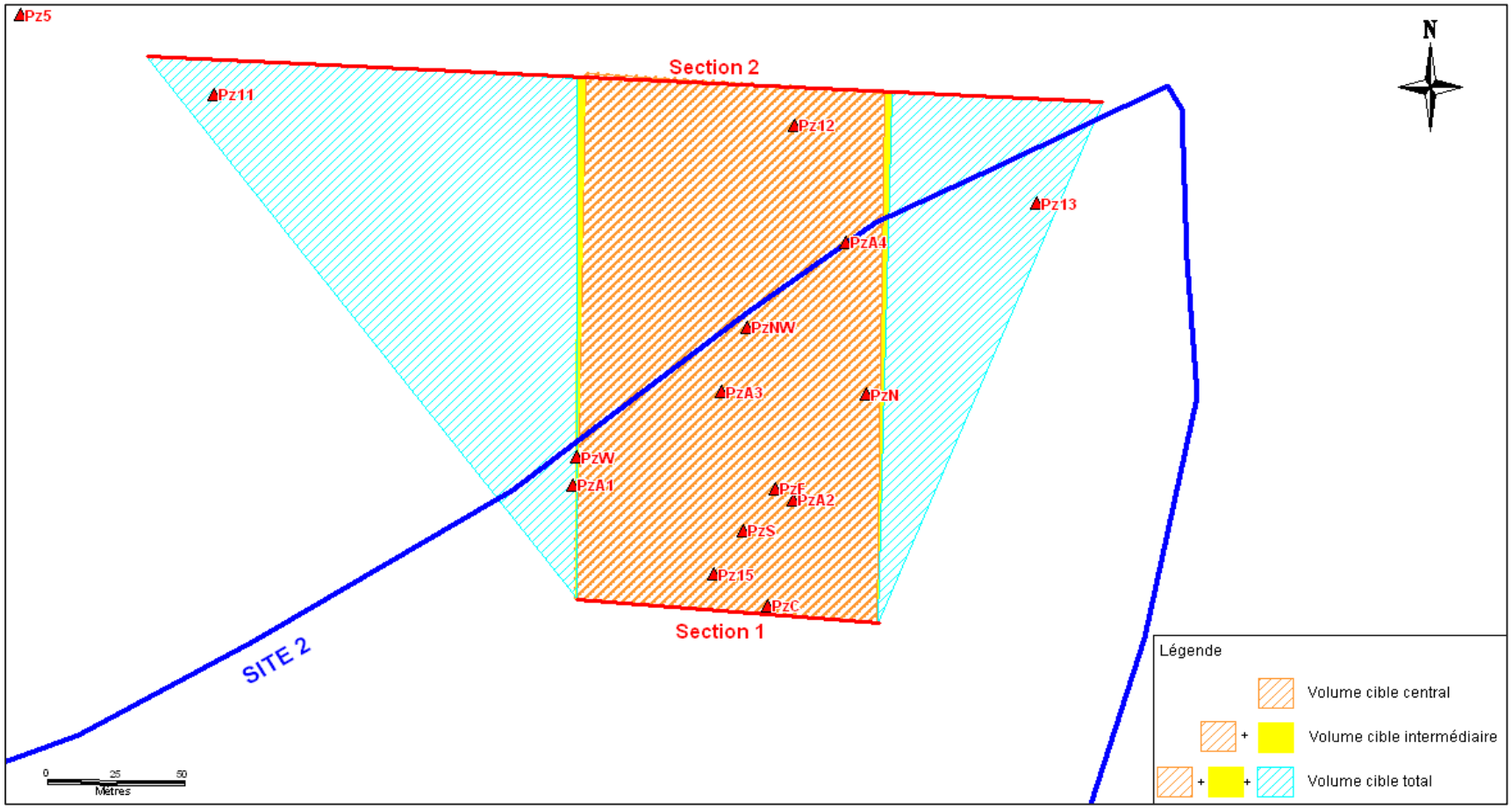


Figure 45 : Section retenue pour le bilan de masse

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

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

- **Flux convectif de composés dissous**

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

$$J_{\beta}^{dissous} = C_{\beta} . U . S$$

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

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

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

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

Pour chacune des sections considérées, les flux massiques convectif sont présentés sur les Tableau 23 et Tableau 24.

Section 1							
sous-section		**Largeur (m)**	**Naphtalène (µg/L)**	**Benzène (µg/L)**	**Toluène (µg/L)**	**Ethybenzène (µg/L)**	**Xylène (µg/L)**
S1 est	PzC	53	13090	10527	2201	71	897
	PzS	10	1888	2950	363	16	192
S1 ouest	Pz15	47	11000	6550	2900	58	1360
Cmoy(Section 1) (µg/L)			11179	8139	2333	60	1031
Flux (Section 1) (g/j)			1014	739	212	5	94

Tableau 23 : Caractéristiques retenues pour la section 1 dans la nappe

Section 2							
sous-section		**Largeur (m)**	**Naphtalène (µg/L)**	**Benzène (µg/L)**	**Toluène (µg/L)**	**Ethybenzène (µg/L)**	**Xylène (µg/L)**
S2 est dil-disp	Pz13	99.0	23	215	0	2	7
S2 est disp		1.2	0	0	0	0	0
S2	Pz12-NW-N	110.0	1337	1958	187	16	123
S2 ouest disp	PzW	1.2	52	337	10	4	10
S2 ouest dil-disp	Pz11	138.6	9	57	0	0	3
Cmoy(centre) (µg/L)			1337	1958	187	16	123
Cmoy(interm) (µg/L)			1310	1920	183	15	120
Cmoy(total) (µg/L)			430	700	59	6	42
Flux (centre) (g/j)			174	254	24	2	16
Flux (interm) (g/j)			174	255	24	2	16
Flux (total) (g/j)			178	289	24	2	17

Tableau 24 : Caractéristiques retenues pour la section 2 dans la nappe

- **Calcul des pertes de masse par volatilisation**

Des mesures de concentrations gazeuses dans la ZNS, ont permis de calculer le flux diffusif unitaire à partir de la loi de Fick (Kuo, 1999). Des mesures de concentrations gazeuses ont été réalisées lors des campagnes d'avril 2006 et de novembre 2011 (cf. 4.2.3).

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

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

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

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

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

Le bilan de masse du flux de polluant organique volatilisé depuis la nappe pour chaque volume cible est présenté Tableau 25.

	Naphtalène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
Flux volatilisation volume central (g/j)	1,1	95,4	8,0	0,3	1,6
Flux volatilisation volume inter (g/j)	1,1	114,9	9,4	0,2	1,4
Flux volatilisation volume total (g/j)	4,3	191,7	23,4	1,1	4,8

Tableau 25 : Flux diffusifs en polluants organiques volatilisés depuis la nappe pour chacun des volumes cibles

- **Estimation du flux apporté par lessivage**

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

- D'essais de lixiviation en laboratoire (statique ou dynamique). Ces essais posent des problèmes de représentativité spatiale et temporelle du flux de composé atteignant la nappe. De plus dans le cadre de composés organiques volatils ils sont peu adaptés à cause des phénomènes de volatilisation des composées lors de la manipulation des échantillons sur le terrain ou en laboratoire (filtration, purification des lixiviats…) (cf. 4.3.1.4).

- De mesures sur le terrain à l'aide de lysimètre terrain (bougie poreuse…). Cependant de tel dispositif sont rarement utilisé sur site et peuvent être difficile à mettre en place (forte épaisseur de ZNS, importante variation saisonnière du niveau statique…).

L'estimation en composés dissous dans l'eau de lessivage peut être approchée à partir de la concentration en gaz du sol et de la constante de Henry. Afin de garder une marge de sécurité, les calculs de gaz à l'équilibre vont être utilisés à la place des concentrations en gaz mesuré sur site. Cependant, les goudrons contenus dans la ZNS sont vieux et sont aprioris exempt de composés organiques volatils (notamment BTEX et naphtalène), seules les concentrations gazeuses calculées à partir des concentrations dans la nappe avec un modèle d'équilibre local seront pris en compte (cf. 4.3.1.5).

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

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

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

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

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

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

Le bilan de masse du flux de polluant organique lessivé par la pluie par solubilisation des vapeurs pour chaque volume cible est présenté Tableau 26.

	Naphtalène	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
flux lessivage centre (g/j)	59.33	47.86	11.94	0.36	5.47
flux lessivage inter (g/j)	23.90	35.05	3.35	0.28	2.20
flux lessivage total (g/j)	25.90	41.21	3.56	0.33	2.48

Tableau 26 : Flux de polluant lessivé par les pluies dans la ZNS depuis le panache gazeux

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En fonction des panaches en accepteurs et donneurs d'électrons, nous avons fait l'hypothèse que le taux de biodégradation est uniforme dans les trois volumes cibles.

Le bilan de masse entre les sections amont et aval est présenté Tableau 27 pour les 3 volumes cibles.

	Naphtalène	Benzène	Toluène	Ethybenzène	Xylènes
Flux dillution (g/L)	590,8	307,0	128,1	2,7	54,8
Flux dispersion (g/L)	38,4	33,8	10,5	0,0	3,3
R bio (g/m3/j) hyp 1	0,02	0,006	0,003	0,00005	0,001
Flux volatilisé centre (g/L)	1,1	95,4	8,0	0,3	1,6
Flux lessivé centre (g/L)	59,3	47,9	11,9	0,4	5,5
Différence amont-aval (g/L)	840,8	484,3	187,4	3,4	77,6
% Volatilisation (perte) cent	0,1	19,7	4,3	7,4	2,1
% lessivage (apport) cent	-7,1	-9,9	-6,4	-10,5	-7,1
% dilution (perte) cent	70,3	63,8	68,4	79,7	70,7
% dispersion (perte) cent	4,6	7,0	5,6	1,3	4,3
% biodégradation cent	32,1	19,4	28,1	22,1	30,0
Flux volatilisé int(mg/L)	1,1	114,9	9,4	0,2	1,4
Flux lessivé int (mg/L)	23,9	35,0	3,3	0,3	2,2
Différence amont-aval (g/L)	840,7	483,8	187,4	3,4	77,6
% Volatilisation (perte) int	0,1	23,8	5,0	6,0	1,8
% lessivage (apport) int	-2,8	-7,2	-1,8	-8,2	-2,8
% dilution (perte) int	70,3	63,9	68,4	79,8	70,7
% biodégradation int	32,4	19,6	28,4	22,4	30,3
Flux volatilisé tot (g/L)	4,3	191,7	23,4	1,1	4,8
Flux lessivé tot (g/L)	25,9	41,2	3,6	0,3	2,5
Différence amont-aval (g/L)	836,6	449,4	187,4	3,2	76,4
% Volatilisation (perte) tot	0,5	42,7	12,5	33,8	6,3
% lessivage (apport) tot	-3,1	-9,2	-1,9	-10,3	-3,2
% biodégradation tot	102,6	66,5	89,4	76,5	96,9

Tableau 27 : Bilan de masse dans les 3 volumes cibles

La contribution de chaque mécanisme peut être calculée uniquement dans le volume central. La dilution et la dispersion ne sont pas considérées dans le bilan de masse réalisé sur le volume total. Cela entraine une surestimation du taux de biodégradation pour le naphtalène dans le volume total.

Les Figure 46 et Figure 47 présente la contribution de chaque mécanisme responsable de l'atténuation naturelle dans le panache de composé dissous au niveau du volume central.

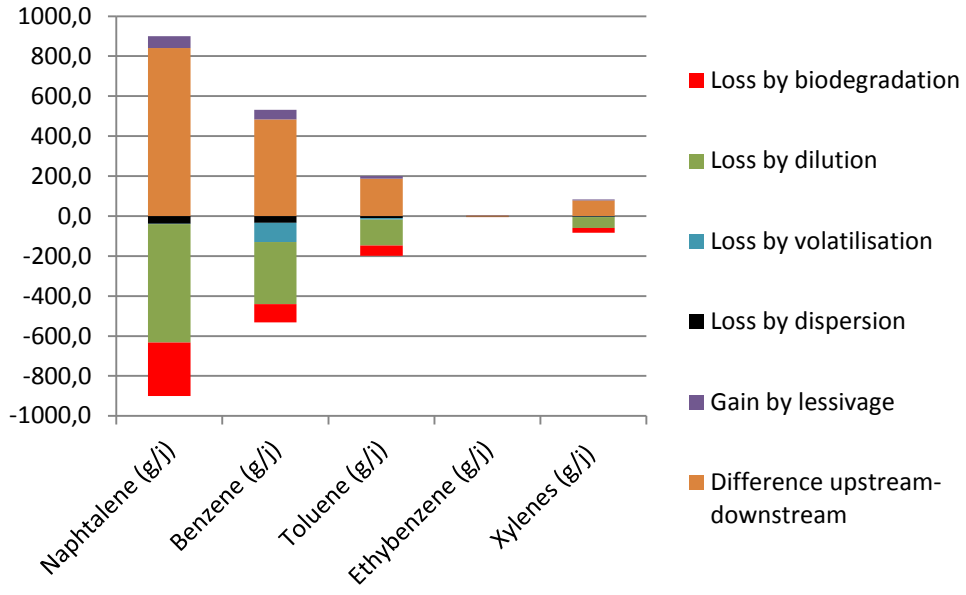


Figure 46 : Flux des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central

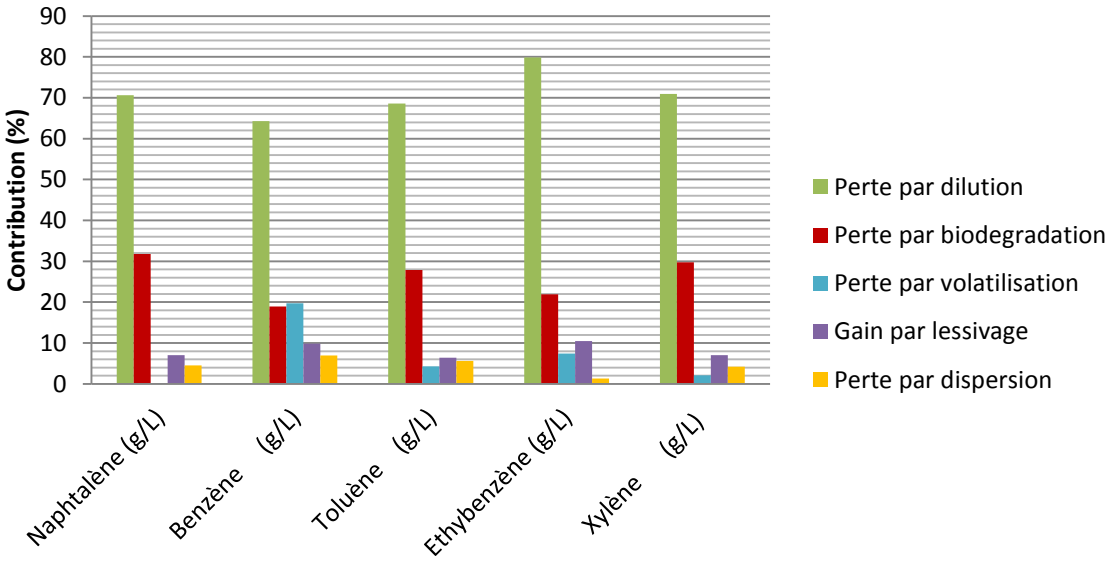


Figure 47 : Contribution des mécanismes d'atténuation naturelle dans le volume central

En conclusion, les résultats du bilan de masse réalisée sur le panache de composés organiques présent sur le site 2 mettent en évidence les points suivants :

- Sur l'ensemble des volumes cibles, l'ensemble des composés étudiés montrent une diminution du flux de composés dissous transporté par la nappe entre la section amont et la section aval.
- La dispersion, malgré l'hypothèse haute retenue, apporte une contribution faible à la diminution du flux (de 6 à 10 % selon les composés).

- Pour l'ensemble des composés, la dilution est le mécanisme prépondérant dans le volume central. Ce mécanisme est responsable à hauteur de 64 à 80 % de la différence de flux observée entre la section 1 et la section 2.
- Le deuxième mécanisme prépondérant dans la diminution du flux de composés est la biodégradation. Le naphtalène est le composé majoritairement biodégradé (32 %) alors que le benzène est le composé le moins biodégradé (20 %).

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

Dispersion : En retenant l'hypothèse basse ($\alpha_T = 0{,}6$) , le flux de dispersion est divisé par 1,1. La diminution des phénomènes de dispersion n'a pas d'influence sur le taux de biodégradation.

Lessivage des vapeurs de la ZNS par la pluie : En retenant les concentrations gazeuses mesurées, les concentrations en vapeurs sont de 3 à 40 fois inférieures à celles retenues dans le scénario de référence (concentrations en vapeurs à l'équilibre local). Le flux de lessivage est diminué de 75 à 97,5 %. La diminution du flux de lessivage a pour conséquence prépondérante la diminution du flux de dispersion de 28,5 à 98 %. Le taux de biodégradation est de 2 à 12 % inférieur à celui calculé dans le scénario de référence.

Volatilisation : Les mesures de gaz réalisées sur le terrain sont soumises à de grande variation dépendante des conditions atmosphériques, de la technique de prélèvement et d'analyse. Par conséquent, la sensibilité du modèle a été testée pour des flux de volatilisation divisé ou multiplié par 2. L'augmentation du flux de volatilisation a pour conséquent la diminution importante du taux de biodégradation, notamment pour le benzène (-64 %) et l'éthylbenzène (-44 %). A contrario, la diminution du flux de volatilisation par 2, entraine une augmentation du taux de biodégradation de 24 % pour le benzène et 18 % pour l'éthylbenzène.

Dilution : La largeur de la section aval joue une influence sur la dilution. Dans le cas d'une diminution de la section aval de 350 à 200 m, alors le flux de dilution est diminué de 0 à 2 %. Le taux de biodégradation est augmenté de 0,3 à 7 %. L'augmentation la plus importante du taux de biodégradation est enregistrée sur le benzène et l'éthylbenzène. L'augmentation de la largeur de la section aval de 350 à 500 m a pour conséquence l'augmentation du flux de dilution de 0 à 2 % et la diminution du taux de biodégradation de 0,3 à 7 %.

Concentration dans le panache de composé dissous : Dans le cas d'une diminution par 2 des concentrations dans l'eau de la nappe, alors les parts de lessivage et de dispersion augmentent d'un facteur 2, le taux de biodégradation diminue de 50 % pour le benzène, de 30 % pour l'éthylbenzène et de 11 % pour le toluène. Une augmentation par 2 des concentrations a pour conséquence l'augmentation du taux de biodégradation de 20 % pour le benzène, de 13 % pour l'éthylbenzène et de 5 % pour le toluène.

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

- une diminution du taux de biodégradation prépondérante pour le benzène (-12,5 %) et l'éthylbenzène (-7,7 %) ;
- une augmentation du taux de biodégradation prépondérante pour le benzène (+7,7%) et pour l'éthylbenzène (+4,9 %).

Des valeurs de porosité cinématique de 1 % et de 5 % ne modifient pas le bilan de masse en termes de prépondérance des mécanismes.

En conclusion, la variation des paramètres du modèle entraine de fortes variations du taux de biodégradation notamment pour le benzène et l'éthylbenzène et dans une moindre mesure pour le toluène. Pour le naphtalène et les xylènes, le modèle est très peu sensible aux variations des paramètres. En prenant en compte les différents paramètres testés, les variations du taux de biodégradation sont présentées Figure 48.

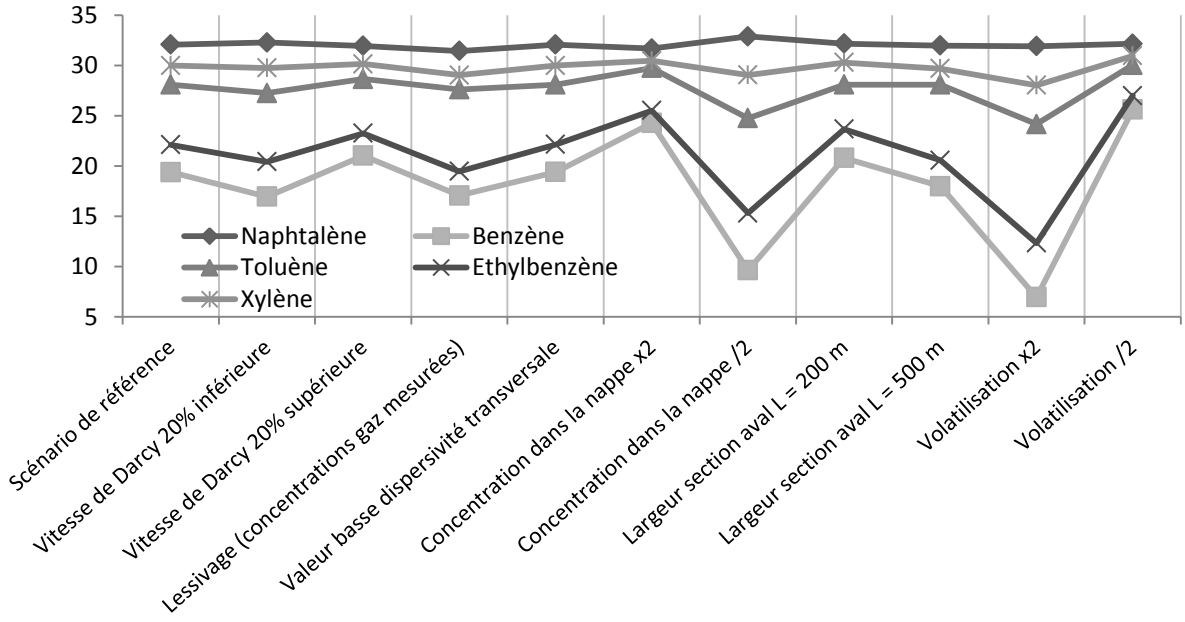


Figure 48 : Synthèse des taux de biodégradation obtenus par différent scénarii

4.3.2.4 Les mesures isotopiques

Des analyses isotopiques des polluants organiques ont été réalisées sur le site 2, afin d'obtenir des informations nécessaires pour la mise en évidence et la quantification des processus de biodégradation. La mise en œuvre des analyses isotopiques et l'interprétation des résultats permettant de quantifier la biodégradation des polluants organiques sont explicités sur le guide méthodologique pour l'utilisation des approches isotopiques dans le cadre de la démonstration d'atténuation naturelle (Blessing et al., 2012).

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

Des analyses isotopiques en carbone et en hydrogène ($\delta^{13}C$ et δD), pour les BTEX et le naphtalène ont pu être réalisées sur les piézomètres Pz15, PzS, PzW, PzN, PzNW et Pz12.

- **Caractérisation isotopiques du benzène et du naphtalène issus du goudron de houille**

Les analyses isotopiques réalisées sur les eaux prélevées dans le piézomètre Pz15, présentant les concentrations en benzène et en naphtalène les plus élevés (concentration d'environ 10 mg/L de naphtalène et d'environ 6 mg/L de benzène), donne des valeurs de fractionnement isotopiques en carbone 13 et en deutérium typiques des sources de pollution provenant de goudron. Les signatures isotopiques en benzène et en naphtalène de plusieurs goudron sont présentés Figure 49.

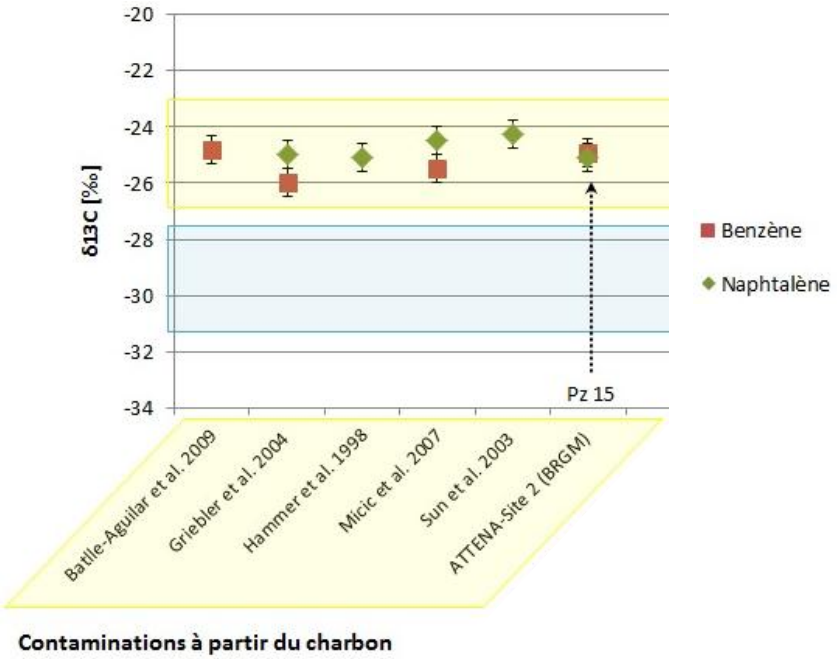


Figure 49 : Signatures isotopiques en ^{13}C du benzène et du naphtalène issue de différentes pollutions aux goudrons de houille (Blessing et al., 2012)

L'enrichissement isotopique en carbone 13 et en deutérium du fractionnement isotopique des composés organiques présent dans le piézomètre Pz15 pourra permettre de mettre en évidence la dégradation des composés.

- **Mise en évidence du fractionnement isotopique du benzène et du naphtalène**

La diminution des concentrations en naphtalènes et en benzène à l'aval de la zone source est accompagnée d'un enrichissement isotopique en carbone 13 pour ces deux composés. Les résultats sont présentés Figure 50 et Figure 51.

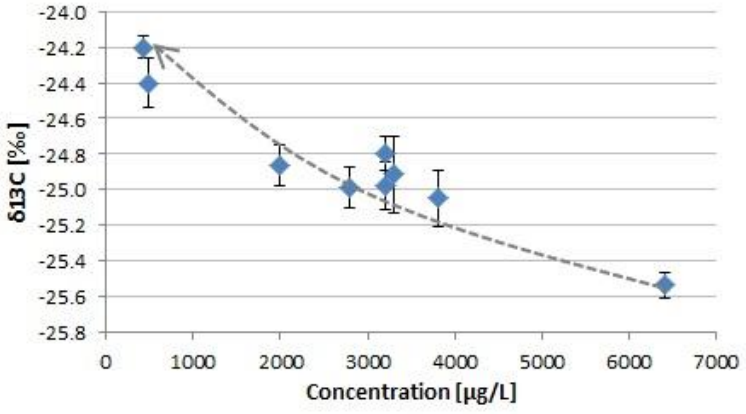


Figure 50 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du benzène le long du panache de pollution (Blessing et al., 2012)

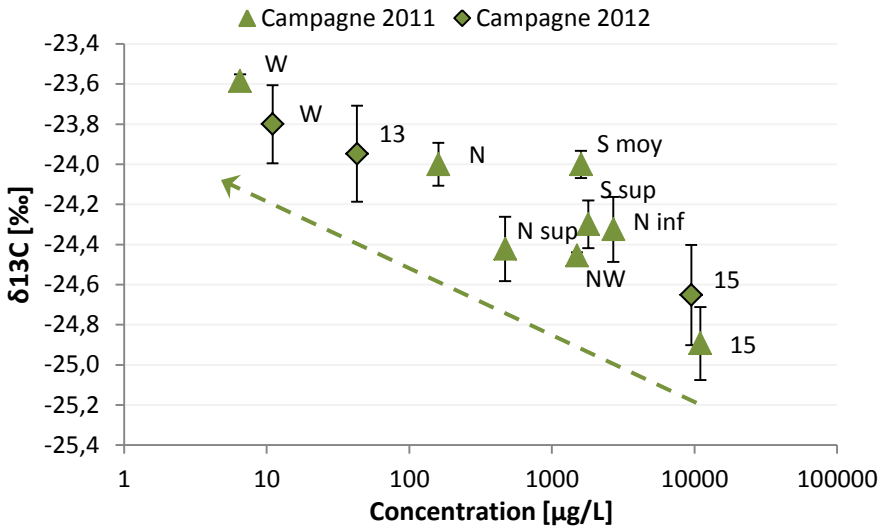


Figure 51 : Corrélation entre la concentration et la composition isotopique du naphtalène le long du panache de pollution (Blessing et al., 2012)

L'analyse isotopique du benzène et du naphtalène permet de prouver d'une façon indépendante (en absence de métabolite) la dégradation microbiologique des polluants dans les eaux souterraines du site 2.

- **Quantification de la biodégradation du benzène et du toluène**

Il est possible de déterminer le facteur d'enrichissement $\varepsilon_{terrain}$, qui met en relation la variation des teneurs avec les changements isotopiques observés. Ce facteur permet de mettre en évidence la corrélation entre la concentration et la composition isotopique. La droite de corrélation permet de juger si les processus de dégradation suivent une cinétique de premier ordre (modèle de Rayleigh). La corrélation entre la diminution des concentrations et l'enrichissement isotopique est présentée pour le benzène sur la Figure 52.

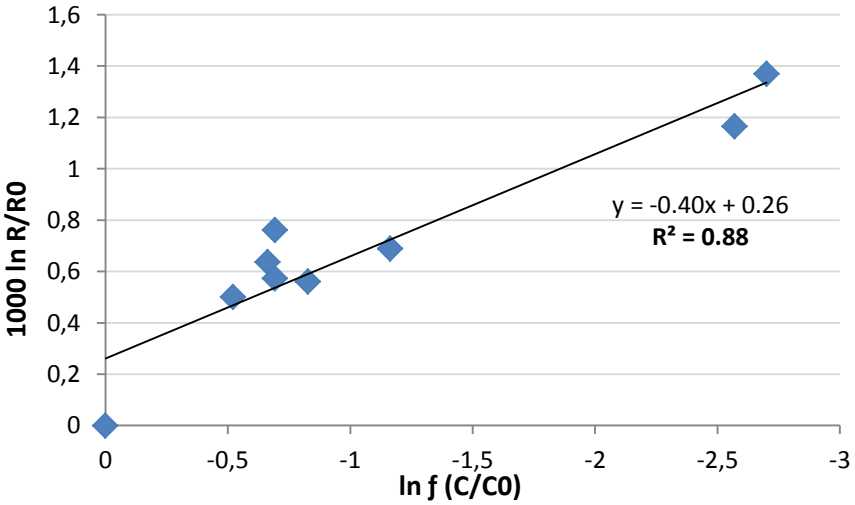


Figure 52 : Corrélation entre la diminution des concentrations et l'enrichissement isotopique du benzène

On observe une bonne corrélation (R^2=0,88) entre la diminution des concentrations et l'enrichissement isotopique du benzène. Cela met en évidence que la dégradation du benzène sur le site 2 suit le modèle de Rayleigh.

Le facteur d'enrichissement $\varepsilon_{terrain}$ du benzène est de -0,4‰, cette valeur est faible par rapport à des valeurs reportée en microcosme (de -0,8 à 4,3‰). Cela indique qu'il y a également d'autres processus (dilution, sorption, volatilisation) qui contribuent à la diminution des concentrations des BTEX et du naphtalène sur le site 2.

Une quantification précise de la biodégradation d'un composé sur le site étudié implique de connaitre les facteurs d'enrichissement spécifique pour les conditions présentes sur ce site. En l'absence des facteurs appropriés, il est possible d'appliquer des valeurs issues de la littérature pour une première estimation du degré de biodégradation.

Le couplage d'enrichissements isotopiques analysés pour le carbone et pour l'hydrogène, présenté Figure 53, permet d'identifier la voie de dégradation du composé.

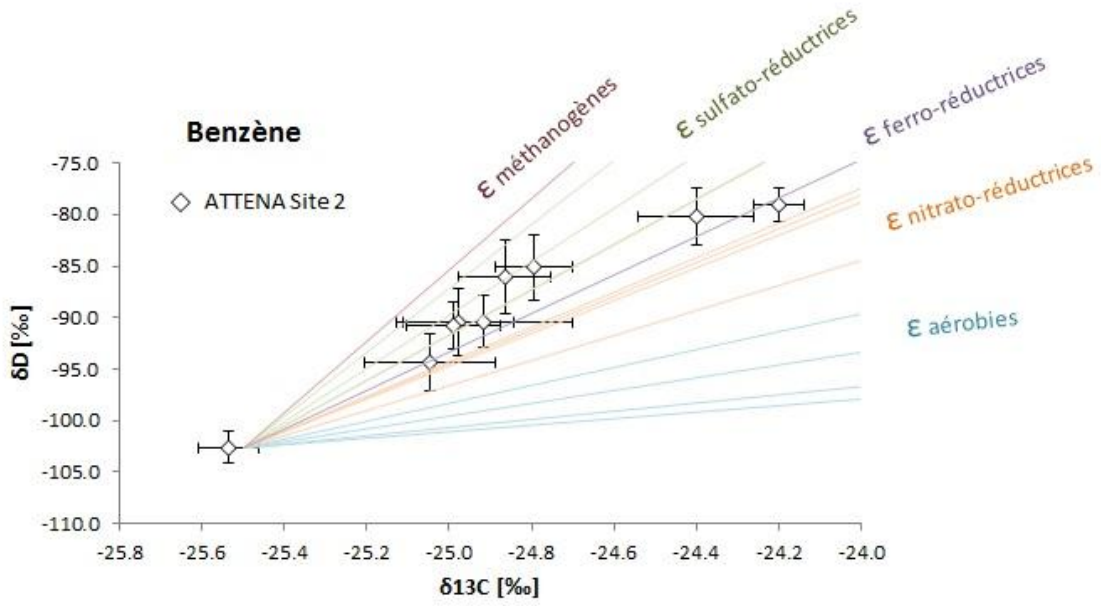


Figure 53 : Couplage des données $\delta^{13}C$ et δD permettant d'identifier les mécanismes de dégradation du benzène (Blessing et al., 2012)

Conformément aux observations réalisées sur le terrain pour la zone étudiée (Pz15, PzS, PzNW, PzN, PzW et Pz12, cf. Figure 42), les conditions de biodégradation sont sulfato-réductrice et ferro-réductrice.

Les variations isotopiques observées sur ce site correspondent à des facteurs d'enrichissement (ε) en carbone entre -2.5 à -3.6‰, et en hydrogène de -55 à -79‰ reportés dans la littérature (Blessing et al., 2012) pour des microcosmes sous conditions sulfato-réductrice et ferro-réductrice.

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

Les taux de biodégradation du benzène et du toluène sont calculés avec les compositions isotopiques ($\delta^{13}C$ et δD) du benzène et du toluène observées au Pz 15 et aux piézomètres situé en aval hydraulique; les résultats sont présentés Figure 54 et Tableau 28 pour le benzène et, Figure 55 et Tableau 29 pour le toluène.

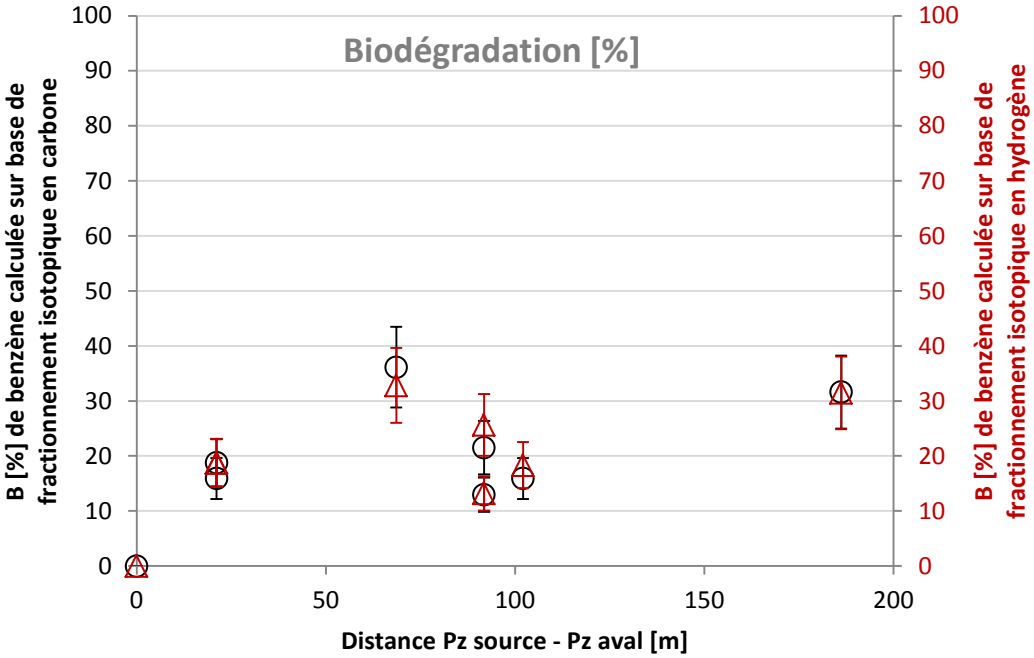


Figure 54 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}C$ (axe des ordonnées primaire, en noir) et δD (axe des ordonnées secondaire, en rouge) (Blessing et al., 2012)

	B [%] carbone	±	B [%] hydrogène	±
Pz15-PzSsupra	15.9	3.7	18.7	4.3
Pz15-PzSmoyen	18.8	4.3	18.7	4.3
Pz15-PzNW	15.9	3.7	18.3	4.2
Pz15-PzNsupra	21.5	4.9	25.6	5.6
Pz15-PzNinfra	13.0	3.1	13.2	3.1
PzW	36.1	7.3	32.8	6.8
Pz12	31.6	6.7	31.5	6.6
Moyenne de biodégradation sur le volume central	21.8	4.8	22.7	5.0

Tableau 28 : Taux de benzène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs $\delta^{13}C$et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz15 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (cf.Figure 45) (Blessing et al., 2012)

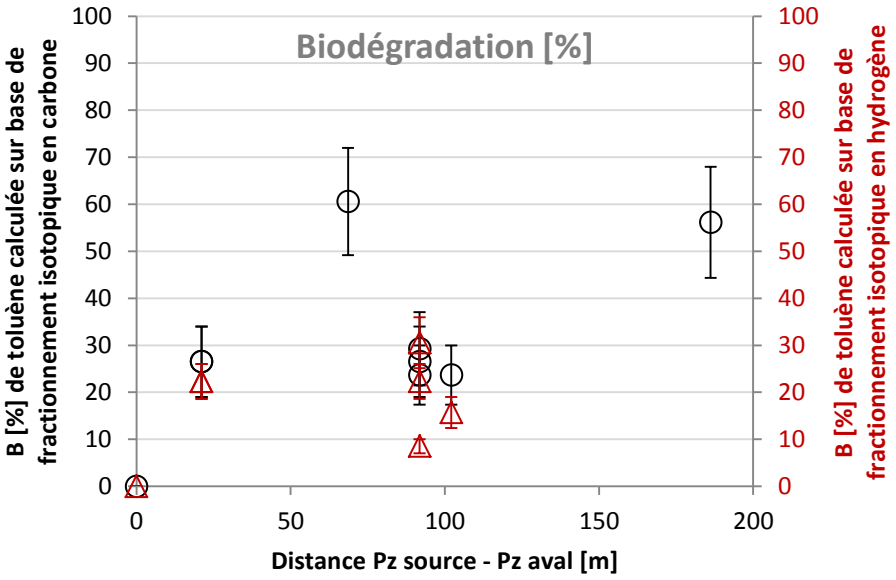


Figure 55 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs δ13C (axe des ordonnées primaire, en noir) et δD (axe des ordonnées secondaire, en rouge) (Blessing et al., 2012)

	B [%] carbone	±	B [%] hydrogène	±
Pz15-PzSsupra	26.5	7.5	22.3	3.7
Pz15-PzSmoyen	26.5	7.5	22.3	3.7
Pz15-PzNW	23.7	6.3	15.7	3.3
Pz15-PzNsupra	23.7	6.3	30.6	5.4
Pz15-PzNinfra	26.5	7.5	8.5	1.5
Pz15-PzNmoyen	29.2	7.8	22.3	3.7
PzW	60.6	11.4	-	-
Pz12	56.2	11.8	-	-
Moyenne de biodégradation sur le volume central	34.1	8.3	20.3	3.6

Tableau 29 : Taux de toluène biodégradée in situ, calculés sur la base des valeurs δ1et δD pour l'ensemble des piézomètres situés à l'aval de Pz15 et moyenné pour les piézomètres situés dans le volume central (cf. Figure 46) (Blessing et al., 2012)

Il convient de noter que les taux de dégradation, calculés sur deux bases autonomes, montrent des résultats concordants pour le benzène. Il est possible que les faibles concentrations en toluène dans les eaux soient la conséquence des disparités enregistrées entre les calculs basés sur le carbone 13 et l'hydrogène.

La moyenne de biodégradation sur le volume central du toluène calculé à partir du fractionnement isotopique de l'hydrogène est sous-estimée à cause de l'absence d'analyse sur le piézomètre Pz12. La moyenne de biodégradation calculée sur les piézomètres du volume central (cf. Figure 46) montre

des taux de biodégradation du benzène (sur la base des valeurs $\delta^{13}C$ et δD) et du toluène (sur la base des valeurs $\delta^{13}C$) concordants avec ceux calculés par la méthode du bilan de masse.

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

4.3.2.5 Synthèse des résultats

Le Tableau 30 présente la synthèse des résultats de quantification de la biodégradation par les différentes techniques proposées ci-dessus.

Méthode	Benzène	Toluène	Naphtalène
Régression linéaire	-	-	18 %
Modèle analytique	19 %	28 %	32 %
Analyses isotopique	22.3 ± 4.9 %	27.2 ± 6 %	-

Tableau 30 : Quantification de la biodégradation selon trois méthodes : régression linéaire, modèle analytique et analyses isotopiques

En conclusion, la quantification du taux de biodégradation a pu être mise en œuvre à partir de trois méthodes différentes. L'ensemble de ces méthodes met en évidence des phénomènes de biodégradation au sein du panache de composés organiques (BTEX et naphtalène).

En ce qui concerne le site 2, la méthode de régression linéaire par comparaison des concentrations entre un polluant et un traceur conservatif apparait peu adaptée compte tenu de la différence de comportement entre le traceur (acénaphtène) et le polluant (naphtalène). Pour obtenir de bon résultat avec cette méthode, il est nécessaire de pouvoir mettre en évidence un traceur conservatif parfait autant que faire se peut du polluant étudié.

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

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

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

N.B : Une quatrième méthode consistant à quantifier la biodégradation par la réalisation d'un modèle numérique n'a pas été mise en œuvre sur le site 2. Les lecteurs souhaitant avoir de plus amples informations sur cette technique peuvent se reporter au rapport suivant : Cas d'étude de gestion de site par atténuation naturelle : site 3.

5. Evaluation du temps de disparition de la pollution : Modélisation prédictive

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

Dans le cas du site 2, les données historiques n'ont pas permis de réaliser un bilan de masse précis de la pollution présente sur site, puisque la quantité exacte de goudron émise et la quantité de goudron excavé ne sont pas précisément quantifiées. De plus la caractérisation précise de la zone source sur le site 2 n'est pas économiquement viable dans le contexte actuel. Par conséquent, la modélisation est construite à partir du bilan de masse approché, réalisée au paragraphe 4.1.

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

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

5.1 Description du modèle hydrodynamique

5.1.1 Conceptualisation du modèle

5.1.1.1 Domaine d'étude

La zone modélisée est délimitée en fonction des données piézométriques disponibles. La zone modélisée, présentée Figure 56, s'étend à environ 1000 mètres au nord, au sud, à l'est et à l'ouest du site.

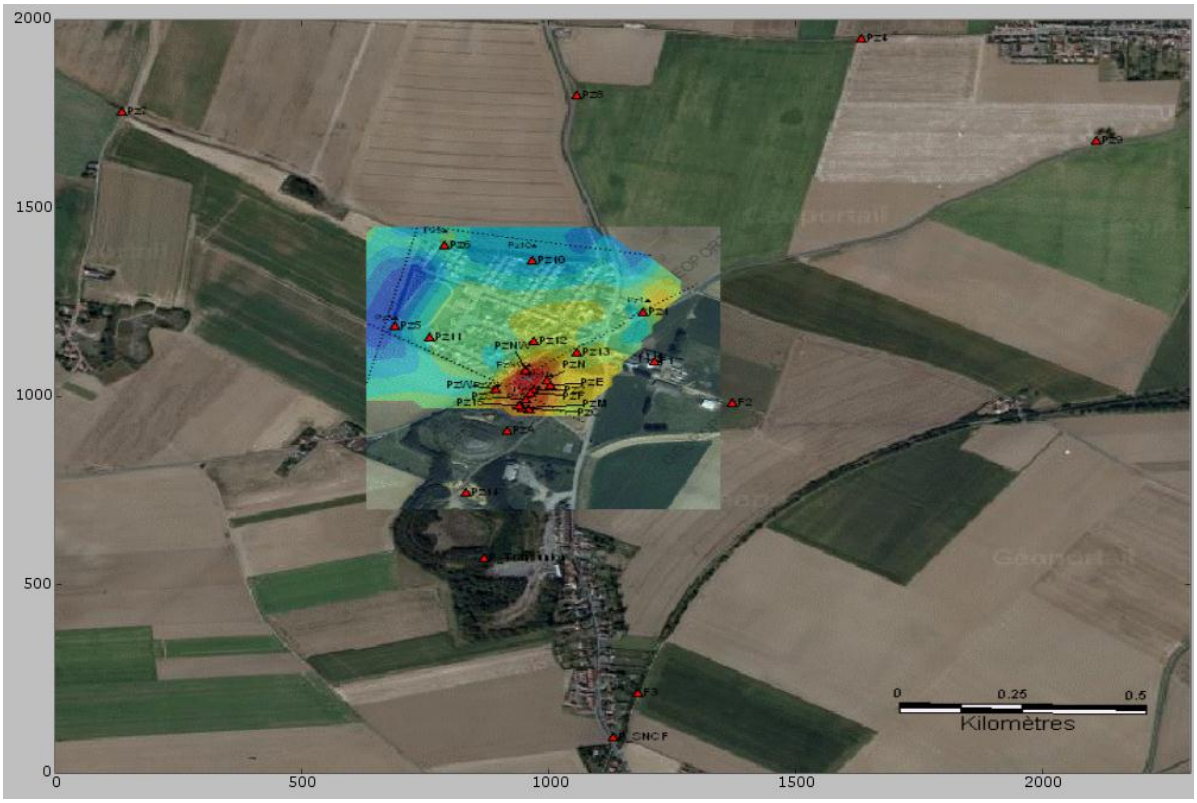


Figure 56 : Délimitation du domaine d'étude

5.1.1.2 Discrétisation spatiale

Le domaine d'étude est discrétisé en éléments rectangulaires de 20 m de large et de 23 m de hauteur. Le maillage utilisé est présenté sur la Figure 57.

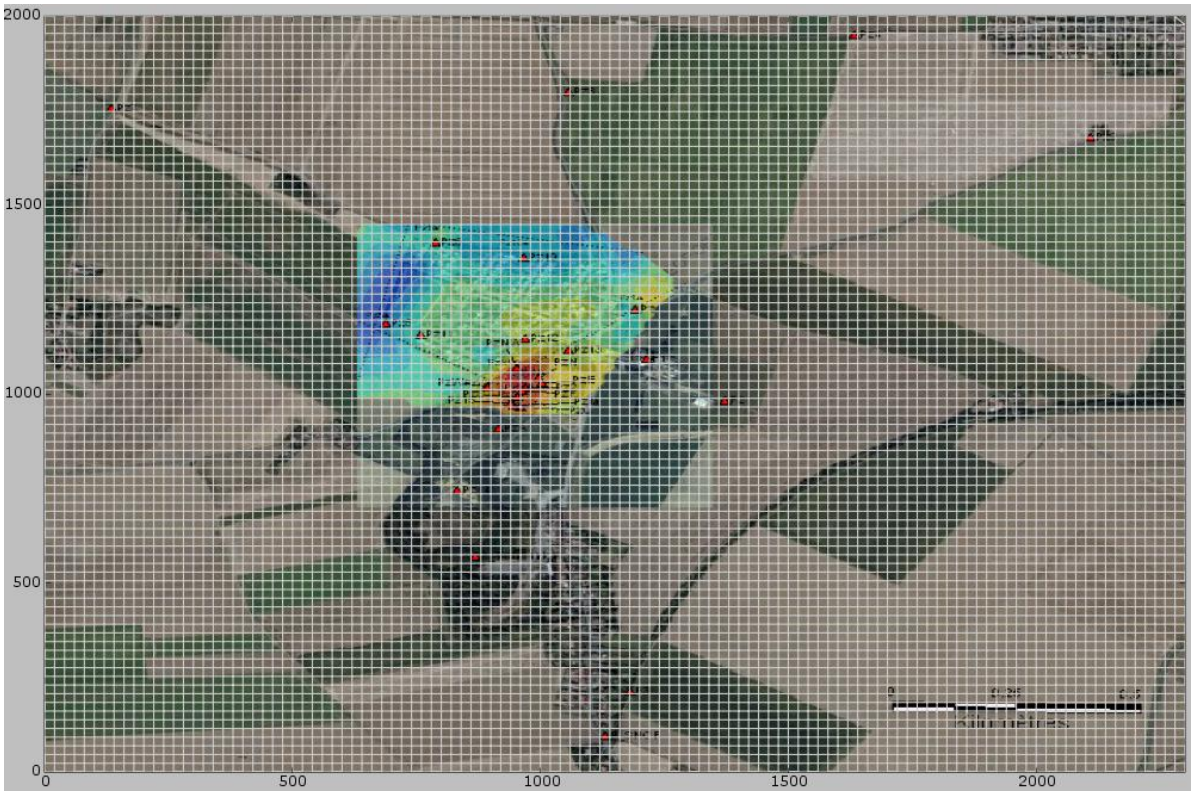


Figure 57 : Maillage du domaine d'étude

5.1.1.3 Modèle monocouche

Le modèle est réalisé en 2D. L'aquifère de la craie, d'environ 65 m de profondeur, présente deux faciès de craie différent. Il aurait été intéressant de pouvoir modéliser les écoulements en 3D. Seulement, pour calibrer un modèle 3D, des essais de perméabilité et des prélèvements multi-niveaux doivent pouvoir être réalisée dans la mesure où l'acquisition de ces données est économiquement viable et adapté aux enjeux. La majorité des ouvrages présent sur le site 2 n'étaient pas équipés pour ces mesures, de plus la profondeur de l'aquifère et l'extension de la pollution impliquaient des coûts de réalisation trop important et non adapté aux enjeux.

L'aquifère étudié présente une nappe libre et une puissance moyenne de 65 m. La géométrie du modèle a été simuler en utilisant les coupes géologiques des piézomètres de la zone d'étude. L'interpolation des altitudes du mur et du toit de l'aquifère est présenté Figure 58 et Figure 59.

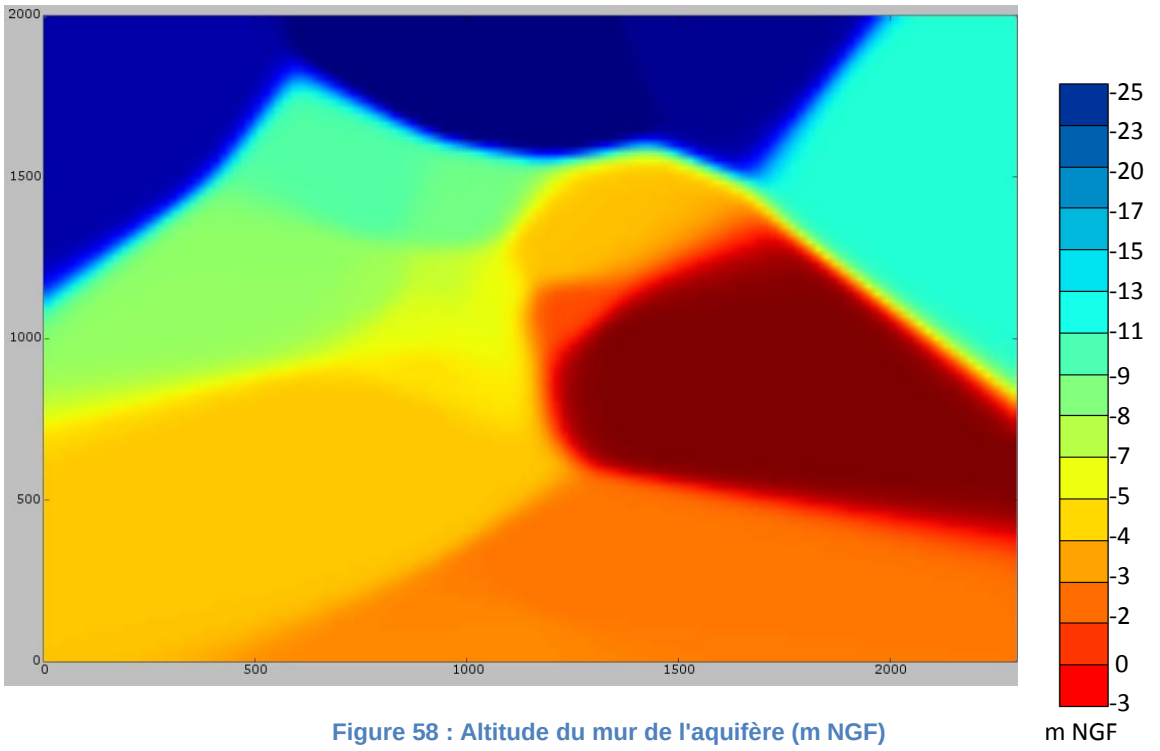


Figure 58 : Altitude du mur de l'aquifère (m NGF)

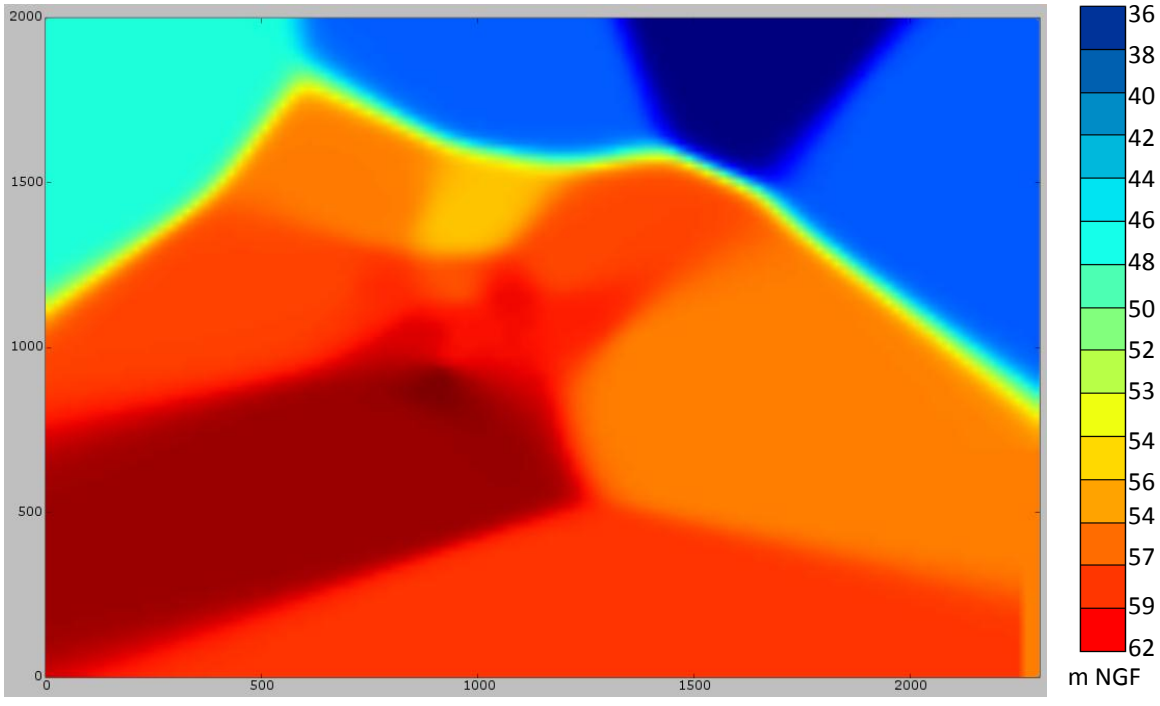


Figure 59 : Altitude du toit de l'aquifère (m NGF)

5.1.1.4 Discrétisation temporelle

La partie écoulement du modèle est calibrée en régime permanent. La simulation de la piézométrie sera réalisée sur la base des hauteurs d'eau enregistrées en novembre 2006, en période de basses eaux. La carte piézométrique simulée, à partir du logiciel Surfer (version 8), pour cette campagne est présentée Figure 11.

5.1.2 Données d'entrée

5.1.2.1 Conditions aux limites adoptées

Les conditions aux limites adoptées aux extrémités du domaine sont issues de la piézométrie interpolée et sont présentées Figure 60. Elles sont de type potentiel imposé sur les limites nord et sud du domaine et considérées comme des flux nuls sur les deux limites latérales.

Au nord du domaine, le potentiel imposé est de 21 m NGF et de 28 m NGF au sud.

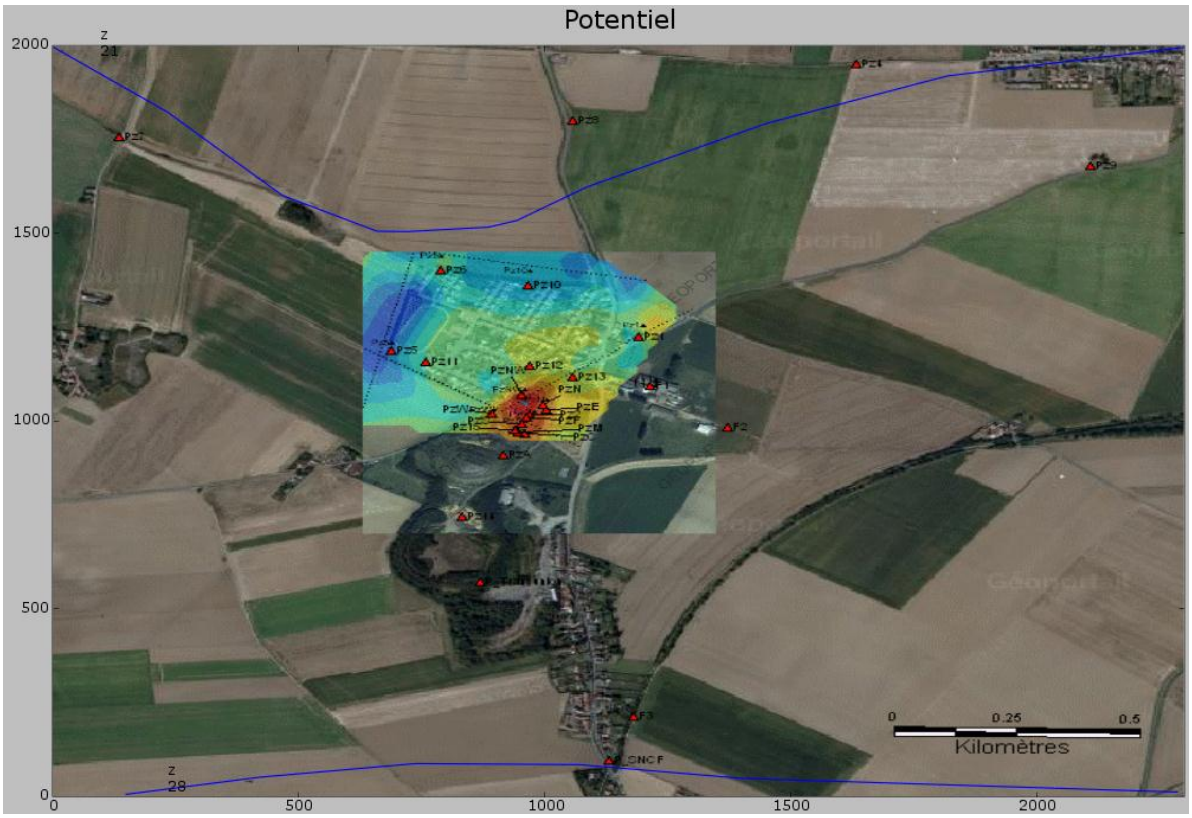


Figure 60 : Conditions aux limites imposées dans le modèle

5.1.2.2 Prélèvements d'eau

Le domaine modélisé comporte un captage d'eau agricole F3, situé au sud du site étudié soit en amont hydraulique. Les volumes utilisés sont très faibles et n'ont pas été pris en compte dans le modèle.

5.1.2.3 Recharge

Le réservoir crayeux est principalement alimenté par la part des eaux efficaces qui s'infiltre dans les zones d'affleurement ou de recouvrement perméable ou semi-perméable, là où la nappe est libre.

Les données climatologiques considérées comme représentatives de la zone d'études sont celles de la station Météo-France de Lesquin.

Une recharge uniforme a été imposée à l'ensemble du domaine d'étude (0.25 m/an). Ce paramètre pourra être modifié dans la phase de calage du modèle. La valeur de la recharge a cependant été modifiée au niveau du terril de la cokerie, où le ruissellement est favorisé et à l'aval de celui-ci, où la quantité d'eau infiltré est plus importante.

5.1.2.4 Conductivité hydraulique

Dans le secteur étudié, la conductivité hydraulique est reportée entre 10^{-2} m/s et 10^{-4} m/s (Mardhel et al., 2005). Une conductivité hydraulique uniforme a été imposée à l'ensemble du domaine d'étude (1.10^{-4} m/s). Ce paramètre pourra être modifié dans la phase de calage du modèle, notamment au niveau du site où les conductivités hydrauliques rencontrées sont faibles (entre 3.10^{-5} et 3.10^{-7} m/s).

5.1.2.5 Points de calage

Les niveaux d'eau des piézomètres relevés sur la zone d'étude sont utilisés pour le calage du modèle. Comme le modèle est calibré en régime permanent, le calage a été effectué sur une chronique piézométrique la plus exhaustive possible et en période de basses eaux soit novembre 2006 (Figure 11).

5.1.3 Calibration du modèle

5.1.3.1 Méthode

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

Le calage est effectué en ajustant :

- Les valeurs de conductivité hydraulique, tout en respectant la fourchette de valeurs reportées pour la couche géologique étudiée,
- La recharge sur des zones de forte ou faible infiltration liée aux différences topographiques, végétatives, anthropiques ou géologiques.

5.1.3.2 Distribution de la conductivité hydraulique

Les valeurs de conductivités hydrauliques insérées dans le modèle, après calage, sont présentées sur la Figure 61.

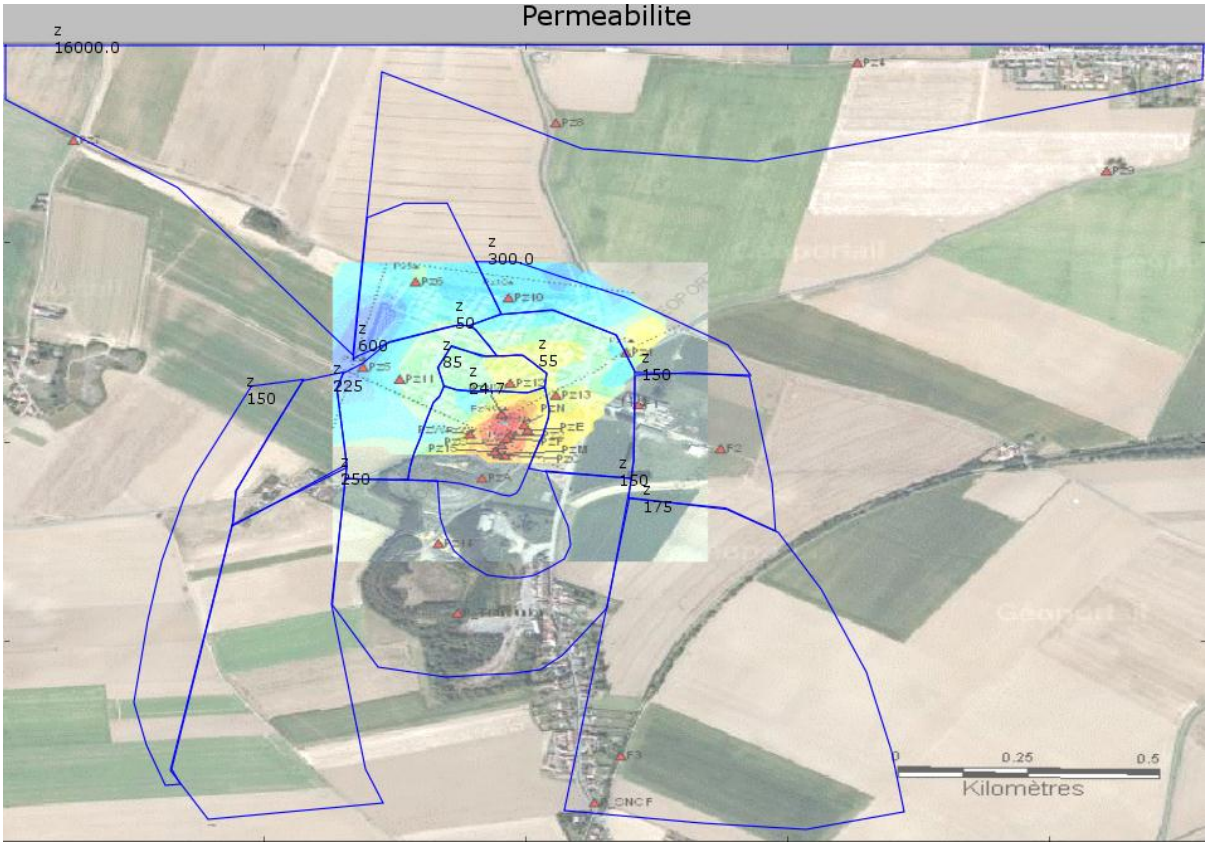


Figure 61 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude

Sur le site les conductivités hydrauliques du modèle ont été diminuées afin de reproduire le dôme piézométrique observé (8.10^{-7} m/s). Autour du site les conductivités hydrauliques sont comprises entre $1{,}5.10^{-6}$ et 1.10^{-5} m/s afin d'ajuster les valeurs des charges calculées aux charges observées. Au nord de la zone d'étude la conductivité hydraulique a été augmentée en accord avec la bibliographie (10^{-4} m/s).

5.1.3.3 Ajustement de la recharge

Compte tenu de la forte pente présente au niveau du terril la recharge pluviométrique a été diminuée à 0.013 m/an. Elle a été augmentée au niveau du site de la cokerie, atteignant sur le site une valeur de l'ordre de 0,8 m/an. Cette forte valeur se justifie compte tenu des infiltrations préférentielles qui ont lieu sur l'ensemble de la couche de remblais dont l'épaisseur est d'au moins 50 cm.

5.1.3.4 Résultats de simulation (Rflow dome 5)

La piézométrie résultant de la procédure de calage est présentée Figure 62. Les lignes de couleurs sont le résultat de la simulation, les lignes noires sont les isopièzes de la carte piézométrique établie en novembre 2006.

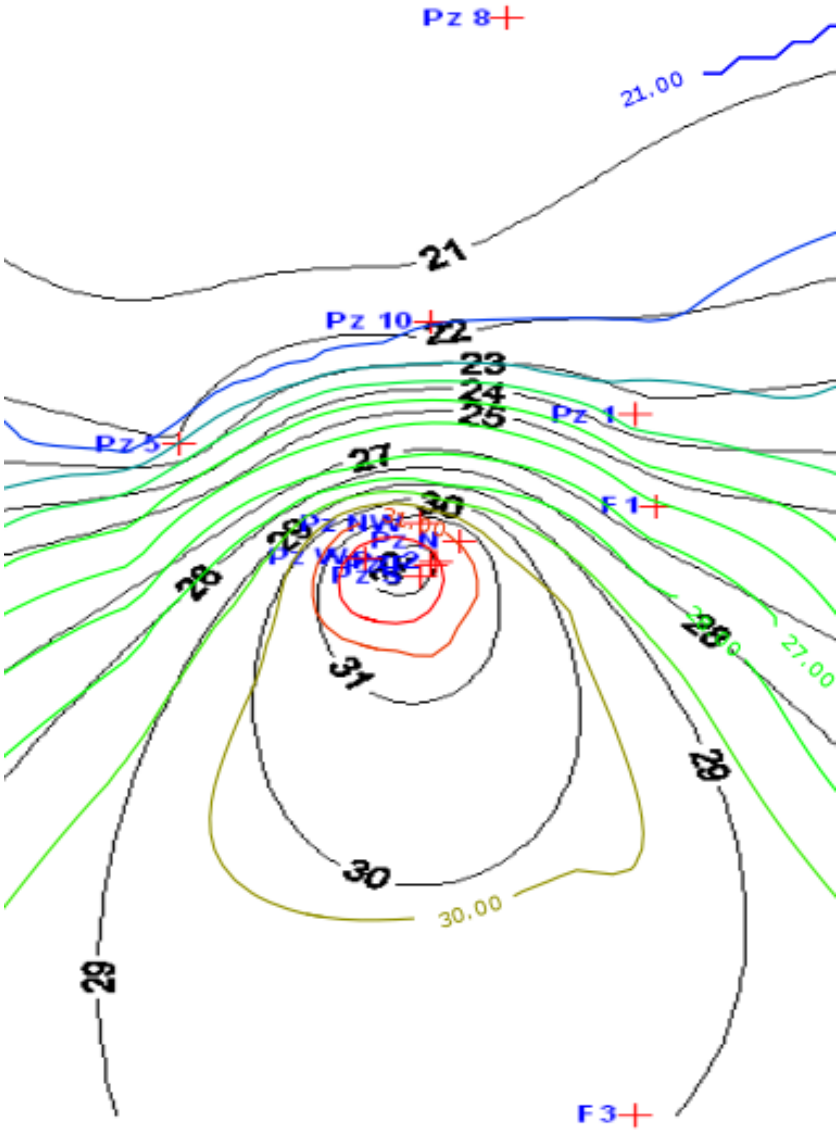


Figure 62 : Carte piézométrique calculée

Après procédure de calage, la différence entre niveau d'eau observé et niveau d'eau calculé est illustrée sur la Figure 63, pour l'ensemble des piézomètres du domaine d'étude prélevé en novembre 2006. Le Tableau 31 présente le détail des différences de charges pour chacun des piézomètres.

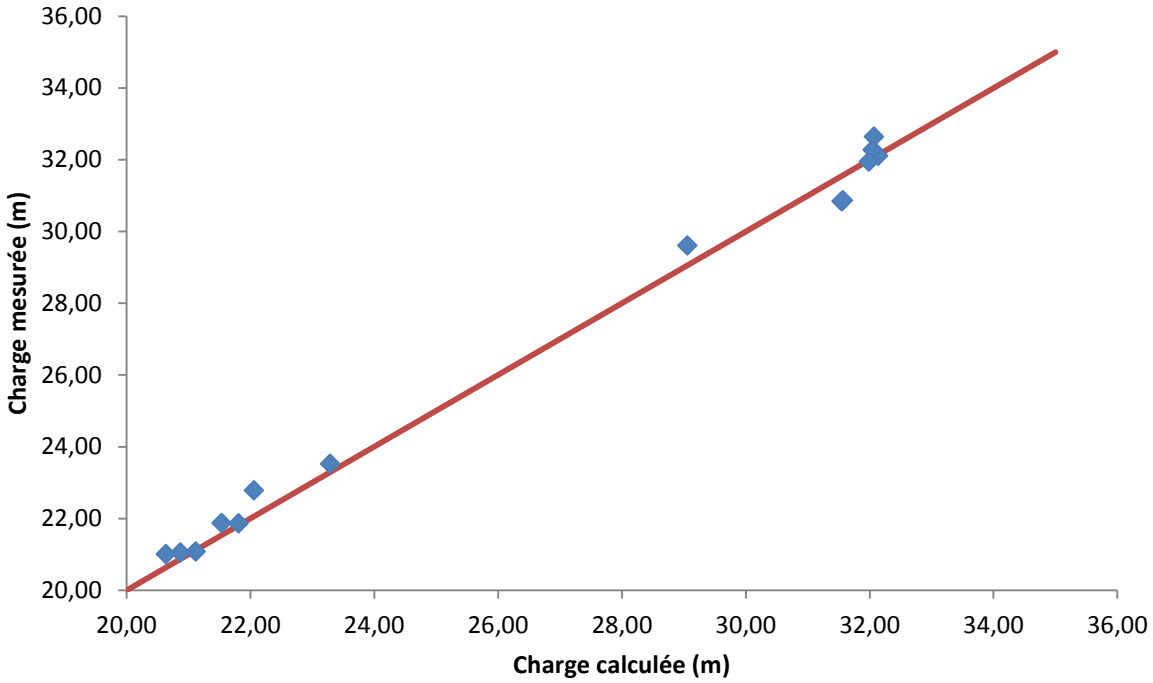


Figure 63 : Niveaux d'eau calculés en fonction des niveaux d'eau observée à l'échelle du site

Piézomètres	Charge mesurée (m NGF)	Charge calculée (m NGF)	Différence Obs-Calc (m)
Pz7	21.12	21.07	0.05
Pz8	20.87	21.04	-0.17
Pz4	20.64	21.01	-0.37
Pz9	21.81	21.86	-0.05
Pz10	21.54	21.87	-0.33
Pz1	23.29	23.52	-0.23
Pz5	22.06	22.78	-0.72
PzW	32.14	32.10	0.04
PzNW	31.55	30.84	0.71
PzN	31.57	30.87	0.70
PzS	32.07	32.64	-0.57
F3	29.06	29.60	-0.54
PzF	32.05	32.27	-0.22
Pz2	31.99	31.95	0.04

Tableau 31 : Ecarts entre les niveaux d'eau calculés et les niveaux d'eau observés sur site

A l'échelle du domaine d'étude, la valeur absolue de la moyenne des résidus est de 0,3 m. Le coefficient de variation s'élève à 3,7 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

5.2 Modèle hydrodispersif (Rflow dome 4)

A partir des hypothèses définies dans le chapitre précèdent, une simulation du transport d'un traceur de l'eau a été réalisé. Parmi l'ensemble des composés analysés, les chlorures qui sont solubles, sont les composés dont le comportement peut être considéré comme le plus proche de celui d'un traceur de l'eau, c'est-à-dire progressant à la même vitesse que l'eau.

5.2.1 Conceptualisation du modèle et données d'entrées

5.2.1.1 Discrétisation temporelle

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

5.2.1.2 Conditions initiales

Les concentrations initiales sont considérées nulles.

5.2.1.3 Conditions aux limites

La zone source a été introduite à proximité du piézomètre PzS. Les concentrations les plus fortes en chlorures sont enregistrées au niveau de ce piézomètre.

Une recharge en concentration de 1500 mg/L a été introduite dans la zone source pour la durée de la simulation.

5.2.1.4 Points de calage

Les points de calage sont les concentrations en chlorures observées en novembre 2011. Cette campagne de terrain est plus complète que celle réalisée en novembre 2006 et à la même période hydrologique.

5.2.2 Calage du modèle

Un calage manuel par essais-erreurs est effectué afin de minimiser les écarts entre la concentration observée et la concentration calculée par le modèle, en ajustant :

- Les valeurs de dispersivité longitudinale et latérale,
- Les valeurs de conductivité hydraulique.

5.2.2.1 Distribution de la conductivité hydraulique

La source de pollution se trouve au niveau du dôme piézométrique. La simulation correcte du dôme piézométrique d'un point de vue hydrodynamique ne permet pas par la suite de représenter correctement les phénomènes hydrodispersifs rencontrés sur le site. Il y a donc incompatibilité entre les deux, il ne sera pas possible de reconstituer à la fois la piézométrie et la direction du panache de chlorures.

Les conductivités hydrauliques ont été modifiées afin de caler les concentrations en chlorures simulées à celles observées en novembre 2011. La conductivité hydraulique au niveau du site a été diminuée de $7{,}6.10^{-7}$ à $4{,}8.10^{-7}$ m/s. Les conductivités hydrauliques des zones situées à l'est et à l'ouest immédiat du site ont été augmentées. Ces modifications ont entrainées une migration du dôme piézométrique au sud du site.

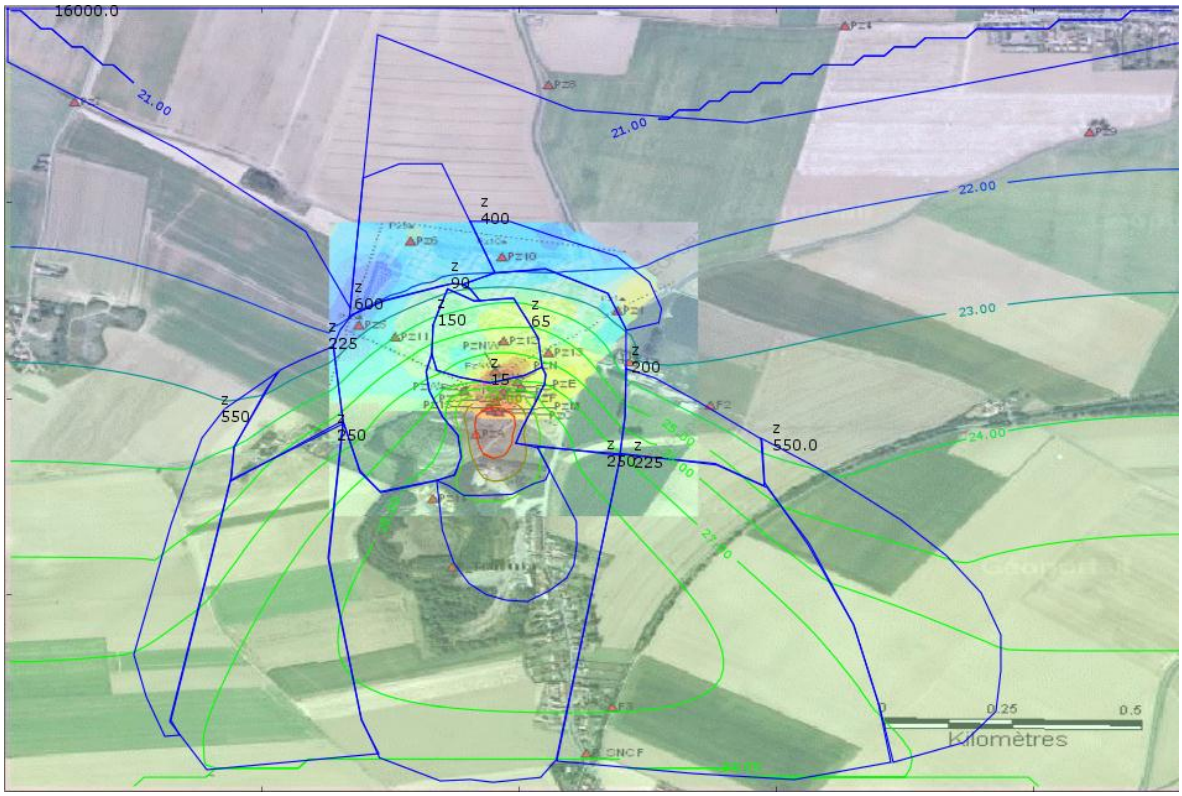


Figure 64 : Distribution de la conductivité hydraulique sur le domaine d'étude et carte piézométrique calculée

5.2.2.2 Dispersivité longitudinale et latérale

La dispersivité est utilisée pour caractériser le comportement dispersif d'un soluté dans un milieu poreux. La dispersivité longitudinale est souvent fixée à une dimension proche du dixième du domaine de simulation et la dispersivité latérale à 1/10ème de la longitudinale.

Le panache de chlorure est plus étendu que le panache de composé organique. De ce fait, la dispersivité longitudinale et latérale, dans le modèle, sont fixées respectivement à 60 m et 6 m.

5.2.2.3 Résultats de simulation

Après la procédure de calibration, la différence entre concentration observées et concentrations calculées est illustrée sur la Figure 65.

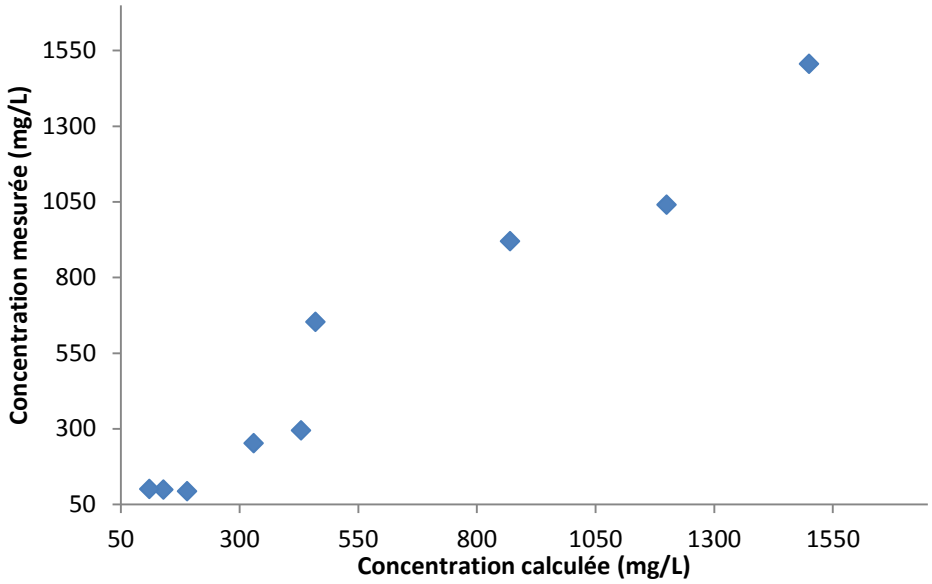


Figure 65 : Concentration en chlorures calculés en fonction des concentrations en chlorures observée à l'échelle du site

La valeur absolue de la moyenne des résidus est de 74 mg/L. Le coefficient de variation est de 7,4 %. Ces valeurs sont considérées comme acceptables par les normes ASTM.

5.2.3 Sensibilité du modèle

- **Conductivité hydraulique**

L'augmentation de 20 % et de 40 % des conductivités hydrauliques entraine une diminution du dôme piézométrique mais n'a pas de conséquence notable sur le transport des chlorures. La diminution de 20 % des conductivités hydraulique augmente le dôme piézométrique et ralentie la progression des chlorures vers le nord.

- **Dispersivité longitudinale et transversale**

L'augmentation de la dispersivité longitudinale et transversale de 25 % entraine une extension latérale du panache trop importante et une diminution de 25 % de ces paramètres sous-estime l'extension latérale du panache de chlorure.

- **Concentration initiale en chlorure**

L'augmentation de 20 % ou la diminution de la concentration initiale en chlorure ont pour conséquence respective la surestimation ou la sous-estimation des concentrations observées dans l'ensemble des piézomètres.

La valeur absolue de la moyenne des résidus, qui donne des informations sur l'amplitude moyenne des différences entre les concentrations en chlorures simulées et mesurées est présentée pour chacun des paramètres testés sur la Figure 66.

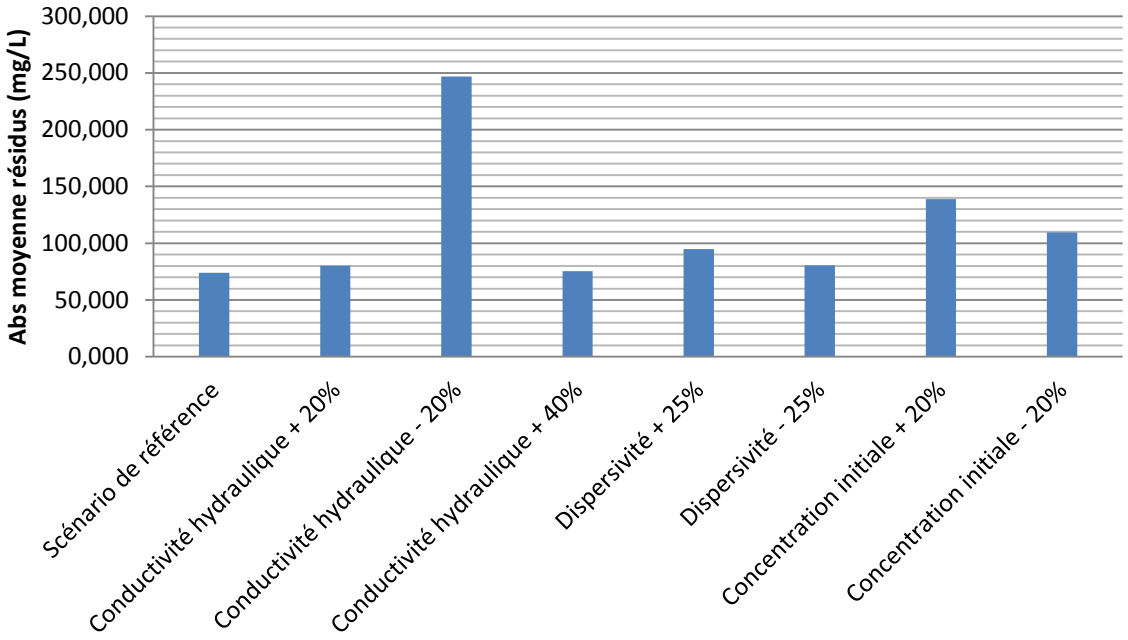


Figure 66 : Synthèse des valeurs absolues de la moyenne des résidus obtenus pour différent scénarii

En conclusion les paramètres les plus sensibles pour le modèle sont la diminution de la conductivité hydraulique et la concentration initiale en chlorures.

5.3 Modèle de dissolution des composés organiques

La dissolution du goudron de houille présent sur le site 2 sera modélisée à partir du modèle calibré sur le panache de chlorure.

5.3.1 Description de la composition de la source

La composition initiale en DNAPL dans le modèle de dissolution a été définie à partir de l'échantillon PzS goudron prélevé en fond d'aquifère en 2012. Ce dernier se rapproche au mieux de la composition du goudron après sa migration dans l'aquifère.

Bien que Rflow 2D n'aie pas de limitations concernant les composés qui peuvent être considérées (la base de donnée peut être complétée), l'ensemble des composés n'a pas été pris en compte dans le modèle. La composition de la phase organique modélisé a été simplifiée en fonction des enjeux environnementaux, de la quantité initiale du composé dans la source et de leur solubilité.

Pour les BTEX, le benzène, le toluène et les xylènes ont été modélisé. La dissolution de l'éthylbenzène n'a pas été modélisée en raison de la faible quantité de ce composé dans la zone source.

Pour les HAP, deux composés composites ont été créé sur la base de la solubilité en phase aqueuse de chaque composé. Les deux composés composites sont dénommés :

- SF : solubilité faible,
- SM : solubilité moyenne.

Les propriétés physico-chimiques des composés composites sont calculées par des moyennes pondérées par la masse molaire de chaque constituant. Comme suggéré par Gaganis et al. (2002), la solubilité des composés composites est calculée par la moyenne géométrique pondérée (par la masse molaire) de la solubilité de chaque constituant. Les autres paramètres sont calculés à partir de moyennes arithmétiques pondérées. Les caractéristiques des composés composites est présentée Tableau 32.

Nom des composés	Nombre de cycles	Groupe de composés composite	Solubilité moyenne (µg/L)	Masse molaire moyenne (g/mol)	Densité moyenne
Acenaphtylène	3	SM	1108.1	165.6	1.167
Acenaphtène	3	SM			
Fluorène	3	SM			
Phénanthrène	3	SM			
Anthracène	3	SM			
Fluoranthène	4	SF	2.2	244.6	1.248
Pyrène	4	SF			
Benzo(a)anthracène	4	SF			
Chrysène	4	SF			
Benzo(b)fluoranthène	5	SF			
Benzo(k)fluoranthène	5	SF			
Benzo(a)pyrène	5	SF			
Dibenzo(a,h)anthracène	5	SF			
Indeno(c,d)pyrène	6	SF			
Benzo(g,h,i)perylène	6	SF			

Tableau 32 : Caractéristiques physico-chimiques des composés composites SF et SM

Le naphtalène est le composé prédominant des goudrons, il sera donc traité séparément. Par conséquent, la composition du goudron de houille est simplifiée en 6 constituants.

La masse initiale de goudron déversée n'a pas pu être déterminé précisément sur le terrain (cf. 3.1.3). Les estimations les plus pessimistes permettent d'estimer que 80% du volume initial en goudron a pu être excavé lors des travaux de réhabilitation (de 1997 à 2004).

Dans la zone non saturée, l'infiltration des DNAPL étant rapide, nous considérons la teneur en phase organique proche de la saturation résiduelle, donc immobile. Dans le modèle la dissolution de la phase organique présente en zone non saturée par les eaux d'infiltration a été ignorée.

Par conséquent nous estimons que la masse en goudron en zone saturée est de 1375 tonnes depuis 2004. Sur la base de ces estimations et des fractions massiques en HAP et en BTEX calculées à partir de la phase huileuse en PzS (cf. 3.1.1.2), la quantité des 6 constituants pris en compte dans le modèle peut être estimée. Les masse initiales de chaque constituant sont présentés Tableau 33.

	Masse de goudron = 1375 t
	m (t)
Naphtalène	251.1
Benzène	2.6
Toluène	2.9
Xylène	4.9
SM	142.5
SF	35.8

Tableau 33 : Masse initiale de chaque constituant

5.3.2 Distribution spatiale de la source

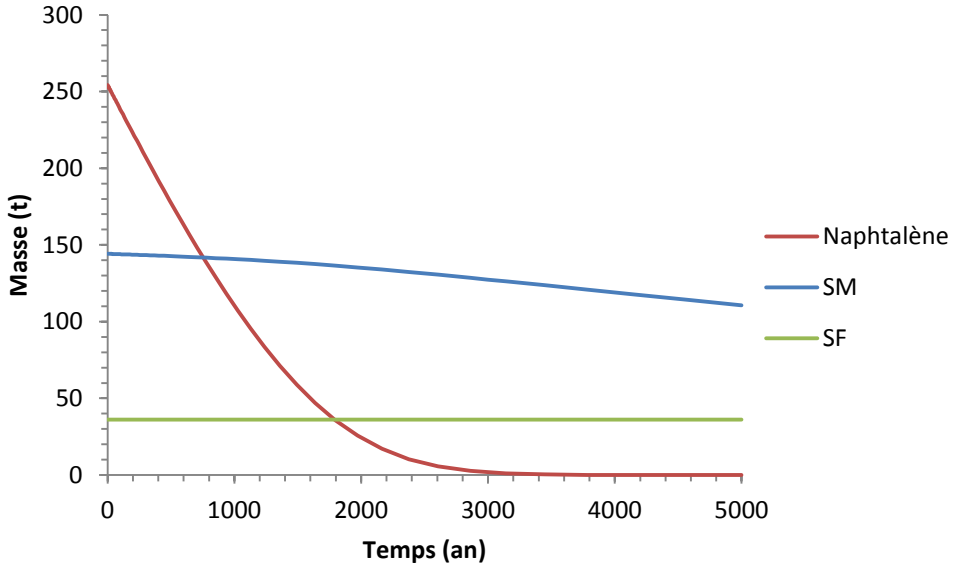
La connaissance de la distribution spatiale de la phase organique n'a pas pu être déterminée précisément. Les mesures de terrain ont montré que la zone ou les concentrations sont les plus proches de la solubilité des composés est située aux environs des piézomètres Pz15 et PzC. Selon Atteia (2011), dans une grande majorité d'études, 10% de la surface de la zone source génère plus de 80 % du flux de polluant.

Les dimensions de la zone source dans le modèle ont été établies en fonction des concentrations dans les eaux mesurées sur le terrain. Ainsi la zone source a une largeur de 35 m, une longueur de 15 m et une hauteur de 37 m. Ces dimensions correspondent à la distance entre les piézomètres PzC et Pz15 et à l'épaisseur de la nappe.

La saturation en phase organique établie en fonction de la dimension de la zone source modélisée, de la masse initiale en goudron et de la porosité de la craie est de 14%.

5.3.3 Résultats de simulation de la dissolution de la source

La masse de chaque constituant, considéré dans le modèle, dans la zone source en fonction du temps est présenté sur la Figure 67.



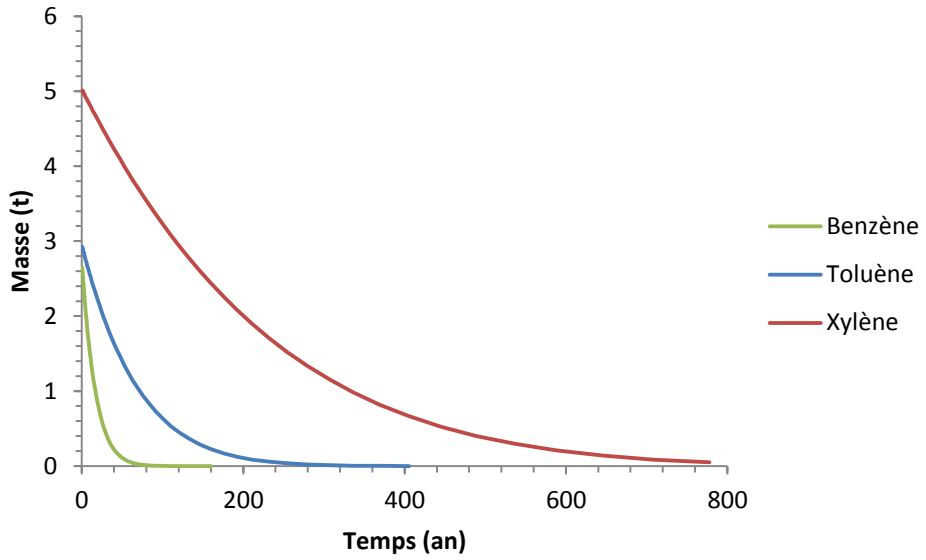


Figure 67 : Composition en masse des constituants du goudron de houille au cours du temps

En accord avec les prédictions du modèle, la contamination en DNAPL dans l'aquifère de la craie, devraient, après 3000 ans, voir une diminution en masse d'environ 0,02% du constituant composite de faible solubilité, 12% du constituant composite de solubilité moyenne, 99% du naphtalène et de 100% des BTX. Le panache ne devrait plus être alimenté en benzène dans 175 ans, en toluène dans 600 ans et en xylène dans 1400 ans.

Les concentrations moyennes à la source en naphtalène, benzène, toluène et xylènes ont pu être calibrées en fonction des concentrations mesurées dans les piézomètres PzC et Pz15. Les concentrations calculées et observées pour ces constituants, présentées Figure 68, se situent dans une fourchette réaliste.

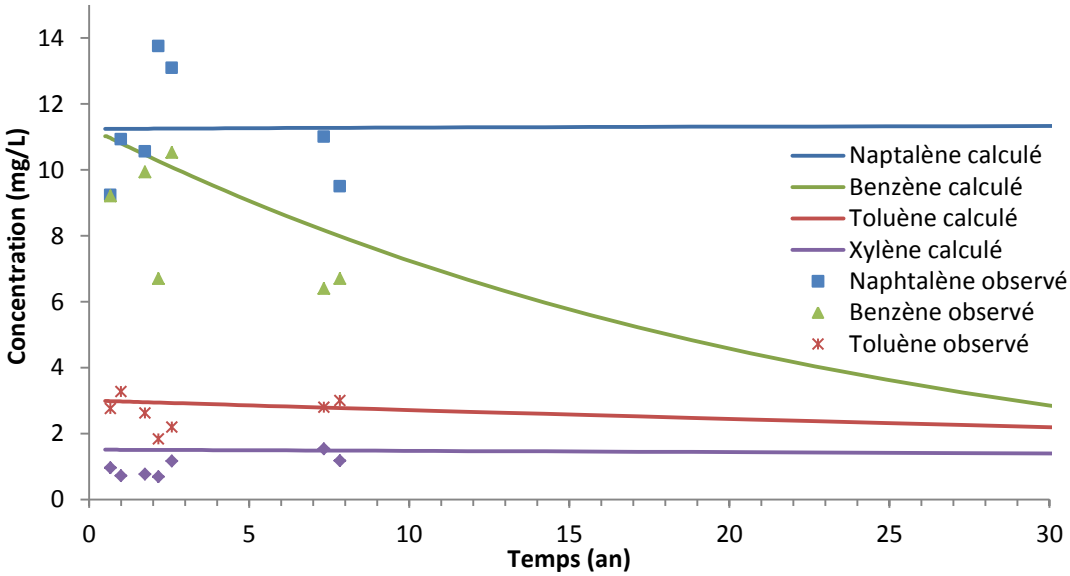


Figure 68 : Concentrations calculées à la source et mesurées en PzC et Pz15 pour le naphtalène, le benzène, le toluène et les xylènes

5.3.4 Sensibilité du modèle de dissolution

- **Conductivité hydraulique**

La diminution des conductivités hydrauliques entrainent une diminution importante de la vitesse moyenne de pore par conséquent le degré de liberté sur la conductivité se résume à une augmentation des valeurs.

L'augmentation de 20 % de la conductivité hydraulique entraine une productivité plus forte de la couche, ce qui accélère le mécanisme de dissolution de 37 %.

- **Saturation initiale de la phase organique**

La saturation initiale de la phase organique de la zone source défini la quantité de phase pure dans la zone source après les travaux d'excavation réalisés en 2004. La quantité de goudron présent dans la zone saturée a été extrapolée à partir de l'hypothèse de 80 % de la quantité initiale en goudron excavée.

Si l'on fait l'hypothèse que 90 % du goudron ait été excavé alors le temps nécessaire pour la dissolution de chaque composé étudié est diminué de 43 %. Dans le cas ou seulement 70 % de goudron aurait été excavé alors le temps de disparition de la zone source augmenterait de 50 %.

- **Fraction molaire de chaque substance dans le mélange de DNAPL**

La fraction molaire de chaque substance étudiée dans le modèle a été déterminée à partir de la phase huileuse prélevée en PzS. Ce paramètre influence directement la concentration en composés organique dans la nappe à l'état initial. Comme le montre la Figure 68, les concentrations à la source modélisés et observés pour le naphtalène, le benzène, le toluène et les xylènes sont du même ordre de grandeur. Par conséquent se paramètre n'a pas fait l'objet d'un ajustement.

L'augmentation de la conductivité hydraulique de 20 % et l'hypothèse que 90 % de goudron ait été excavé permettent de caler les concentrations à la source modélisés et observés pour le naphtalène, le benzène, le toluène et les xylènes. Par conséquent, les fourchettes de temps de disparition de chaque composé selon le scénario de référence et les deux scénarii envisageables sont présentées Figure 69.

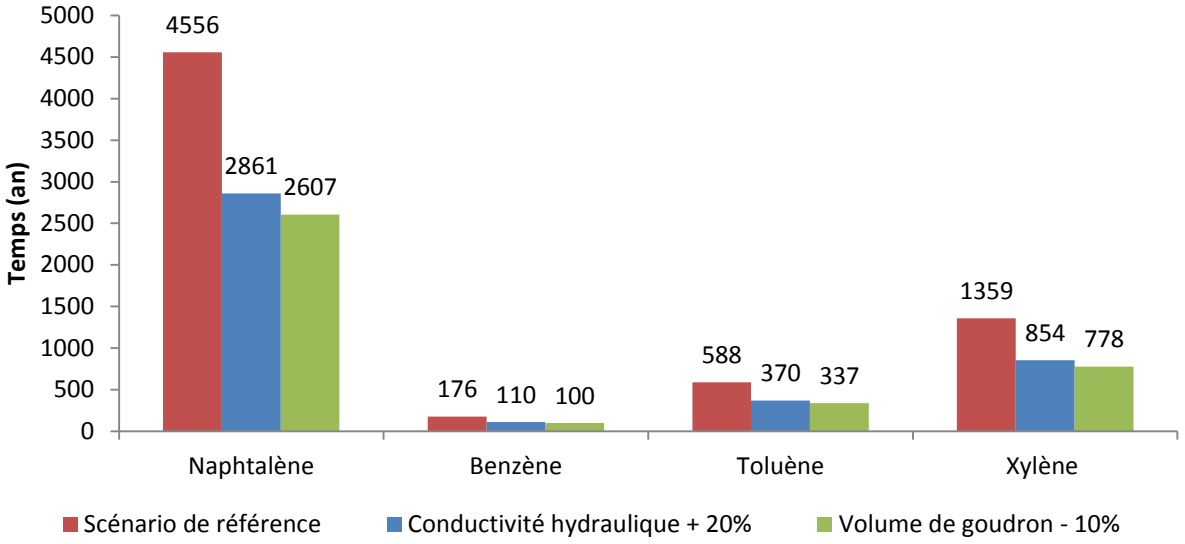


Figure 69 : Synthèse des temps de disparition obtenus pour différents scénarii

Le modèle de dissolution a été réalisé sur un bilan de masse approximatif. En ce qui concerne les HAP (naphtalène, SM et SF), les échelles de temps sont si importantes, qu'une erreur du bilan de masse ne modifie pas le temps de disparition de la pollution de manière à modifier les modes de gestion de cette pollution.

6. Synthèse de l'étude de traitabilité de gestion du site par AN

6.1 Synthèse des données relatives à la source et aux panaches de pollutions

6.1.1 La zone source

L'ensemble des travaux de caractérisation de la zone source ont permis d'identifier une phase pure plongeante en fond d'aquifère en PzS et PzW à environ 65 ou 70 m de profondeur. L'épaisseur de cette phase n'a pas pu être déterminée. Le modèle numérique de dissolution montre à partir de la quantité estimée de goudron présent en fond d'aquifère, un temps de disparition du terme source d'environ 150 ans pour les composés les plus solubles (benzène) à plus de 3000 ans pour les composés moins solubles et présent en forte quantité dans la phase pure (naphtalène).

6.1.2 Le panache de composés gazeux

La réalisation de piézomètres et d'un piézair situé aux abords extérieurs du site (Pz11, Pz12, Pz13 et PzA4) ont permis de mettre en évidence la présence de composés organiques volatils et notamment de benzène en phase gazeuse dans la zone non saturé de l'aquifère au nord du site. Le mode de transfert par les gaz du sol n'avait pas été identifié en amont du projet ATTENA. Ces nouvelles données vont permettre de prendre en compte ce mode de transfert et d'établir ainsi un nouveau schéma conceptuel.

6.1.3 Le panache de composés dissous

Le panache de composés organique dissous se dirige vers le nord / nord-ouest. La présence du pompage agricole F2 avait attiré le panache vers l'est. Cependant suite à son arrêt les concentrations dans les piézomètres situés à l'est du site ont diminué et ont permis d'identifier le sens d'écoulement réel du panache.

La quantification des mécanismes d'atténuation naturelle a permis de mettre en évidence la présence de biodégradation anaérobie des composés organiques (naphtalène et BTEX) dans le panache. La présence de biodégradation a permis de limiter l'extension du panache de composés dissous au site. Seul le benzène, composé le plus récalcitrant à la biodégradation anaérobie dans la littérature (Atteia, 2001), présentent des concentrations à l'extérieur du site supérieures aux limites fixées pour les eaux de consommation.

6.2 Schéma conceptuel

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

Les modifications suivantes peuvent être apportées à l'étude de vulnérabilité du milieu réalisé au paragraphe 2.2.

6.2.1 Voies de transfert

Les analyses de gaz réalisées sur les piézomètres et piézairs présents sur la zone d'étude mettent en évidences la présence de BTEX dans la zone non saturée de l'aquifère de la craie. Dans ces

conditions, en plus de la nappe d'eau souterraine, les gaz du sol sont un vecteur de transfert avéré de la pollution issue du site 2.

6.2.2 Cibles potentielles

Les usages identifiés sont les suivants :

- Les usages des eaux souterraines et superficielles sont recensés au paragraphe 2.2.2. Cependant aucune étude n'a permis de recenser la présence ou non de puits individuels à usage privée dans la zone pavillonnaire situé au nord du site. Ces ouvrages dans le cas où ils existent sont considérés comme vulnérables vis-à-vis d'une pollution de la nappe d'eaux souterraines.

- L'occupation des sols, dans un rayon de 1 km autour du site sont présentés Figure 14. La présence d'un tissu urbain discontinue au nord du site peut être mise en évidence. Cet espace est constitué :

    - d'habitations de type pavillonnaire situé à 120 m au nord et à l'ouest du site 2,
    - d'une ferme et de pavillons situés à 200 m au nord-est du site,
    - d'une salle communale située à 270 m au nord-ouest du site 2,
    - d'une école élémentaire publique située à 300 m au nord-ouest du site 2.

Compte tenu de leur distance par rapport au site et de leur position par rapport au sens d'écoulement de la nappe (à savoir vers le nord, nord-ouest), l'ensemble des espaces cités ci-dessus sont considérées comme vulnérables vis-à-vis d'une volatilisation du benzène issu du site 2 depuis la nappe.

- Par conséquents les modes d'expositions identifiés sont :
- la consommation d'eau de la nappe, si des puits à usages privés sont présent et
- l'exposition à des vapeurs de polluants provenant de la nappe.

A partir de ces données complémentaires, un schéma conceptuel actualisé a pu être établi.

6.2.3 Schéma conceptuel

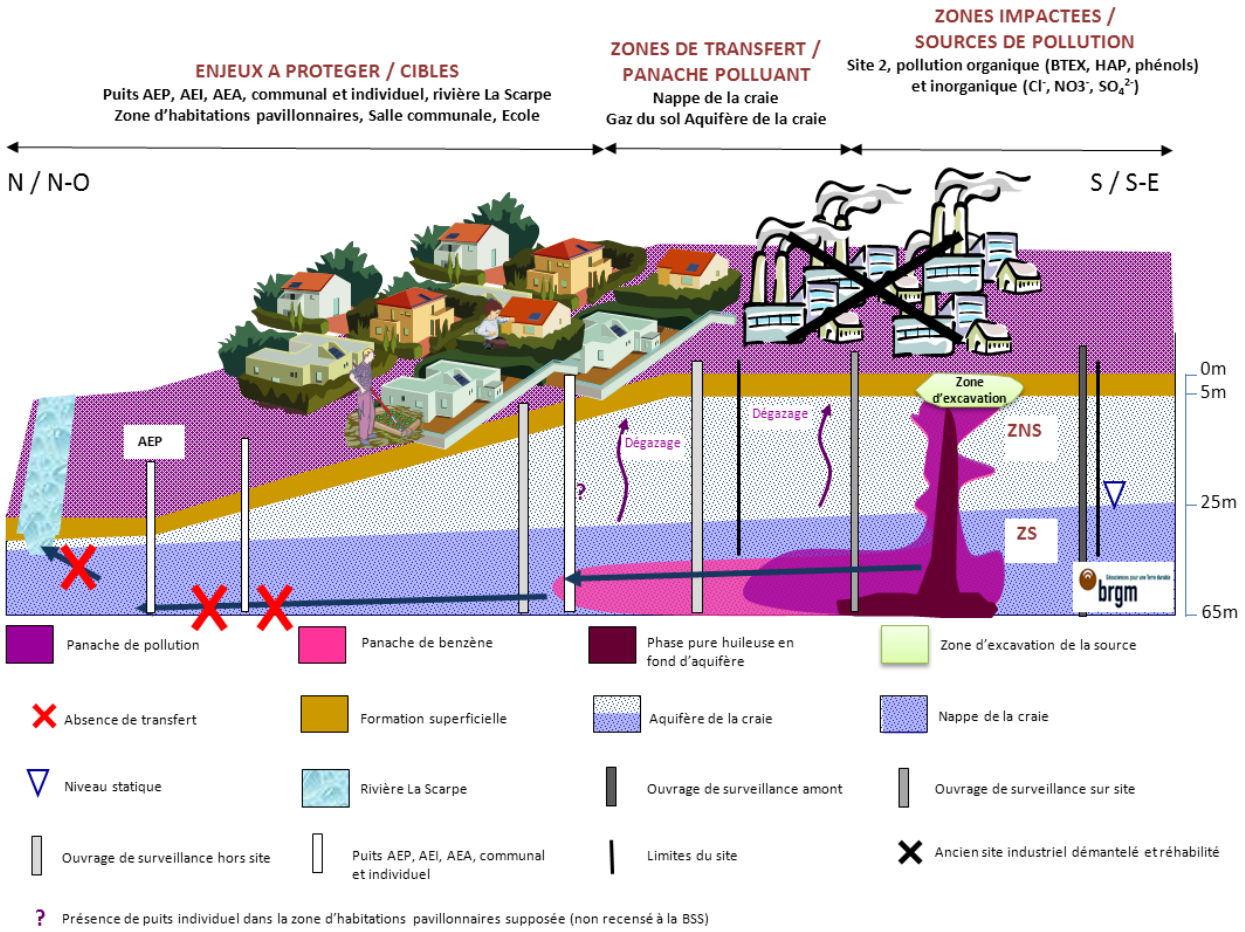


Figure 70 : Schéma conceptuel

6.3 Faisabilité de la gestion du site par AN

L'étude historique et documentaire et la quantification des mécanismes d'atténuation naturelle qui ont permis d'établir le schéma conceptuel ainsi que l'évaluation du temps de disparition de la pollution permettent de statuer sur la faisabilité de gestion du site 2 par atténuation naturelle.

La quantification de la source et de l'impact de la source de dépollution réalisée lors de l'étude des mécanismes d'atténuation naturelle sur le site 2 ont permis de compléter le Tableau 34 .

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

Tableau 34 : Etude de faisabilité de la gestion par atténuation naturelle du site 2

Compte tenu des résultats, il n'apparait pas possible d'engager une gestion du site par atténuation naturelle sur le site 2 en l'état actuel des choses.

Des mesures complémentaires devront être mise en place pour d'une part réaliser un examen de compatibilité entre les caractéristiques du panaches et les usages et d'autres part pour apprécier les possibilités de suppression de la source résiduelle et notamment de la phase pure présente en fond d'aquifère.

6.4 Proposition d'une démarche de gestion

6.4.1 Sur site

Des pollutions concentrées ont été identifiée en fond d'aquifère. La priorité consiste d'abord à extraire les goudrons.

Dans le cas où la suppression totale de la source de pollution présente en fond d'aquifère n'est pas possible, après avoir réalisé un bilan couts-avantages et passé en revue les meilleures techniques disponibles à un cout raisonnable, il conviendra de garantir que les impacts provenant des sources résiduelles sont effectivement maitrisés et acceptables tant pour les populations que pour l'environnement.

6.4.2 Hors site

L'étude environnementale menée sur le site 2 a permis de mettre en évidence la présence d'un panache de benzène sous forme dissous et gazeux à l'extérieur du site. Cette situation conduit à se poser la question des risques pour les populations riveraines.

De ce fait, en dépit du fait que les mécanismes d'atténuation naturelle et notamment la biodégradation sont effectifs sur le panache de pollution du site 2, il est nécessaire d'engager une démarche d'interprétation de l'état des milieux. La mise en œuvre de campagnes de mesures appropriées permettra de s'assurer de la compatibilité entre l'état des milieux et leurs usages constatés.

Dans le cas où une incompatibilité est mise en évidence entre l'état des milieux et leurs usages constatés alors soit des mesures simples soit un plan de gestion hors site devront être réalisés.

En conclusion, dans le cas du site 2, la démarche d'étude de gestion du site par atténuation naturelle a permis, par le biais d'un diagnostic approfondie pour la quantification des mécanismes d'atténuation naturelle, de préciser le fonctionnement du site.

7. Conclusion Générale de l'étude

La démonstration de l'efficacité de l'atténuation naturelle a été conduite sur le site 2 en se basant sur le protocole développé dans le cadre du projet ATTENA selon l'approche suivante :

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

L'étude de vulnérabilité menée sur le site 2 a permis de mettre en évidence les voies de transfert de la pollution par volatilisation et par les eaux souterraines et la présence de cibles potentielles, en particulier au niveau du lotissement situé à l'aval hydraulique du site. Une étude sera à engager entre l'industriel et l'administration, afin de s'assurer que les panaches gazeux et dissous en BTEX et naphtalène sont compatibles avec les usages constatés à proximité du site 3.

Pour les besoins de l'étude la quantification de la biodégradation des composés organiques a cependant été réalisée. La biodégradation est responsable de l'abattement des concentrations en BTEX, à hauteur de 20 à 30 % pour le naphtalène, 20 % pour le benzène et de 30 % pour le toluène. Les conditions biogéochimiques actuelles présentent sur le site 2 sont favorables à la biodégradation du naphtalène et du toluène sous forme de composés dissous et permettent de limiter l'extension du panache de polluants dissous. Le benzène est plus récalcitrant à la biodégradation, principalement anaérobie, présente sur le site 2. Par conséquent l'extension du panache de benzène n'est pas conscrite aux limites du site.

D'après le modèle prédictif, la zone source en benzène ne devrait plus alimenter le panache de composés dissous dans environ 175 ans. Il faudra 3000 ans pour que la pollution en naphtalène se résorbe en conditions naturelles, en raison d'une source active encore présente dans l'aquifère. Par conséquent l'ensemble des observations obtenues à travers cette étude montrent que la gestion du site 2 par atténuation naturelle est impossible. Toutefois, quelle que soit l'option de gestion retenue in fine, les éléments de diagnostics obtenus au cours de cette étude d'atténuation naturelle pourront être utilisés.

Bibliographie

Abriola, L. M. and G. F. Pinder, 1985. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds: 1. Equation development, Water Resour. Res., 21(1), 11–18.

AFNOR NF T90-115, 1988. Essais des eaux - Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques - Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP).

Atteia, O., Franceschi, M., 2001. Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés: un état des connaissances. Rev. Sci. Eau. 14 (4), 419–444.

Atteia O., 2011. Modélisation du devenir des composés organiques dans les aquifères, Lavoisier, p.191.

Barbe P., 1998. Investigation des eaux de la nappe du site 1. Etat de la qualité de la nappe de la craie à un instant « t », CNRSSP, p.44.

Barbe P. and Van Dorpe F., 1999. Evolution d'une pollution historique en goudron, CNRSSP, p. 85.

Bear J., 1972. Bear Dynamics of Fluid in PorousMedia, AmericanElsevier, NewYork, N.Y , p. 764.

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

Buss S.R., Herbert A.W., Morgan P., Thornton S.F. and Smith J.W.N., 2012. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater, Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 2004, v.37; p347-359.

Celet P., 1993, Projet de recouvrement des taches de pollution du secteur réaménagé de l'ancienne cokerie du site 2, Rapport de l'hydrogéologue agréé, p.5.

Chang B.V., Shiung L.C., Yuan S.Y., 2002. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil, chemosphere 48, p717-734.

Côme J.M., M. Ropars, S. Kaskassian, M. Quintard, T. Vogel, O. Razakarisoa et al., 2006. Programme R&D MACAOH (2001–2006), Atténuation naturelle des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères – guide méthodologique, ADEME, p.214.

Fetter, C. W. 2001. Applied Hydrogeology. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Gaganis, P., Karapanagioti, H.K., Burganos, V.N., 2002. Modeling multicomponent NAPL transport in the unsaturated zone with the constituent averaging technique. Advances in Water Resources 25, 723–732.

Gelhar L.W., Welty C., Rehfeldt K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, water ressources research, vol. 28. NO. 7., 1955-1974.

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

Graillat A., 1999. Etude d'impact de la pollution sur les ressources de la nappe de la craie, LECES RC/L 4312, p.25.

ISO NF EN ISO 10304-1, 1992. Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées.

ISO NF ISO 11423-1, 1997. Qualité de l'eau - Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques - Partie 1 : méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête.

ISO 11732:2005, 2005. Qualité de l'eau - Dosage de l'azote ammoniacal - Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique.

ISO 18287:2006, 2006. Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM).

ISO NF EN ISO 10304-1, 2009. Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate.

ISO 22155:2011, 2011. Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique.

Jayr E., 2001. Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en milieu crayeux : Sorption et biodegradation, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, p.175.

Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Chemosphere 10, 833–846.

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

Lemaitre B., Graillat A., 1996. Ancienne cokerie du site 2, Mise en place des piezometers dans la nappe de la craie, Rapport de fin de sondages, LECES RC/L 3036, p.26.

Mardhel V., 2005. Cartographie de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines en région Nord-Pas-De-Calais, BRGM, RP 54238 FR.

Nicol F., Ackerer P., Mose R., 1998. Etude de limpact de l'ancienne cokerie du site 2 sur les ressources en eau de la nappe de la craie, Rapport final, Institut des mécanique des fluides, Université de Strasbourg, p.92.

Saada A., Blanc C., Colombano S., Zornig C., 2012. Projet ATTENA – Protocole opérationnel de gestion de l'atténuation naturelle dans le contexte réglementaire français, BRGM, p.X.

SAGE de la rivière X Aval, 2009. Schéma d'aménagement et de la gestion des eaux de la rivière X aval, Préfecture du Nord, p.101.

Tillié B., 1980. Nappe de la craie du bassin minier du Nord-Pas-De-Calais. Acquisition et traitement des données. Modélisation des écoulements souterrains, Thèse de doctorat, Université de Lille, p.230.

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

VDI-Richtlinie : VDI 2100 Blatt 2, 2010. Determination of gaseous compounds in ambient air - Determination of indoor air pollutants - Gas chromatographic determination of organic compounds - Active sampling by accumulation on activated charcoal - Solvent extraction.

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

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

L'ADEME EN BREF

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

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

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

www.ademe.fr

ABOUT ADEME

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

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

www.ademe.fr.

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

www.ademe.fr

Annexe 1 : Propriétés chimiques des polluants organiques présent sur le site 2

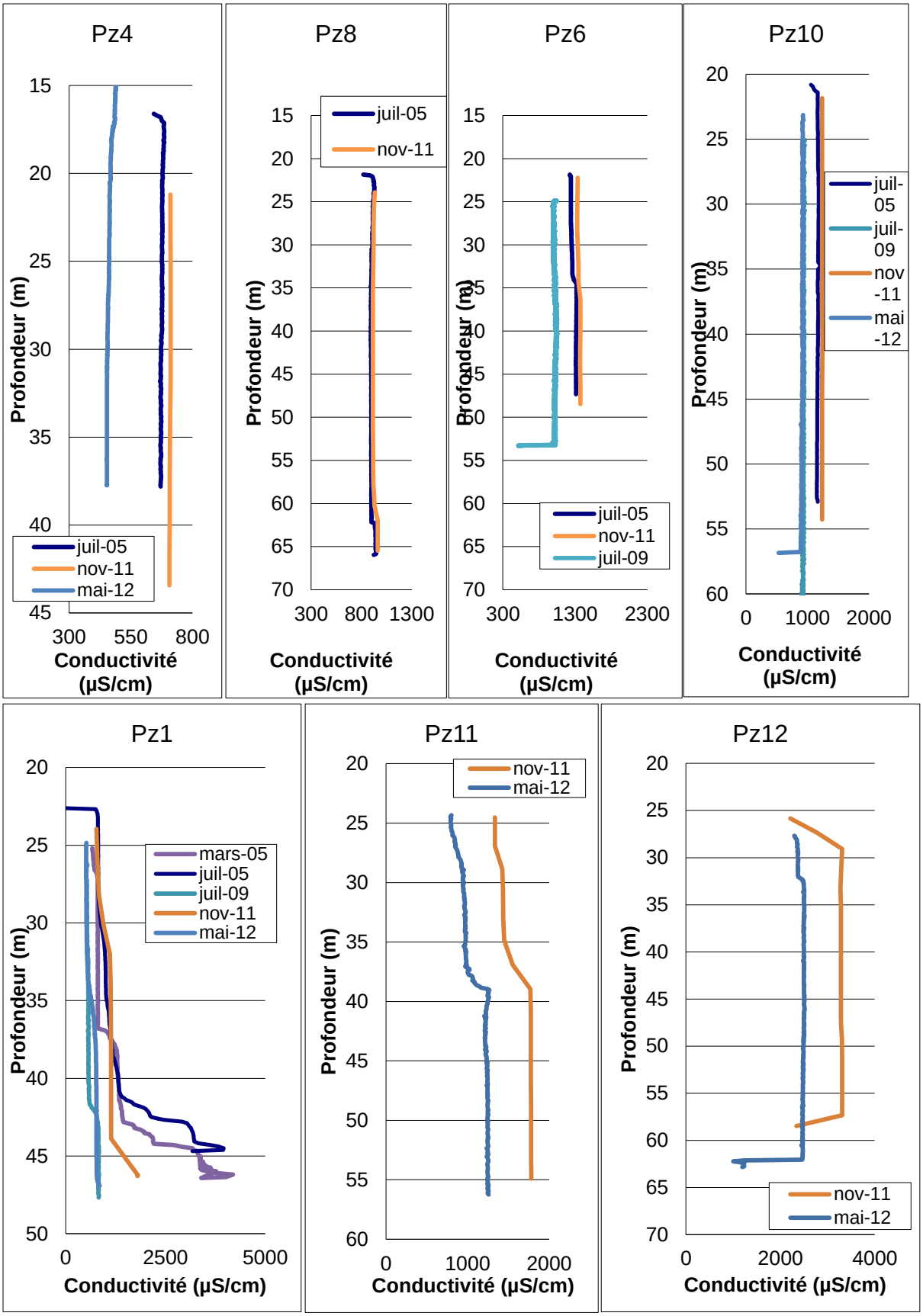
1. Propriétés physico-chimiques des HAP (US EPA, 1986)

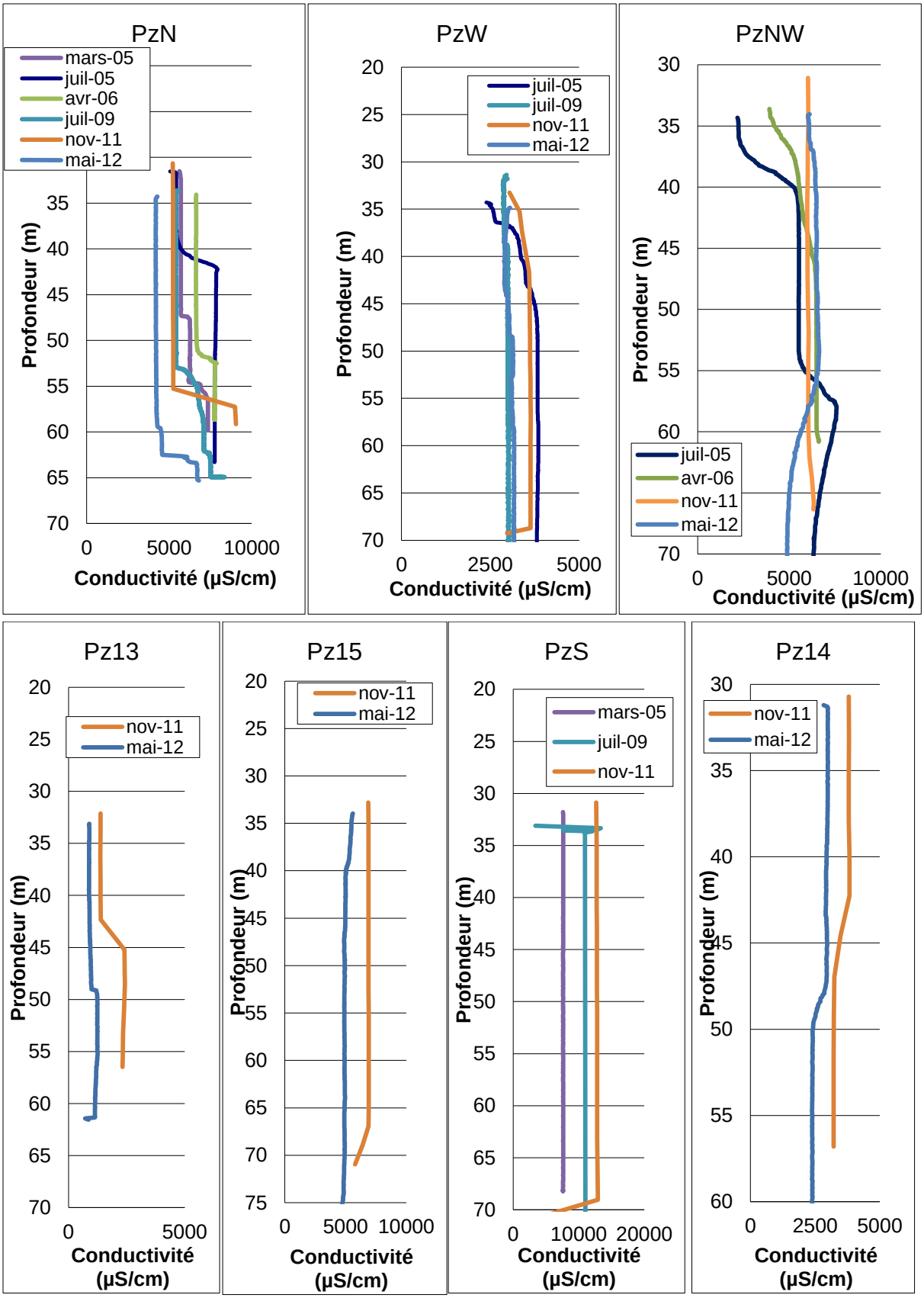
Nombre de cycles	Mw (g/mol)	Solubilité maximale (µg/L)	Tension de vapeur (Pa)	Constante de Henry ($atm.m^3.mol^{-1}$)	Log kow
2	128	30 000	6.5 E+0	4.8 E-4	3.37
3	152	3 930	3.9 E+0	1.1 E-4	4.07
3	154	3 470	2.7 E+0	2.4 E-4	4.33
3	166	1 980	1.7 E+0	1.7 E-4	4.18
3	178	1 290	9.1 E-2	8.6 E-5	4.46
3	178	70	2.7 E-2	3.9 E-5	4.45
4	202	260	8.0 E-4	3.5 E-6	5.33
4	202	140	9.2 E-5	5.1 E-6	5.32
4	228	14	6.7 E-7	1.2 E-6	5.61
4	228	2	8.4 E-5	1.1 E-6	5.61
5	252	1.2	6.7 E-5	1.2 E-5	6.57
5	252	0.6	6.7 E-5	3.9 E-5	6.84
5	252	3.8	6.7 E-5	4.9 E-7	6.04
5	278	0.5	1.3 E-8	7.3 E-8	5.97
6	276	0.3	1.3 E-8	7.0 E-8	7.66
6	276	0.1	1.3 E-8	5.3 E-8	7.23

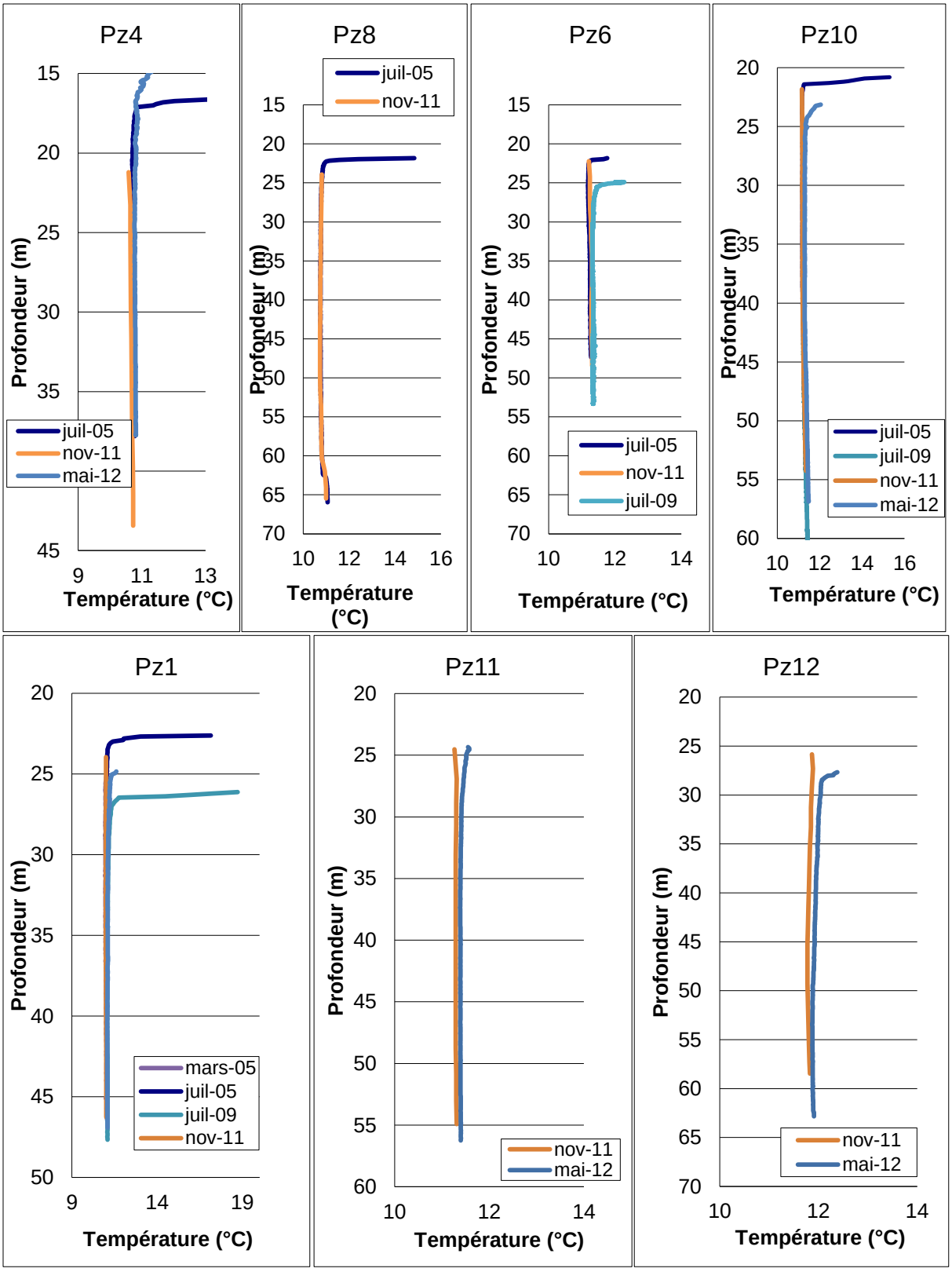
2. Propriétés physico-chimiques des BTEX (Ineris, US EPA)

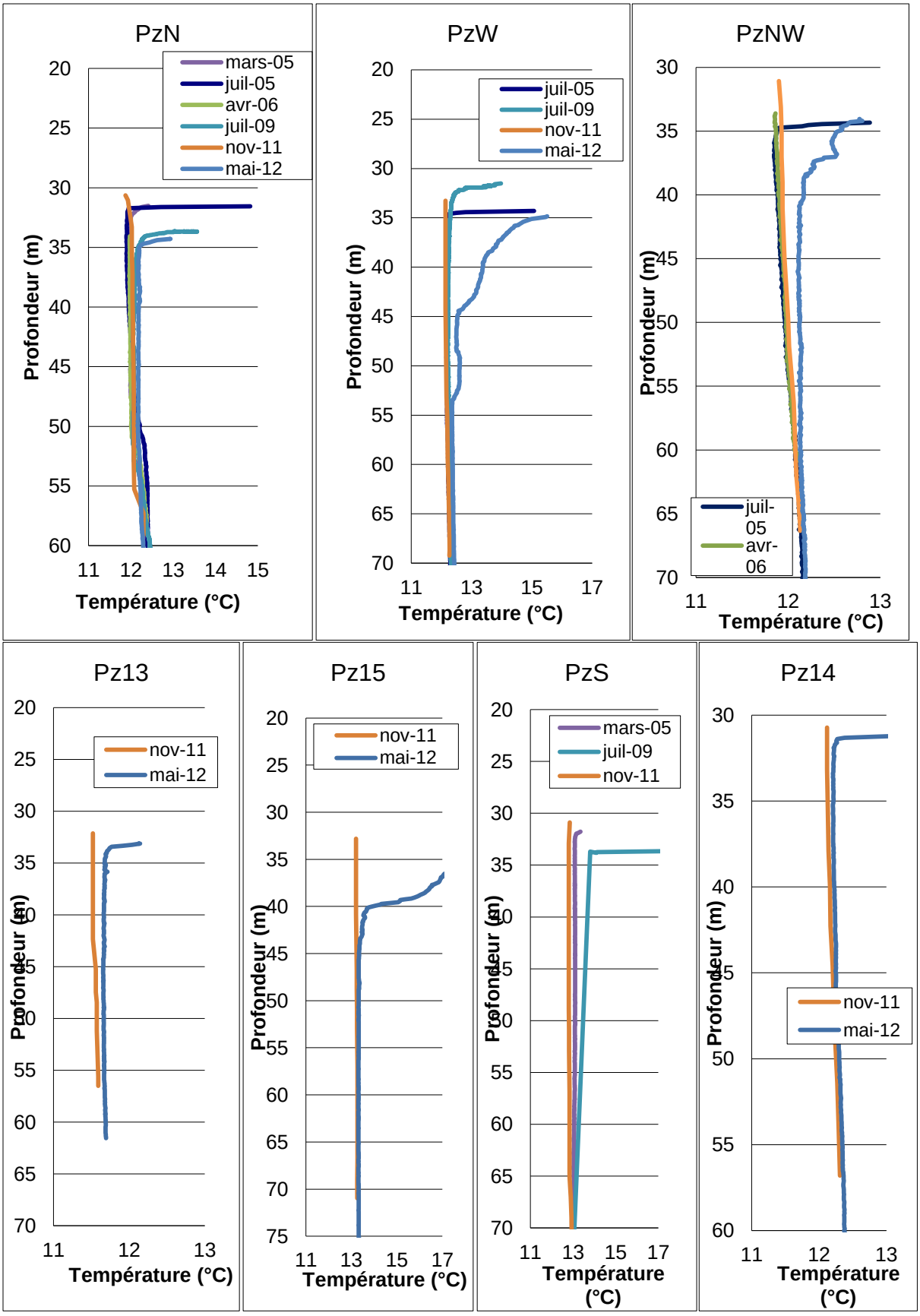
Formule	Mw (g/mol)	Densité (liquide) à 25°C	Densité (vapeur) à 25°C	Solubilité (mg/L) à 25°C	Pvap (Pa) à 25°C	Log Kow	Constante de Henry ($Pa.m^3.mol^{-1}$)
C_6H_6	78,11	0,879 à 20°C	2,7	1 830	12875	2,13	558
C_7H_8	92,14	0,8 669 à 20°C	3,2	515 à 20 °C	3769	2,69	673
C_8H_{10}	106,16	0,867 à 20°C	3,66	820	1 273	3,15	820
C_8H_{10}	106,16	0,880 à 20°C	3,66	178	880	3,01	523
C_8H_{10}	106,16	0.861 à 20°C	3,66	177	1 172	3,15	758
C_8H_{10}	106,16	0.864 à 20°C	3,66	151	1 100	3,21	758

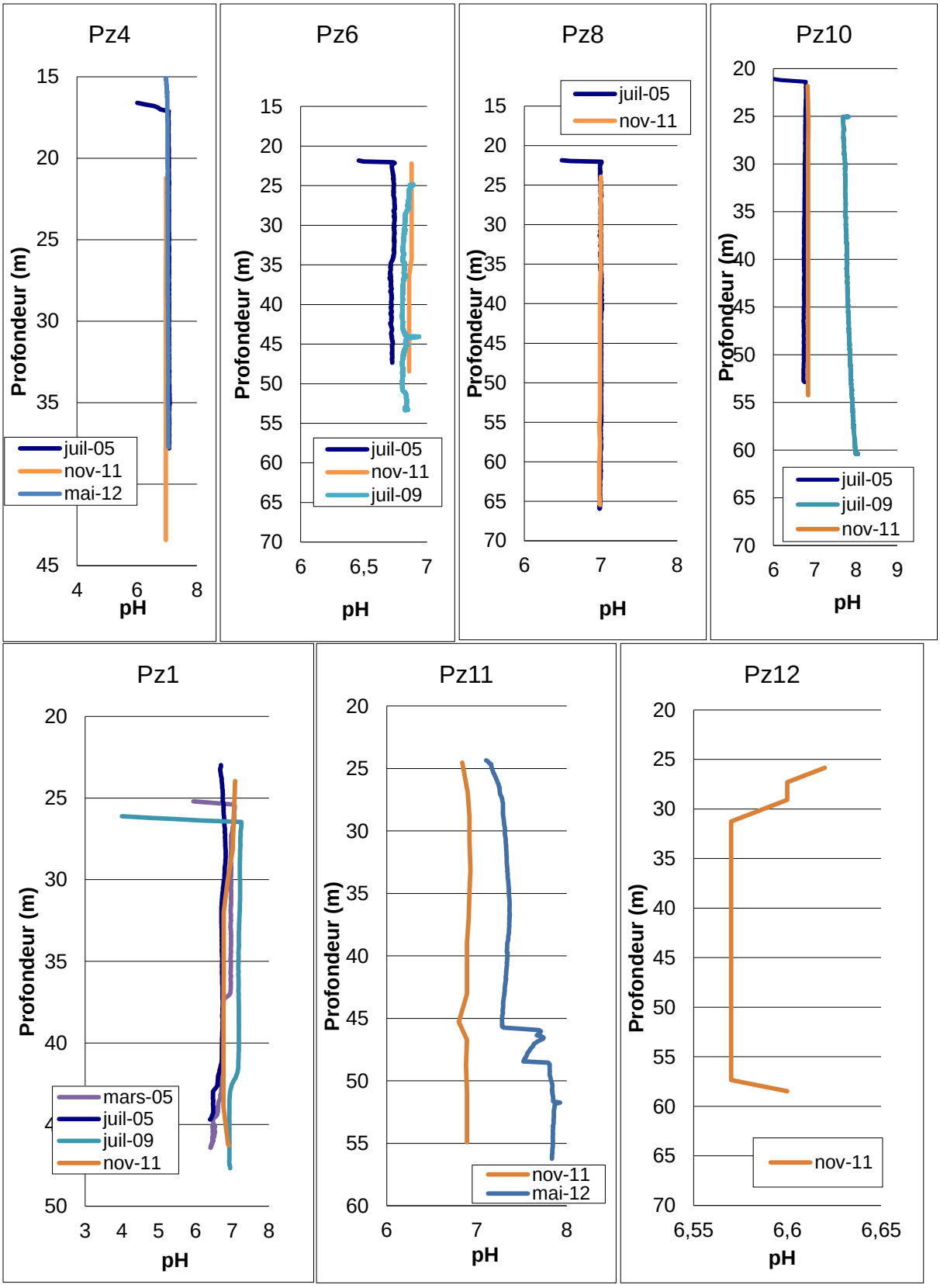
Annexe 2 : Diagraphies physico-chimiques

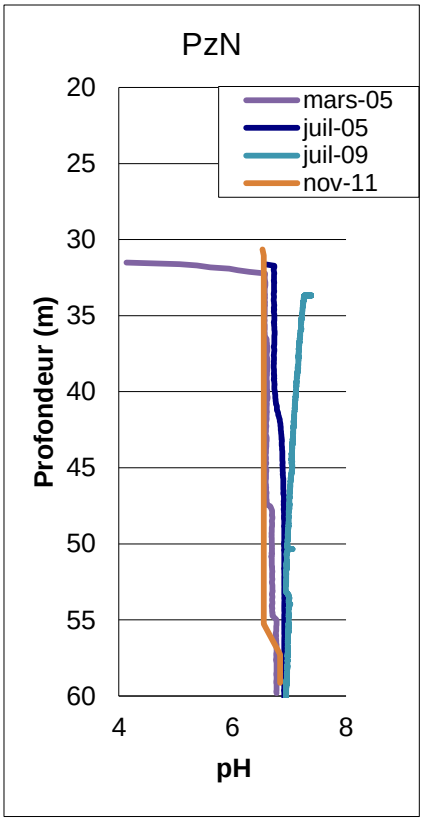

Pz4
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
40
45
300
550
800
Conductivité (µS/cm)
juil-05
nov-11
mai-12
Pz8
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
300
800
1300
Conductivité (µS/cm)
juil-05
nov-11
Pz6
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
300
1300
2300
Conductivité (µS/cm)
juil-05
nov-11
juil-09
Pz10
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
0
1000
2000
Conductivité (µS/cm)
juil-05
juil-09
nov-11
mai-12
Pz1
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
0
2500
5000
Conductivité (µS/cm)
mars-05
juil-05
juil-09
nov-11
mai-12
Pz11
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
0
1000
2000
Conductivité (µS/cm)
nov-11
mai-12
Pz12
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
0
2000
4000
Conductivité (µS/cm)
nov-11
mai-12

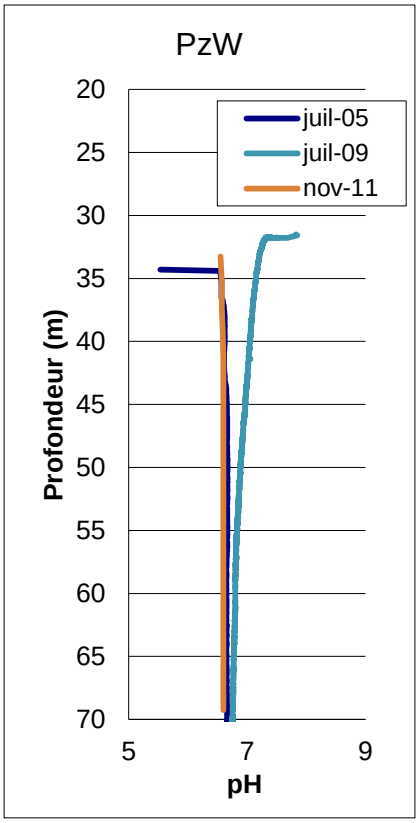

PzN
mars-05
juil-05
avr-06
juil-09
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
PzW
juil-05
juil-09
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
PzNW
juil-05
avr-06
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
Pz13
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
Pz15
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
PzS
mars-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)
Pz14
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Conductivité (µS/cm)

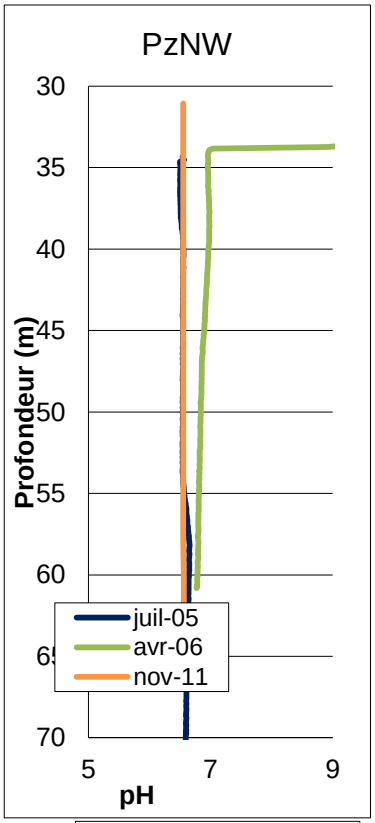

Pz4
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
45
9
11
13
Température (°C)
juil-05
nov-11
mai-12
Pz8
juil-05
nov-11
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
10
12
14
16
Température (°C)
Pz6
Profondeur (m)
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
10
12
14
Température (°C)
juil-05
nov-11
juil-09
Pz10
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
10
12
14
16
Température (°C)
juil-05
juil-09
nov-11
mai-12
Pz1
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
9
14
19
Température (°C)
mars-05
juil-05
juil-09
nov-11
Pz11
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
10
12
14
Température (°C)
nov-11
mai-12
Pz12
Profondeur (m)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
10
12
14
Température (°C)
nov-11
mai-12

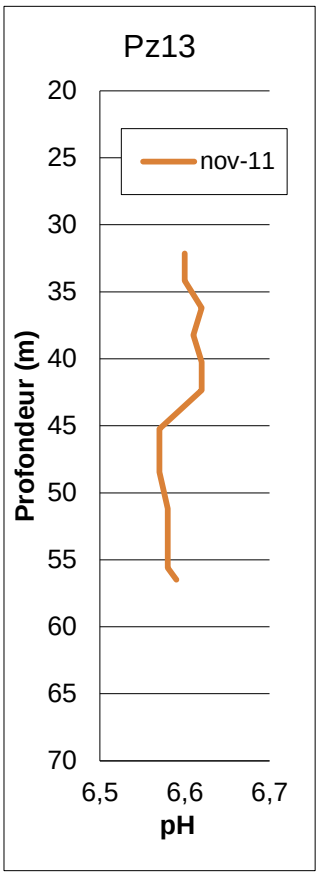

PzN
mars-05
juil-05
avr-06
juil-09
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Température (°C)
PzW
juil-05
juil-09
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Température (°C)
PzNW
juil-05
avr-06
Profondeur (m)
Température (°C)
Pz13
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Température (°C)
Pz15
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Température (°C)
PzS
mars-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
Température (°C)
Pz14
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Température (°C)

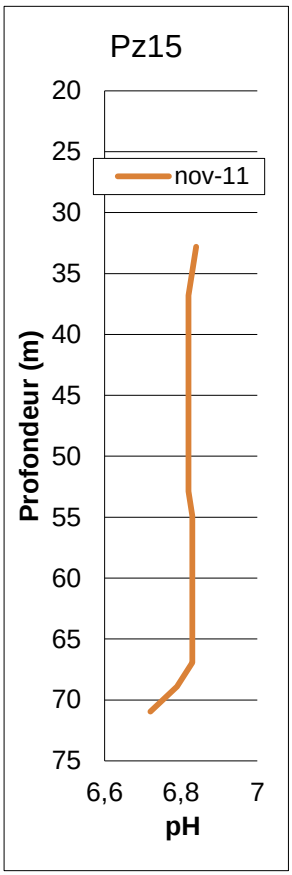

Pz4
Profondeur (m)
pH
juil-05
nov-11
mai-12
Pz6
Profondeur (m)
pH
juil-05
nov-11
juil-09
Pz8
Profondeur (m)
pH
juil-05
nov-11
Pz10
Profondeur (m)
pH
juil-05
juil-09
nov-11
Pz1
Profondeur (m)
pH
mars-05
juil-05
juil-09
nov-11
Pz11
Profondeur (m)
pH
nov-11
mai-12
Pz12
Profondeur (m)
pH
nov-11

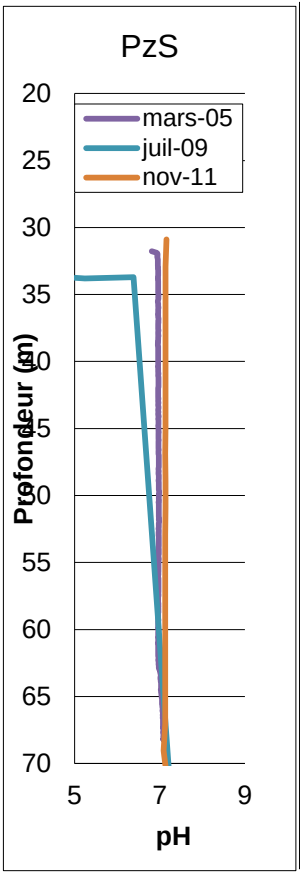

PzN
mars-05
juil-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
pH

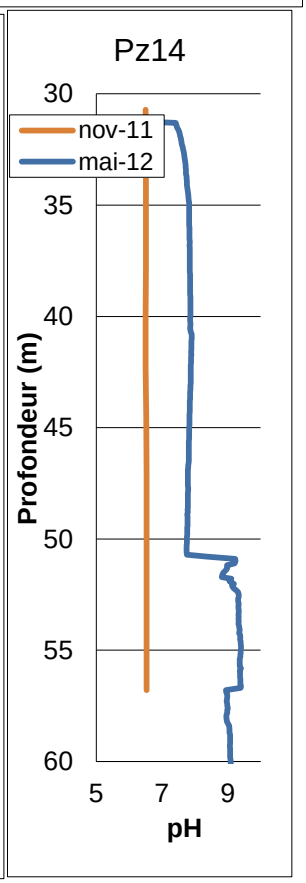

PzW
juil-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
pH

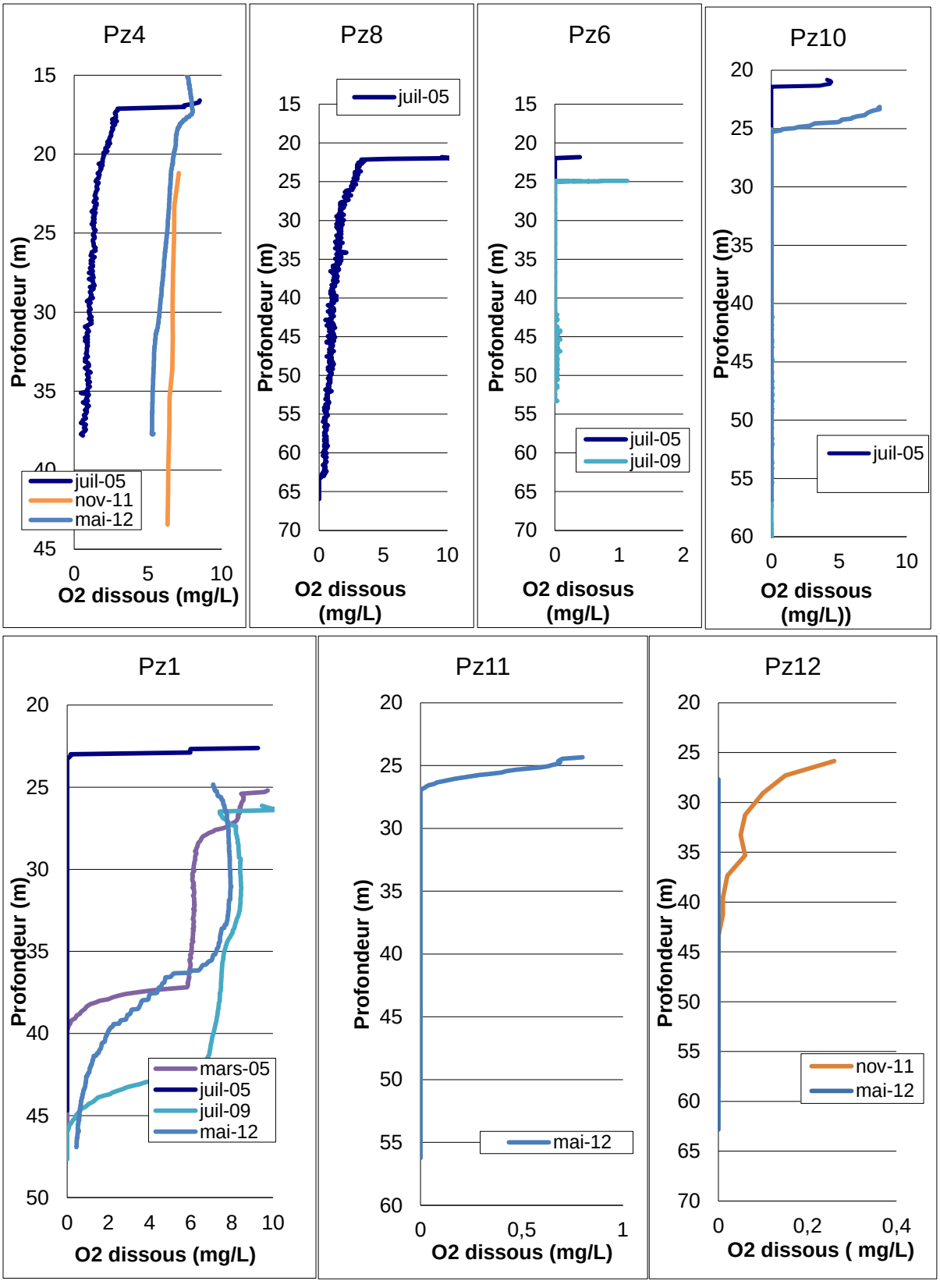

PzNW
juil-05
avr-06
nov-11
Profondeur (m)
pH

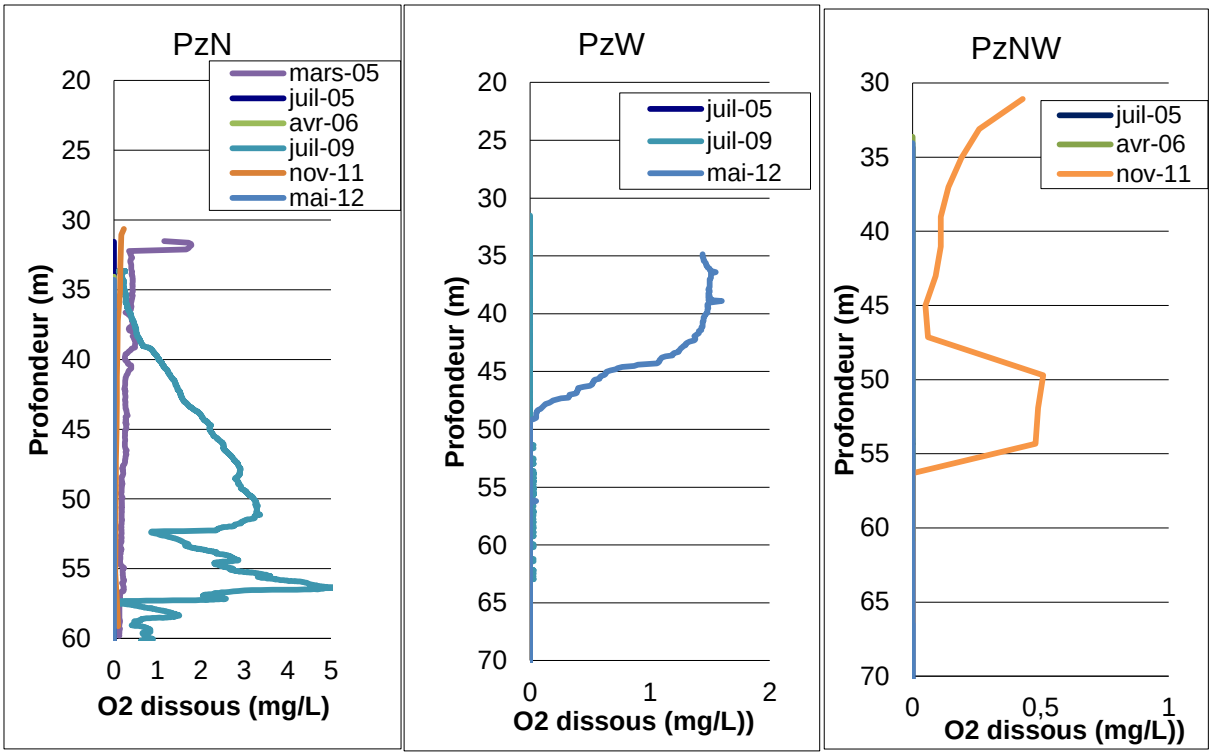

Pz13
nov-11
Profondeur (m)
pH

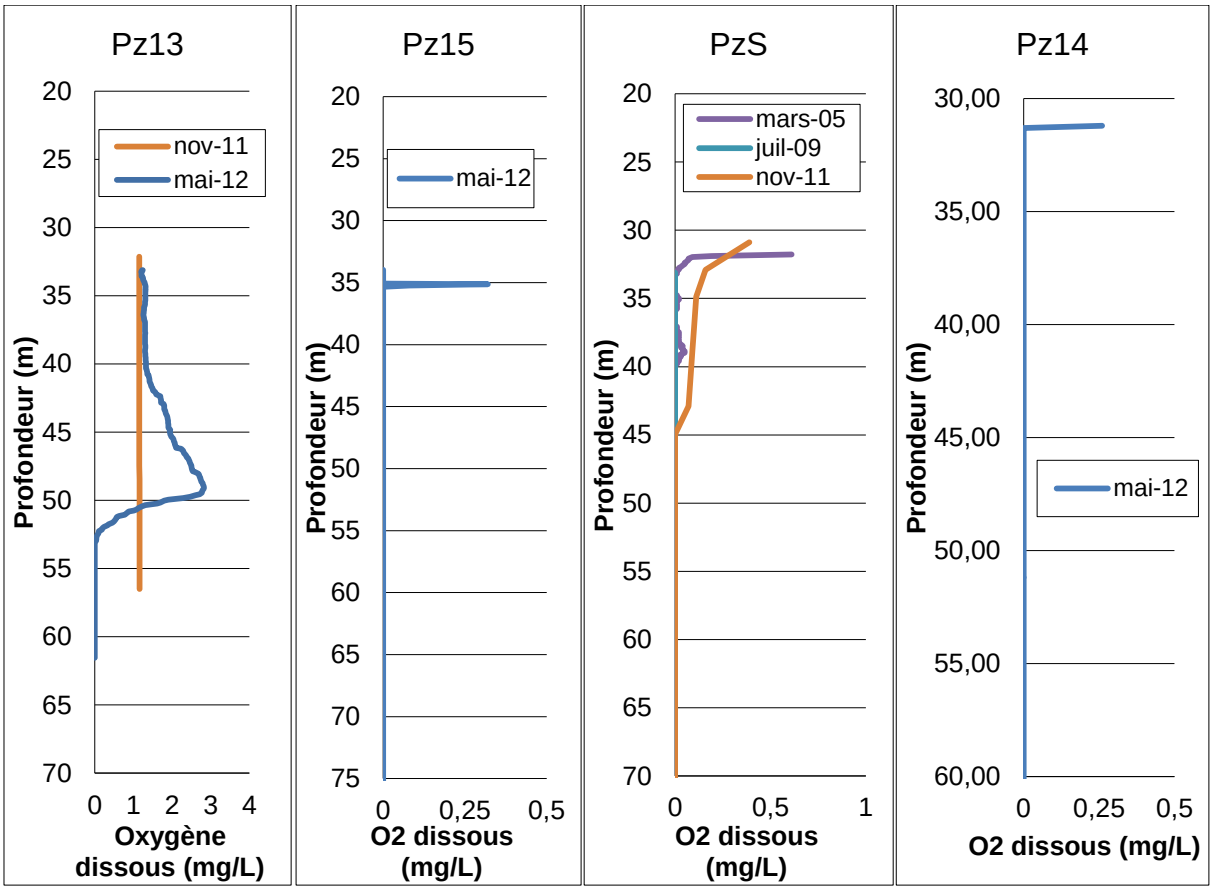

Pz15
nov-11
Profondeur (m)
pH


PzS
mars-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
pH

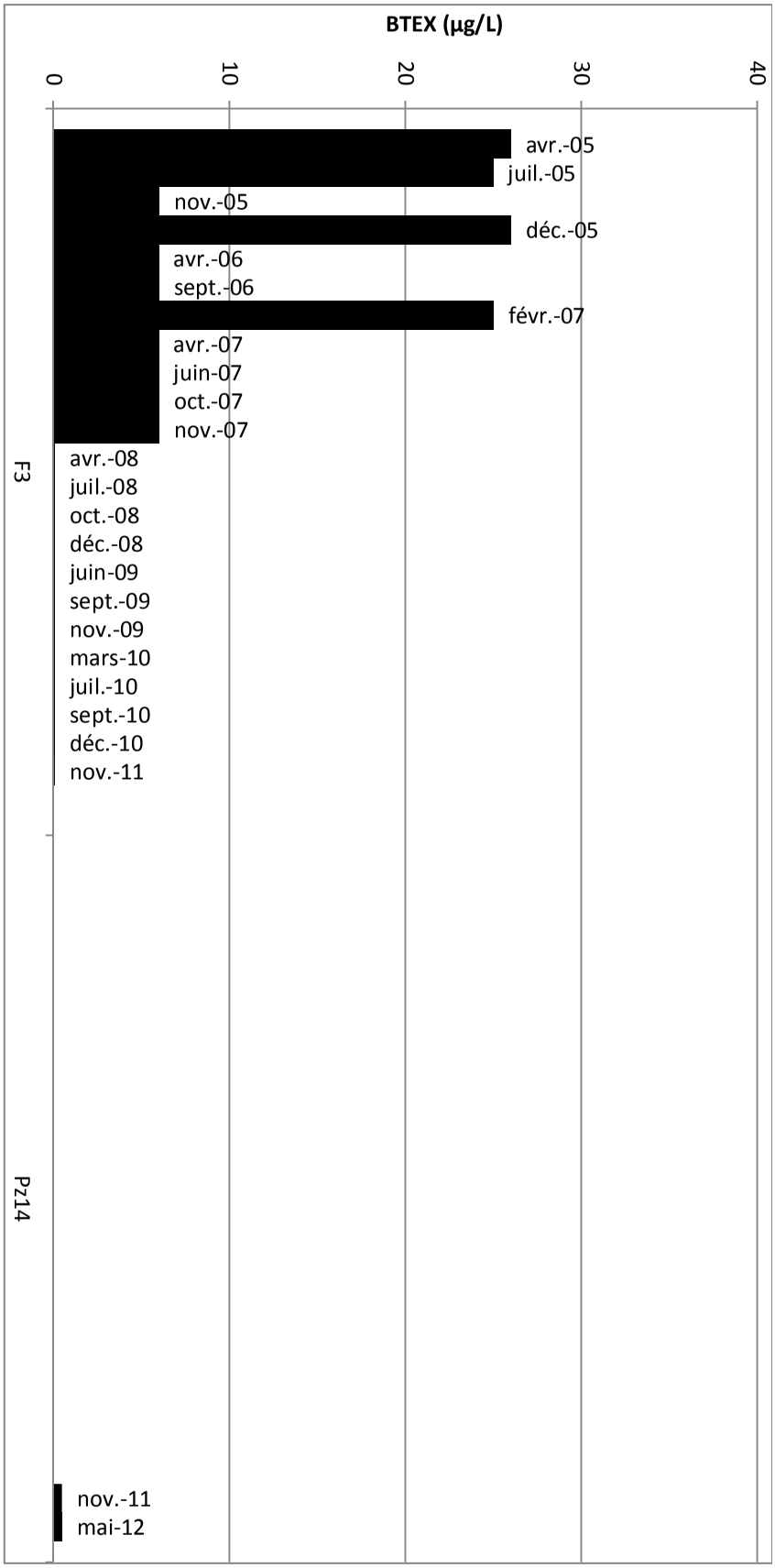

Pz14
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
pH

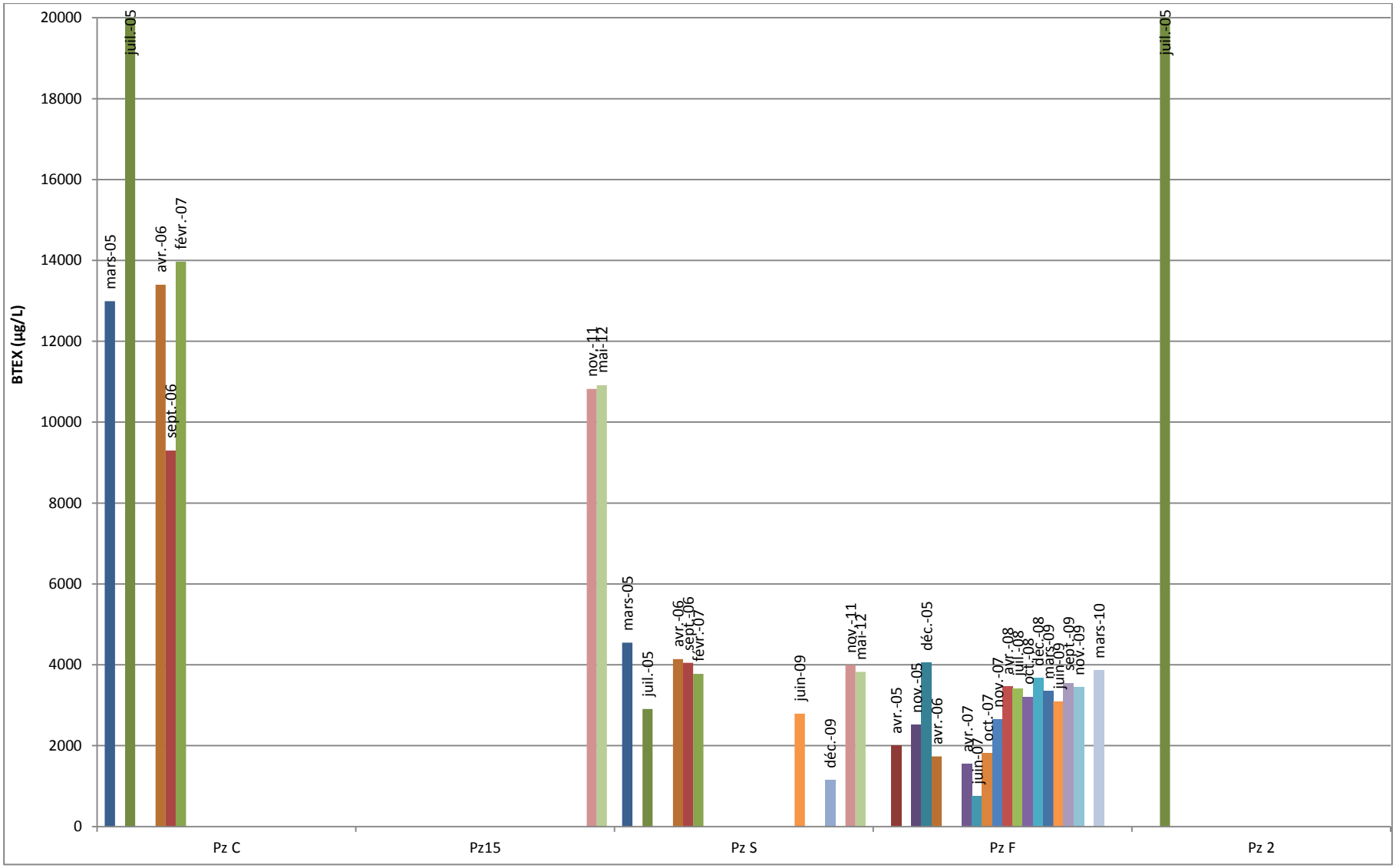

Pz4
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
juil-05
nov-11
mai-12
Pz8
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
juil-05
Pz6
Profondeur (m)
O2 disosus (mg/L)
juil-05
juil-09
Pz10
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L))
juil-05
Pz1
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
mars-05
juil-05
juil-09
mai-12
Pz11
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
mai-12
Pz12
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
nov-11
mai-12

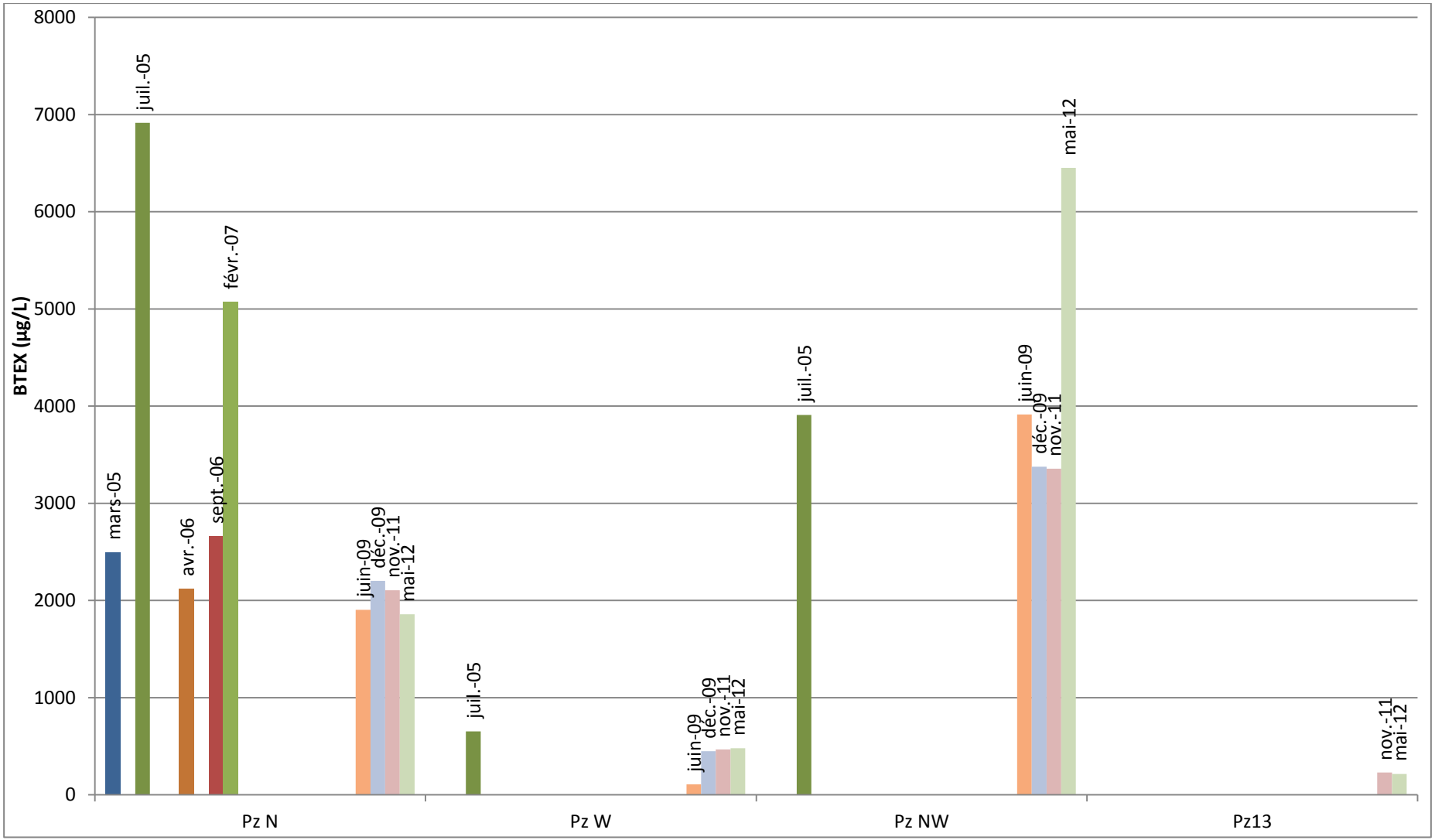

PzN
mars-05
juil-05
avr-06
juil-09
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
PzW
juil-05
juil-09
mai-12
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L))
PzNW
juil-05
avr-06
nov-11
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L))

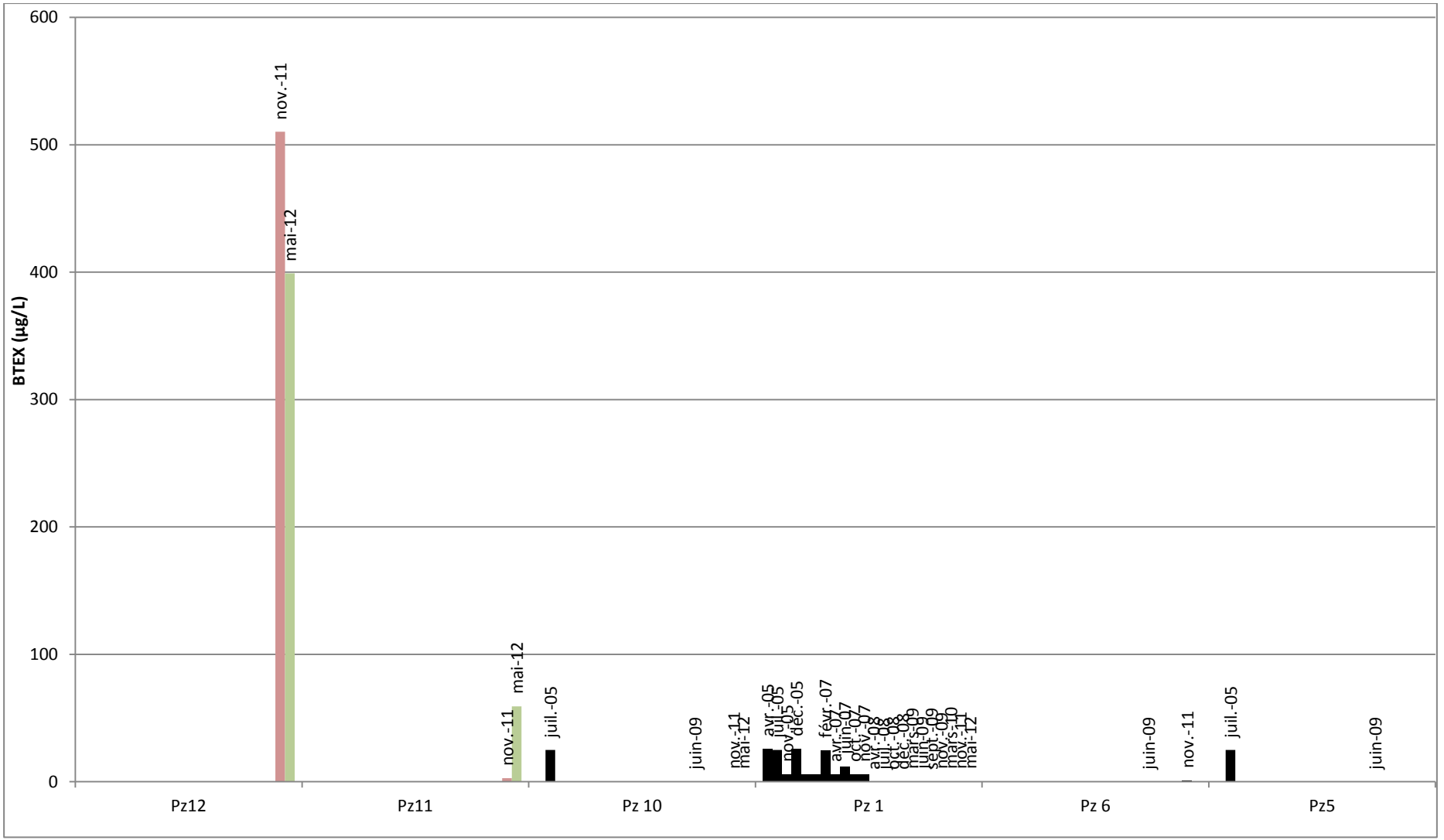

Pz13
nov-11
mai-12
Profondeur (m)
Oxygène dissous (mg/L)
Pz15
mai-12
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
PzS
mars-05
juil-09
nov-11
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)
Pz14
mai-12
Profondeur (m)
O2 dissous (mg/L)

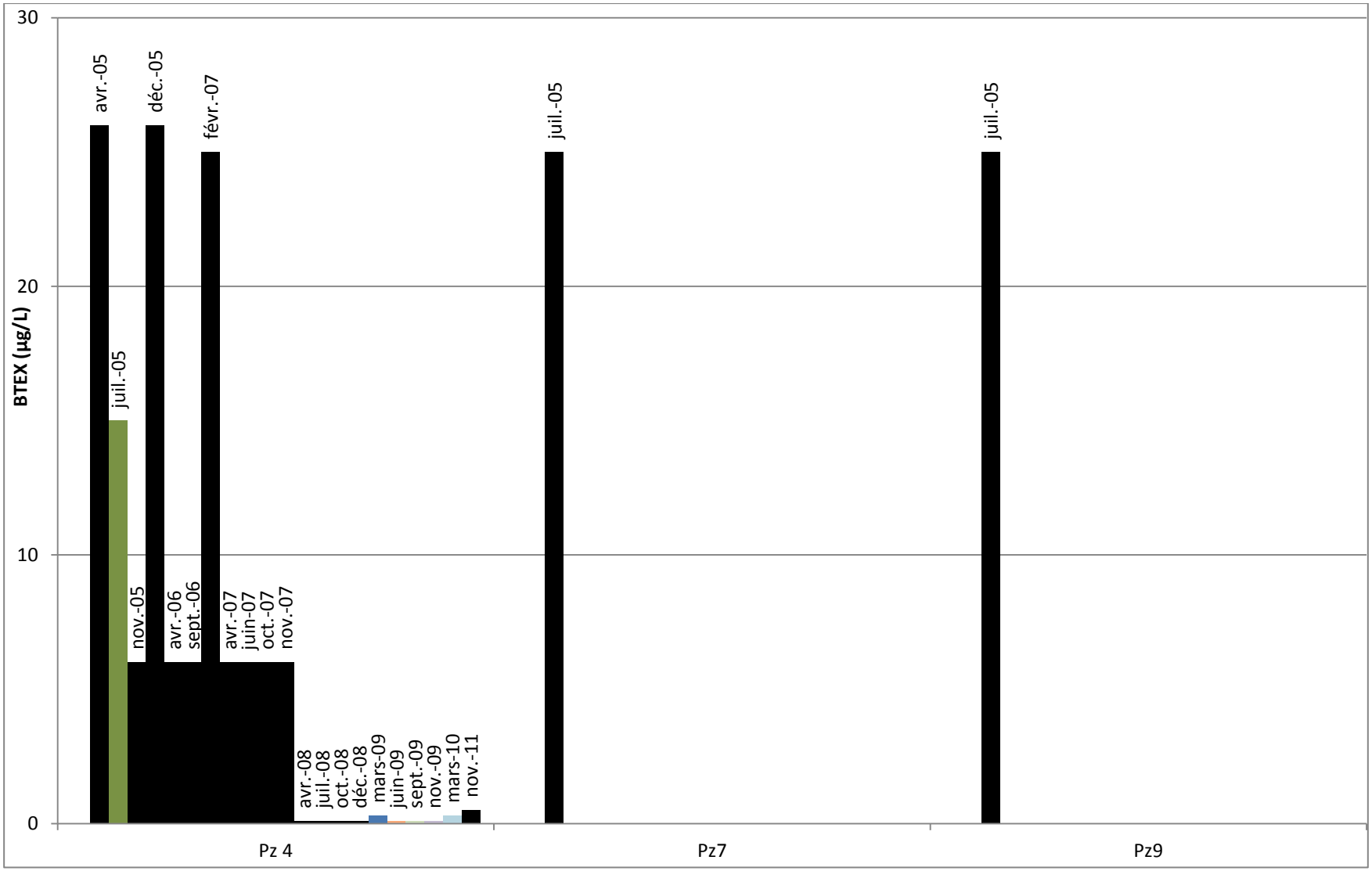
Annexe 3 : Concentrations en polluants organiques de 2005 à 2012 présents sur le site 2

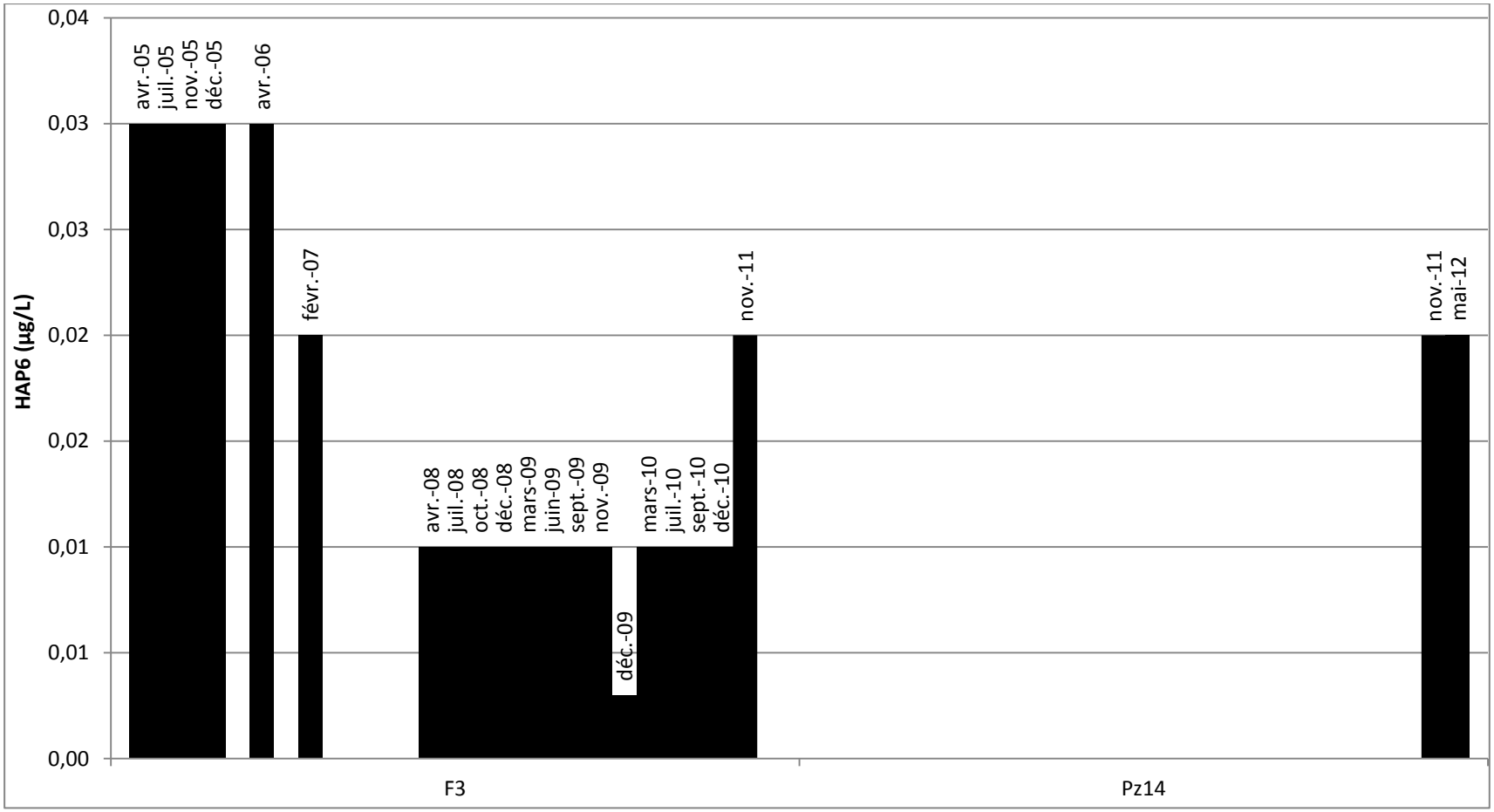

BTEX (µg/L)
0
10
20
30
40
F3
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
Pz14
nov.-11
mai-12

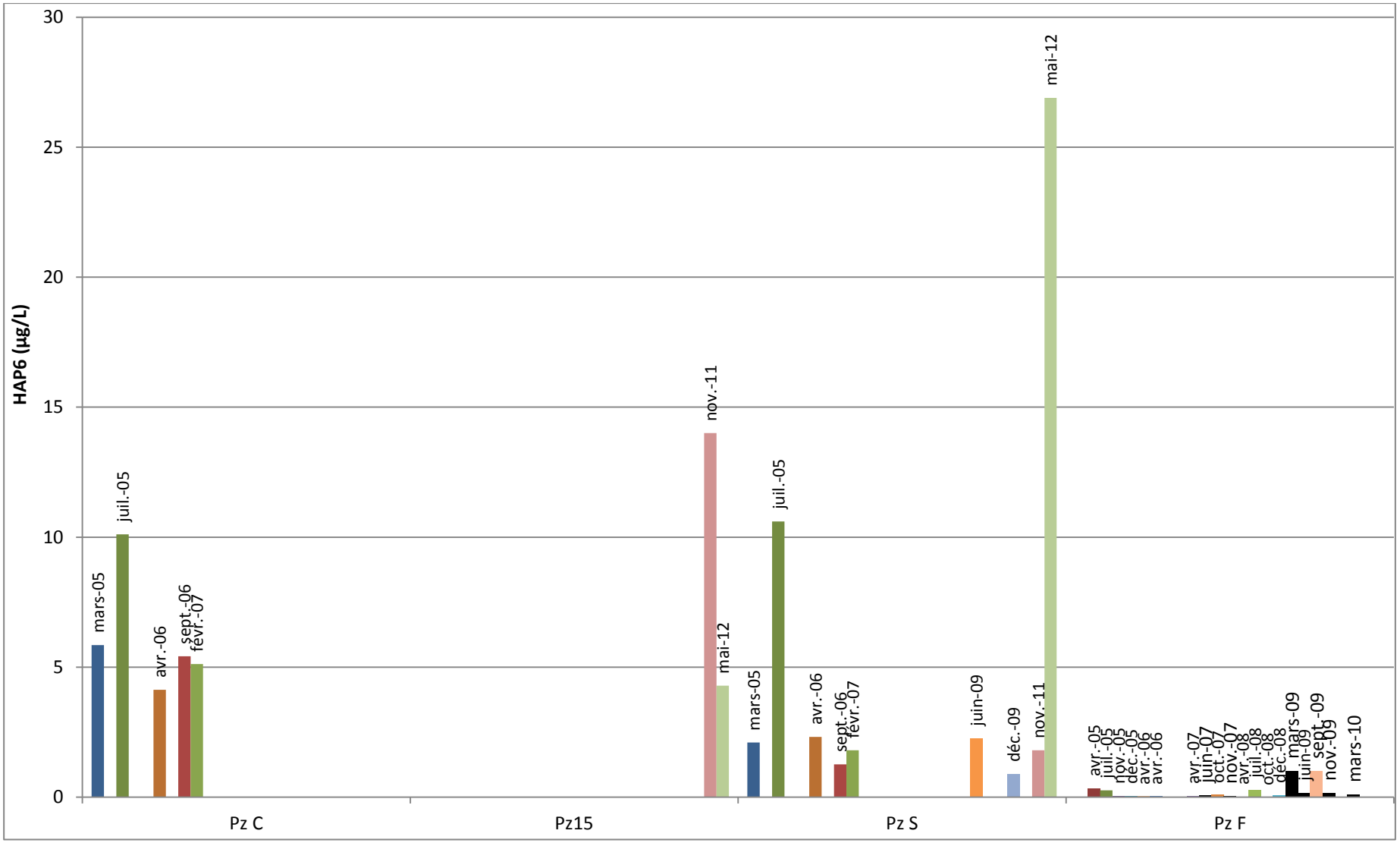

BTEX (µg/L)
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-05
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F
Pz 2

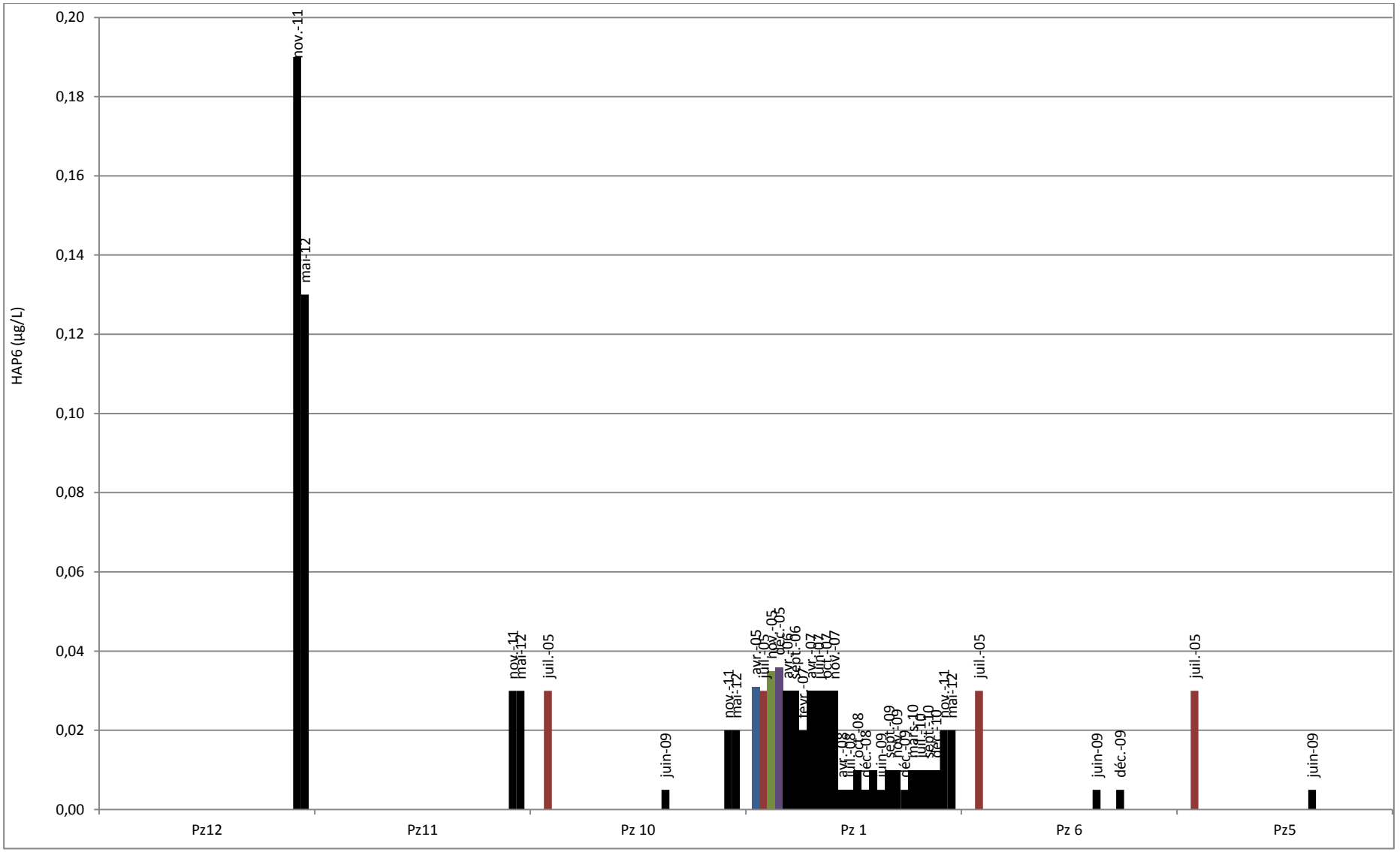

BTEX (µg/L)
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13

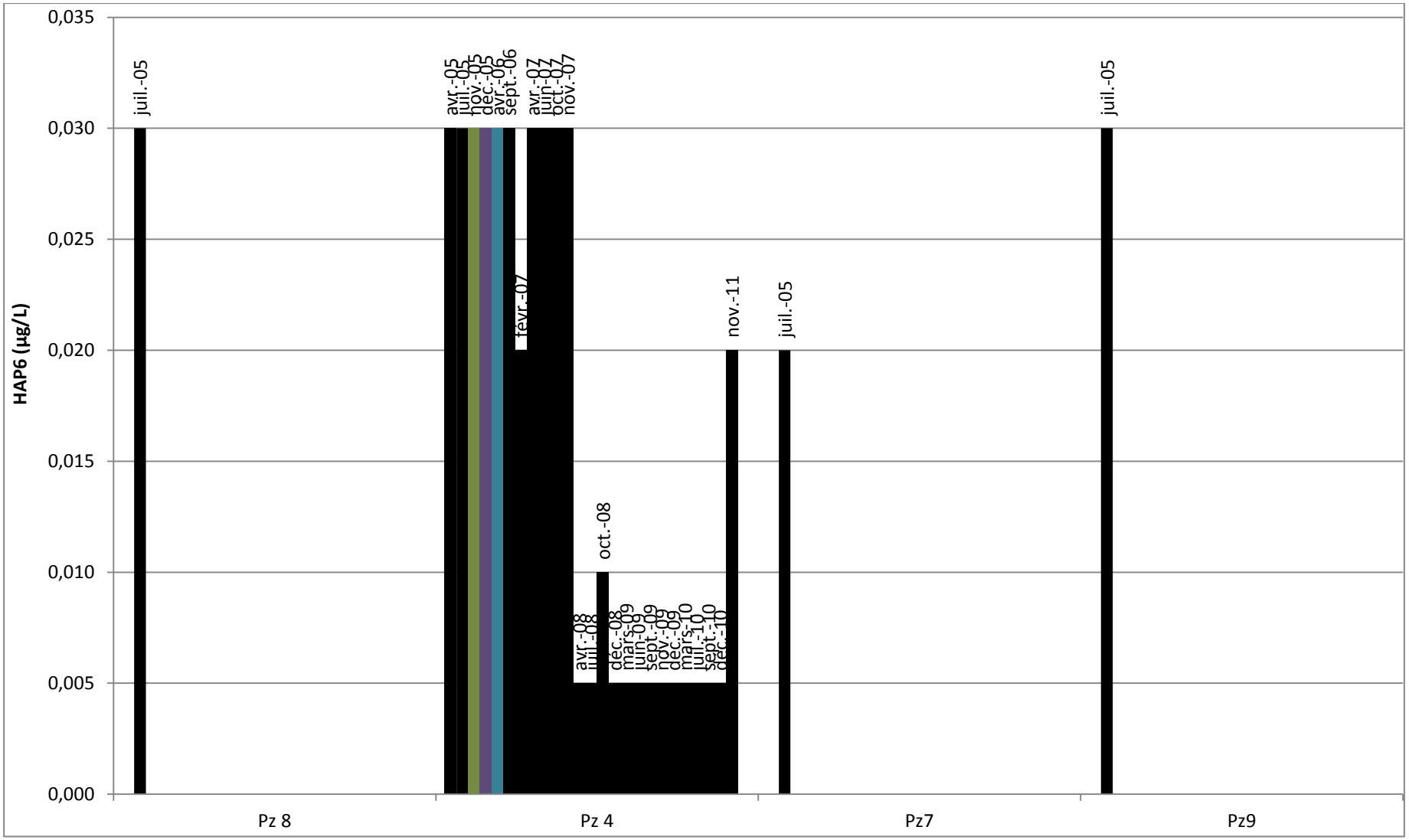

BTEX (µg/L)
600
500
400
300
200
100
0
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
mai-11
mai-12
juin-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
Pz12
Pz11
Pz 10
Pz 1
Pz 6
Pz5

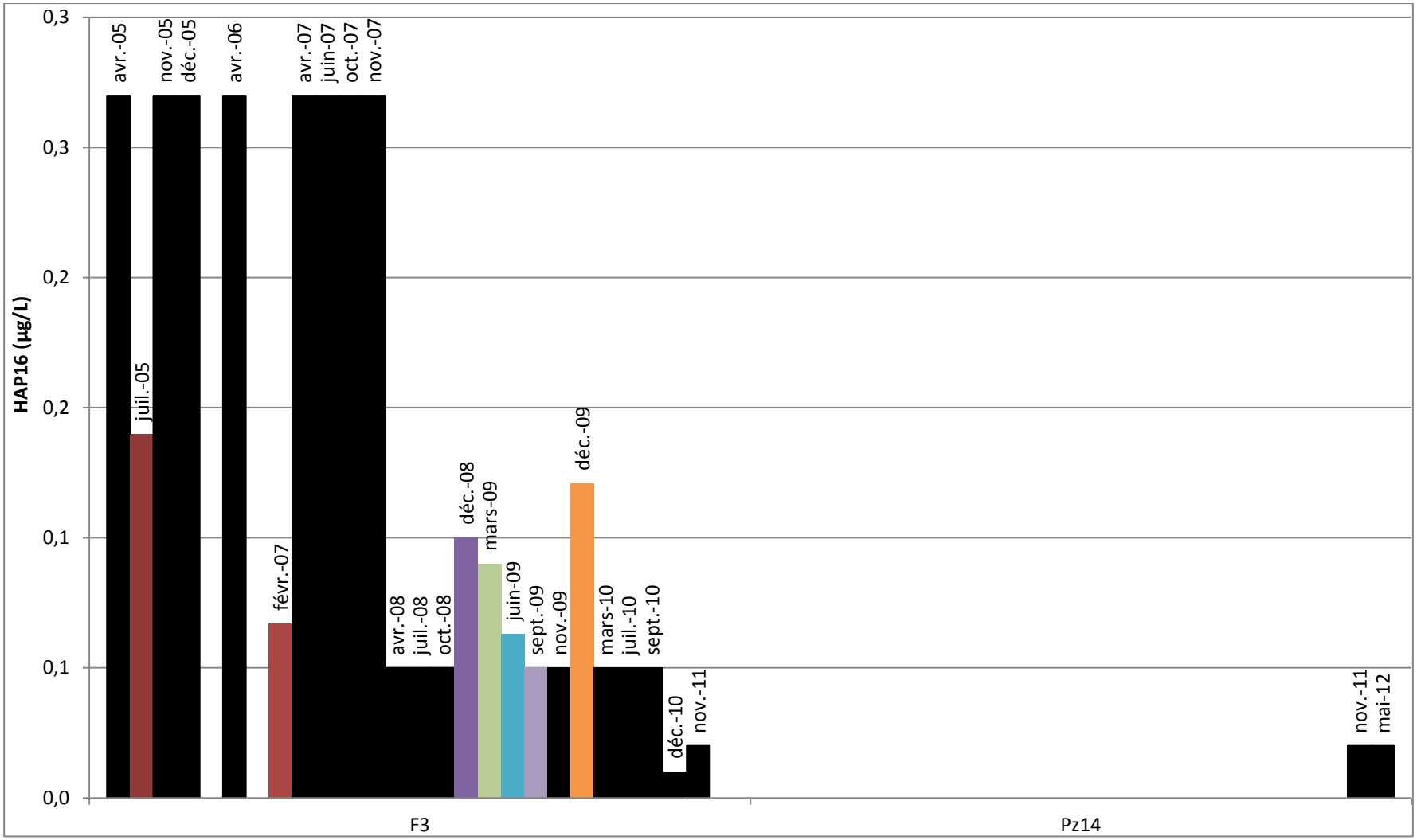

30
20
10
0
BTEX (µg/L)
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
nov.-11
juil.-05
juil.-05
Pz 4
Pz7
Pz9

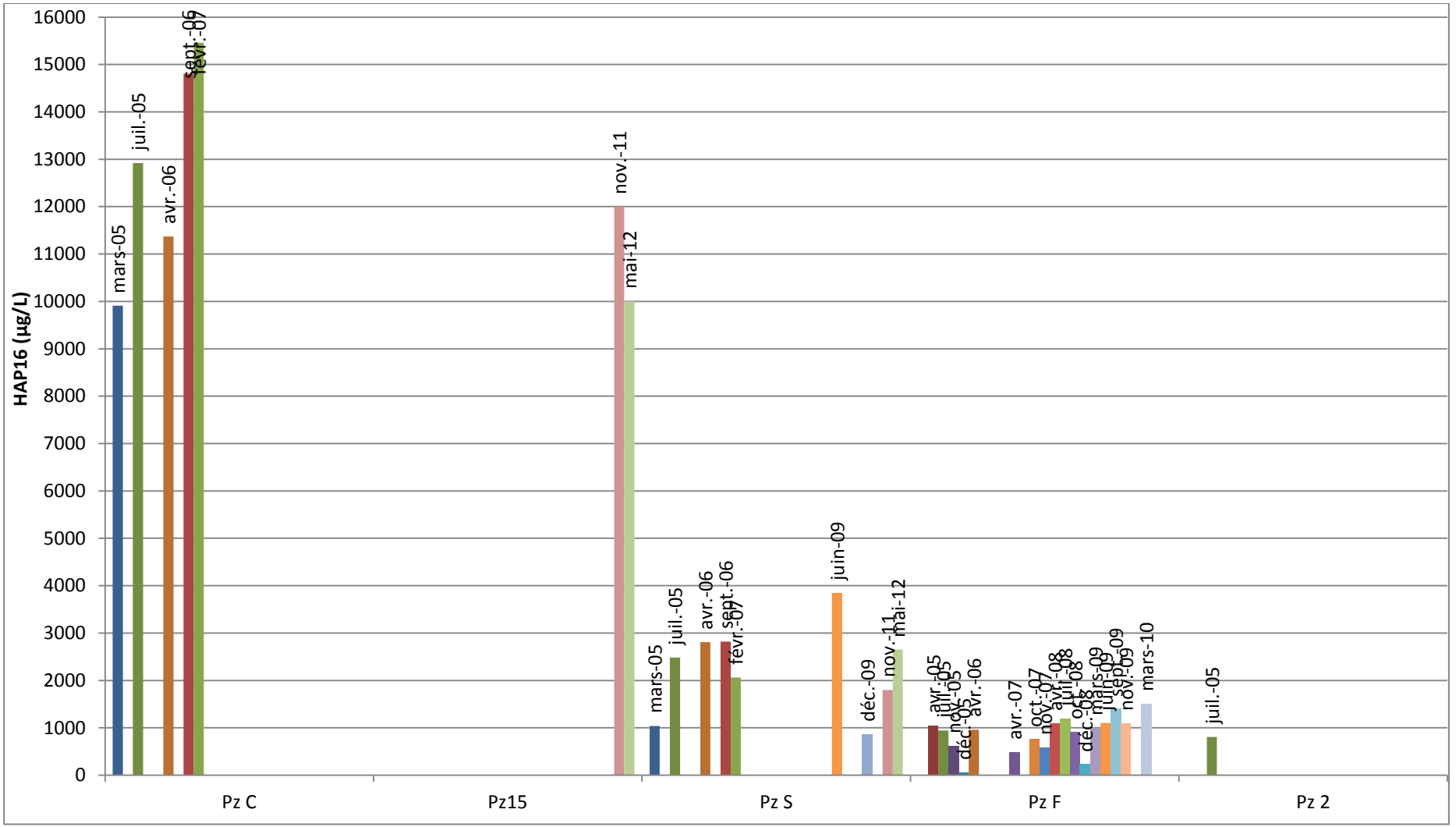

HAP6 (µg/L)
0,04
0,03
0,03
0,02
0,02
0,01
0,01
0,00
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
févr.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
nov.-11
mai-12
F3
Pz14

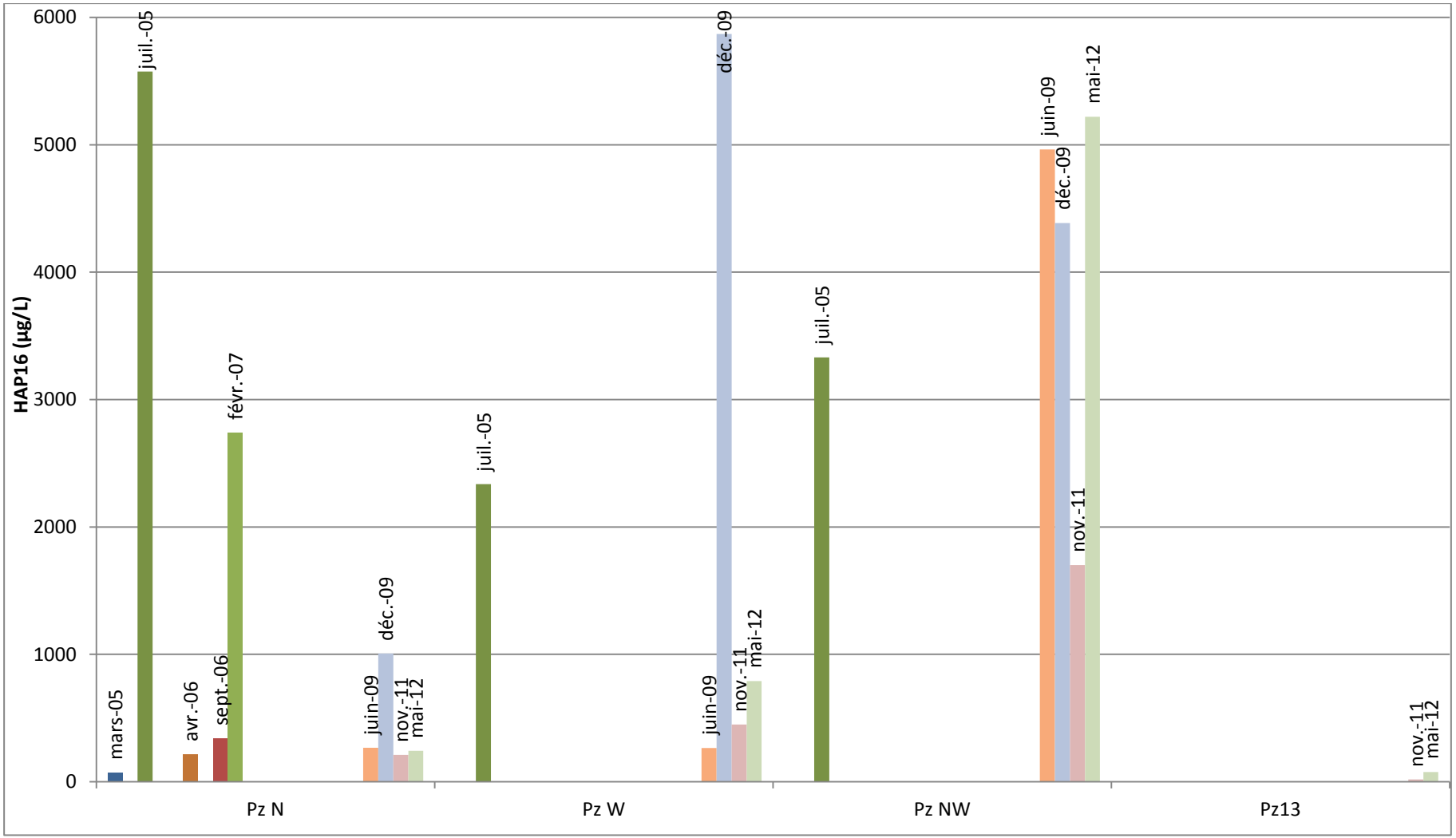

HAP6 (µg/L)
30
25
20
15
10
5
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F

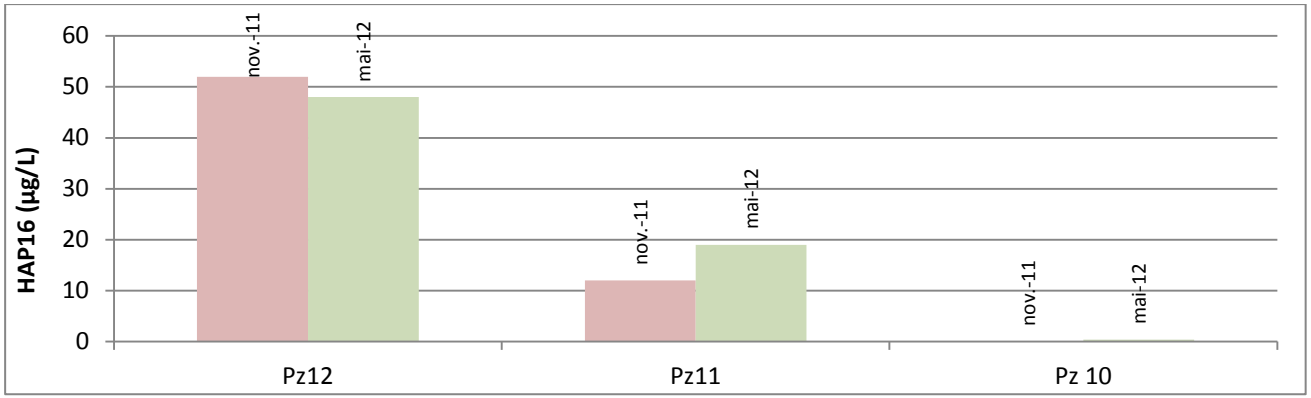

HAP6 (µg/L)
0,20
0,18
0,16
0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
Pz12
Pz11
Pz 10
Pz 1
Pz 6
Pz5
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09

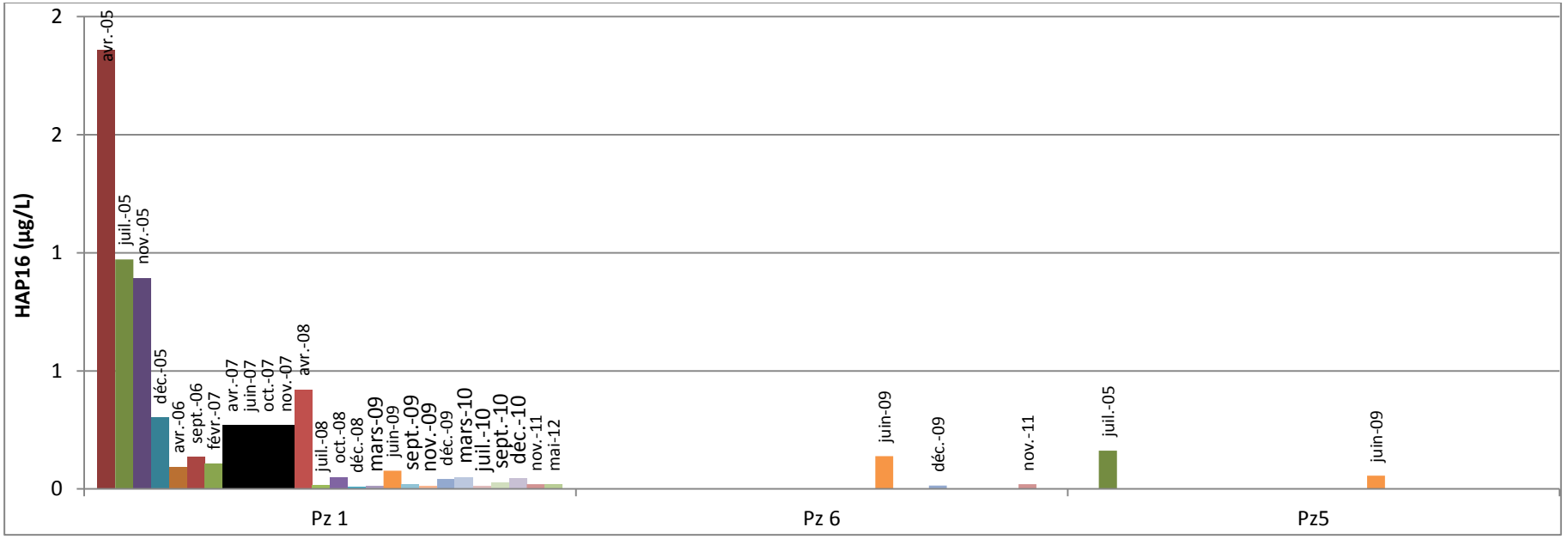

HAP6 (µg/L)
0,035
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
juil.-05
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
sept.-06
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
févr.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
juil.-05
juil.-05
Pz 8
Pz 4
Pz7
Pz9

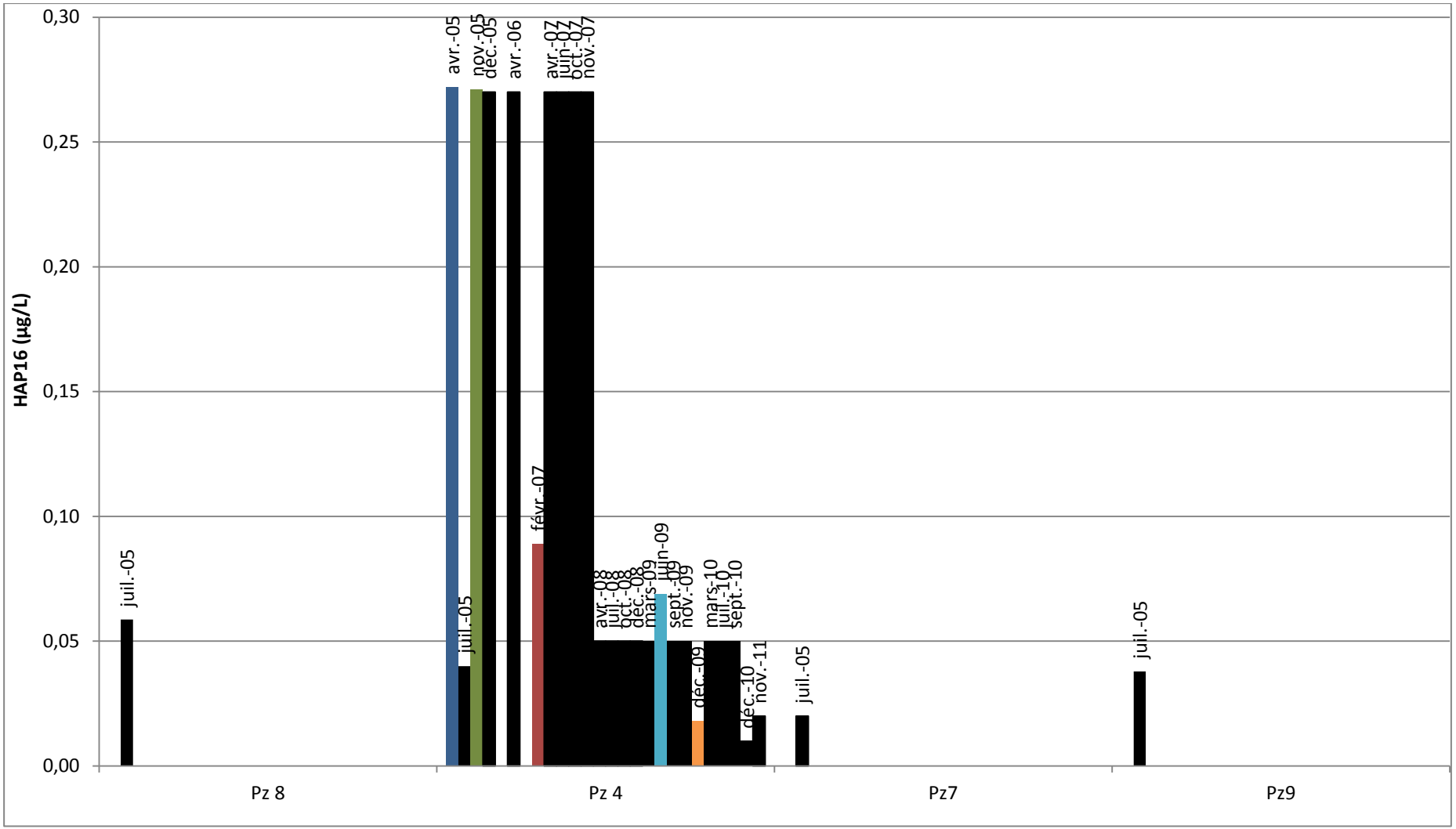

HAP16 (µg/L)
0,3
0,3
0,2
0,2
0,1
0,1
0,0
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
nov.-11
mai-12
F3
Pz14

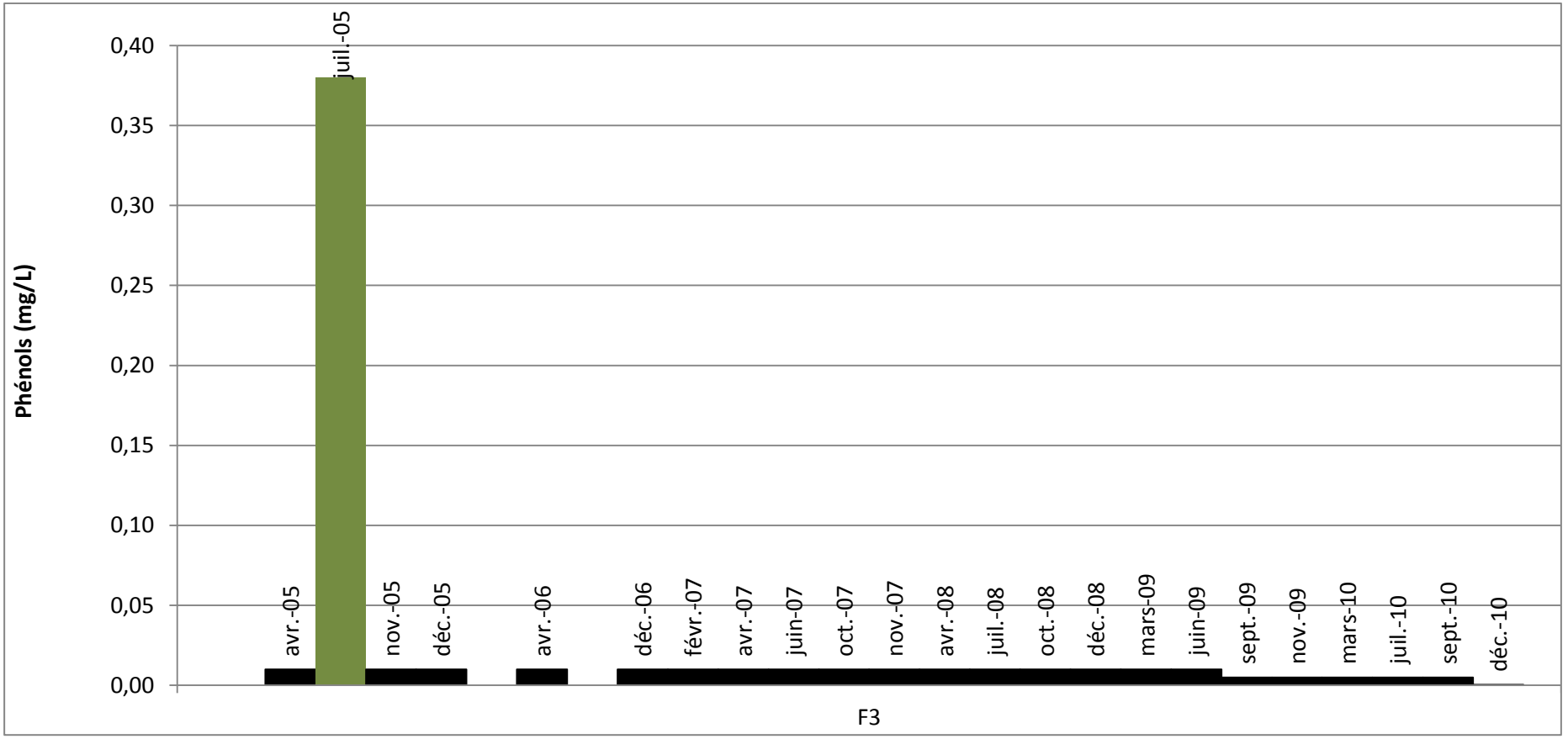

HAP16 (µg/L)
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
juil.-05
déc.-05
avr.-06
avr.-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-05
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F
Pz 2

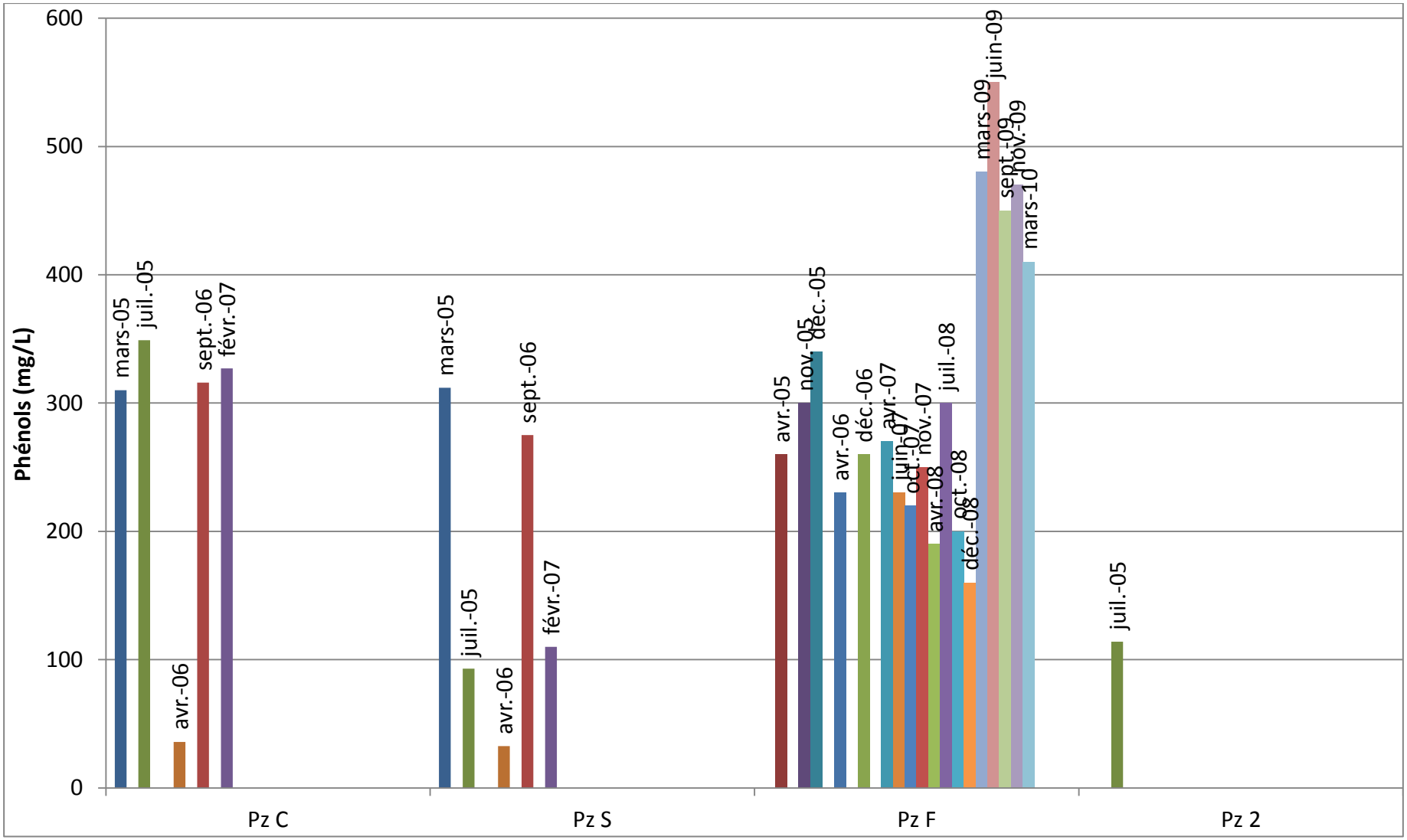

HAP16 (µg/L)
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13

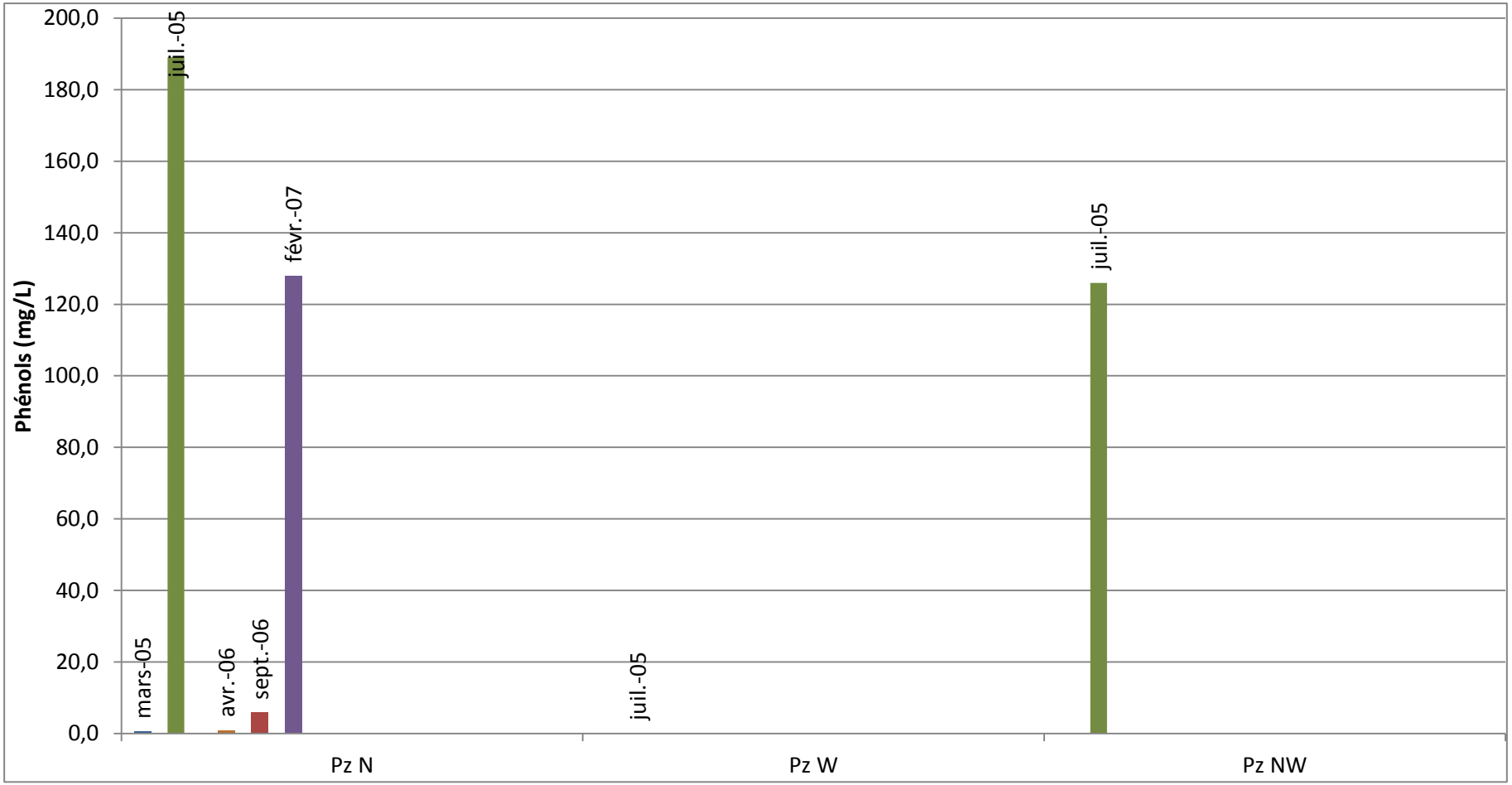

HAP16 (µg/L)
60
50
40
30
20
10
0
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz12
Pz11
Pz 10

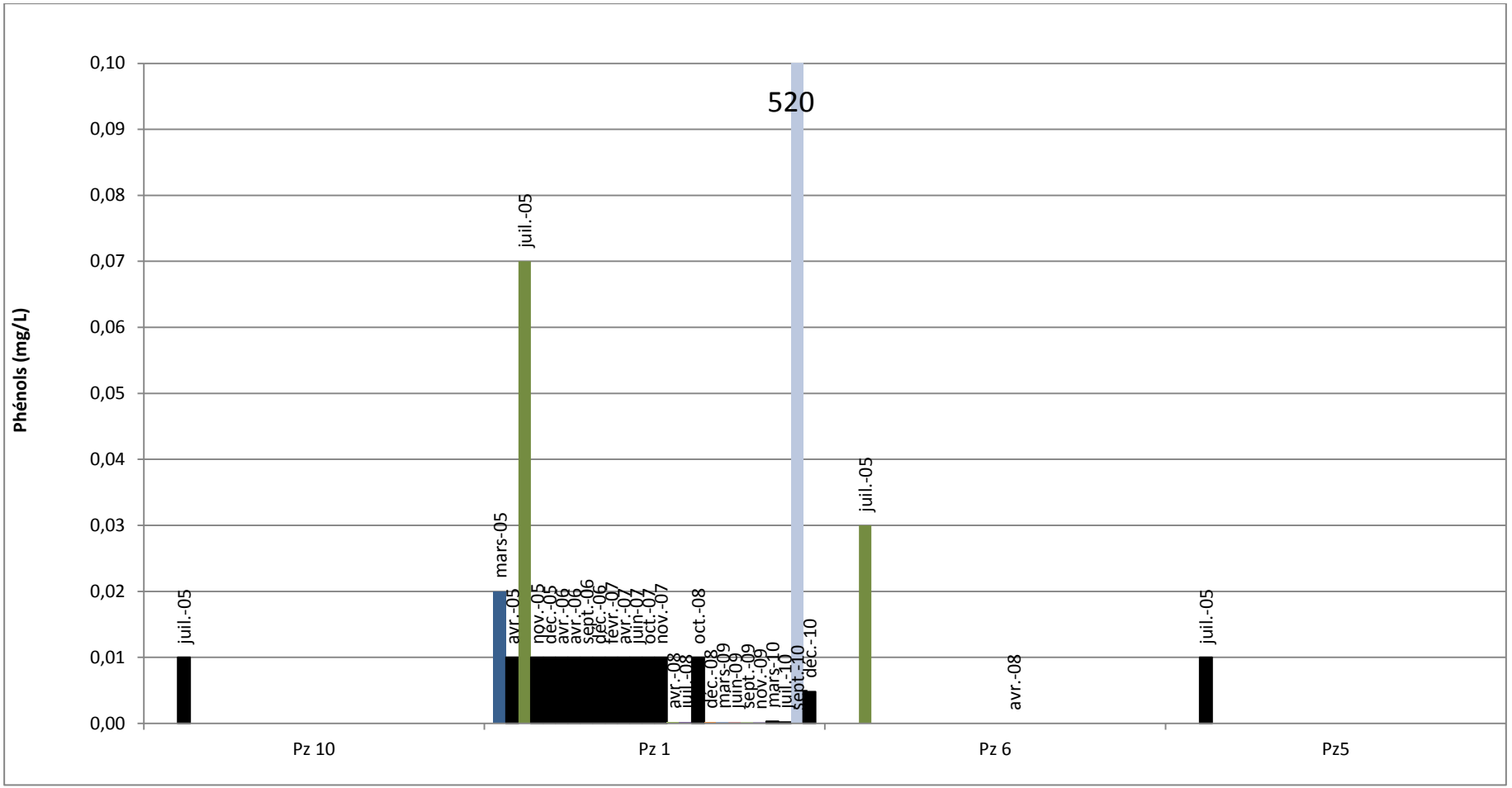

HAP16 (µg/L)
2
2
1
1
0
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
mai-12
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
Pz 1
Pz 6
Pz5

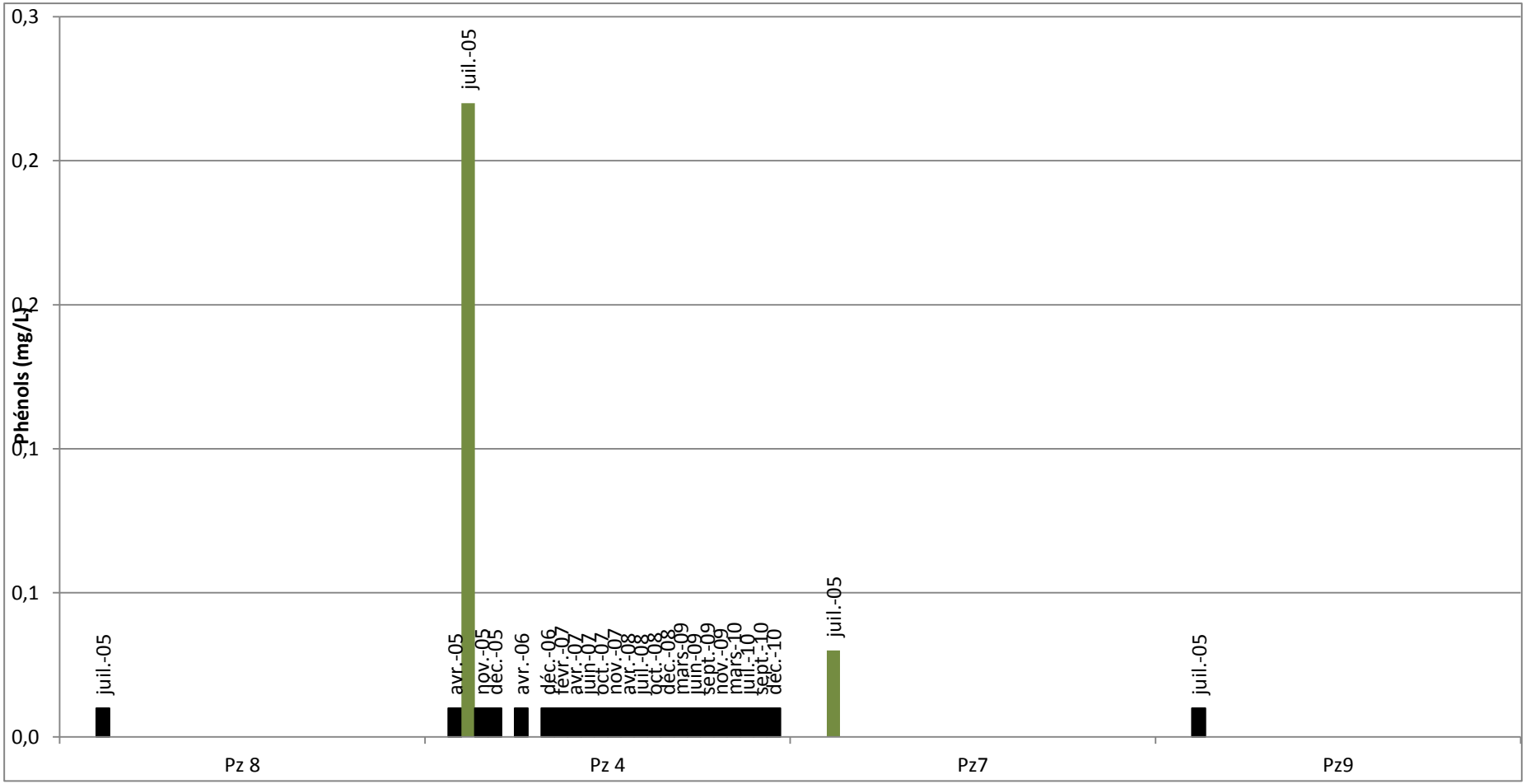

HAP16 (µg/L)
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
juil.-05
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
juil.-05
juil.-05
Pz 8
Pz 4
Pz7
Pz9

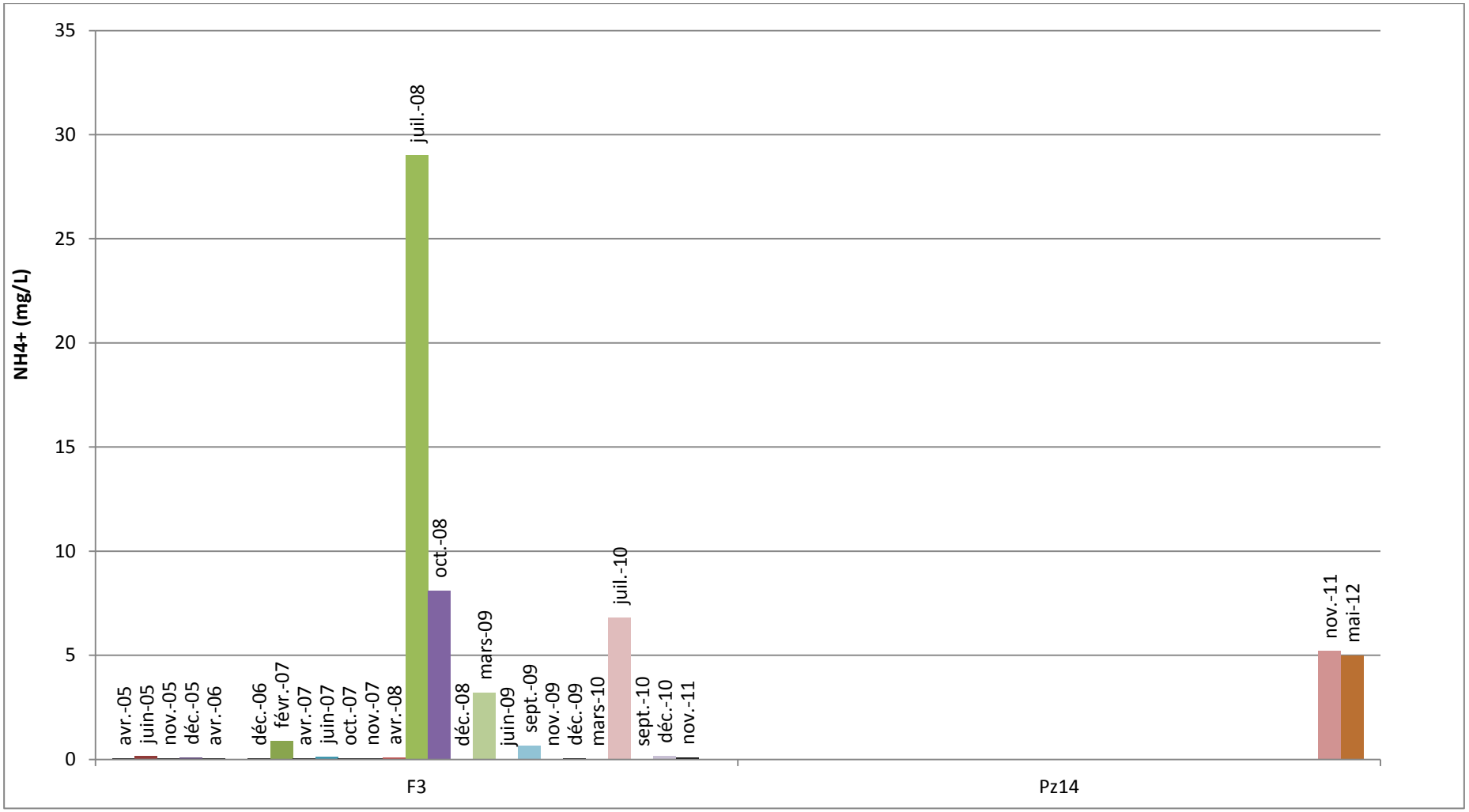

Phénols (mg/L)
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
F3

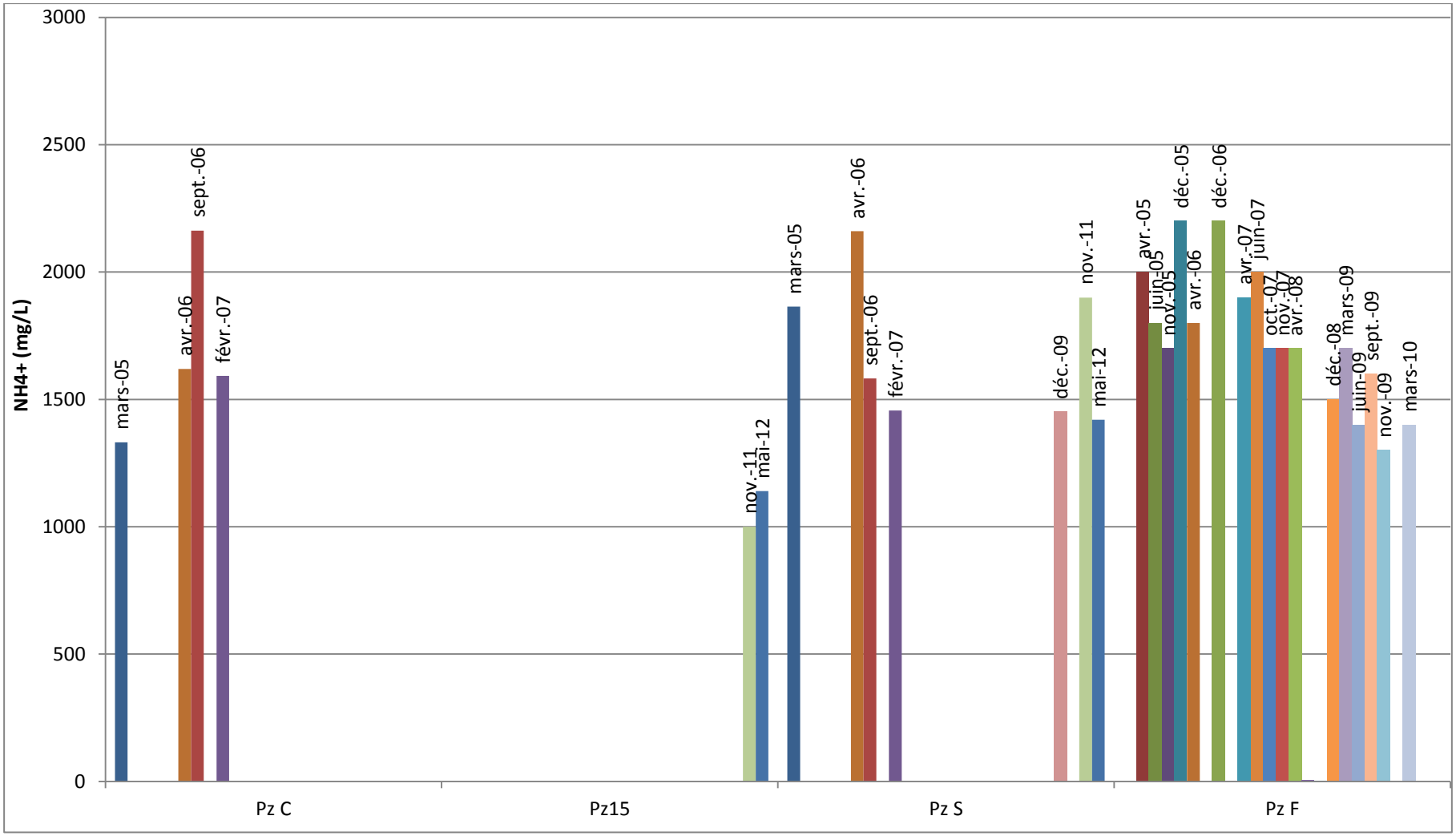

Phénols (mg/L)
600
500
400
300
200
100
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
avr.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
déc.-08
oct.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-05
Pz C
Pz S
Pz F
Pz 2

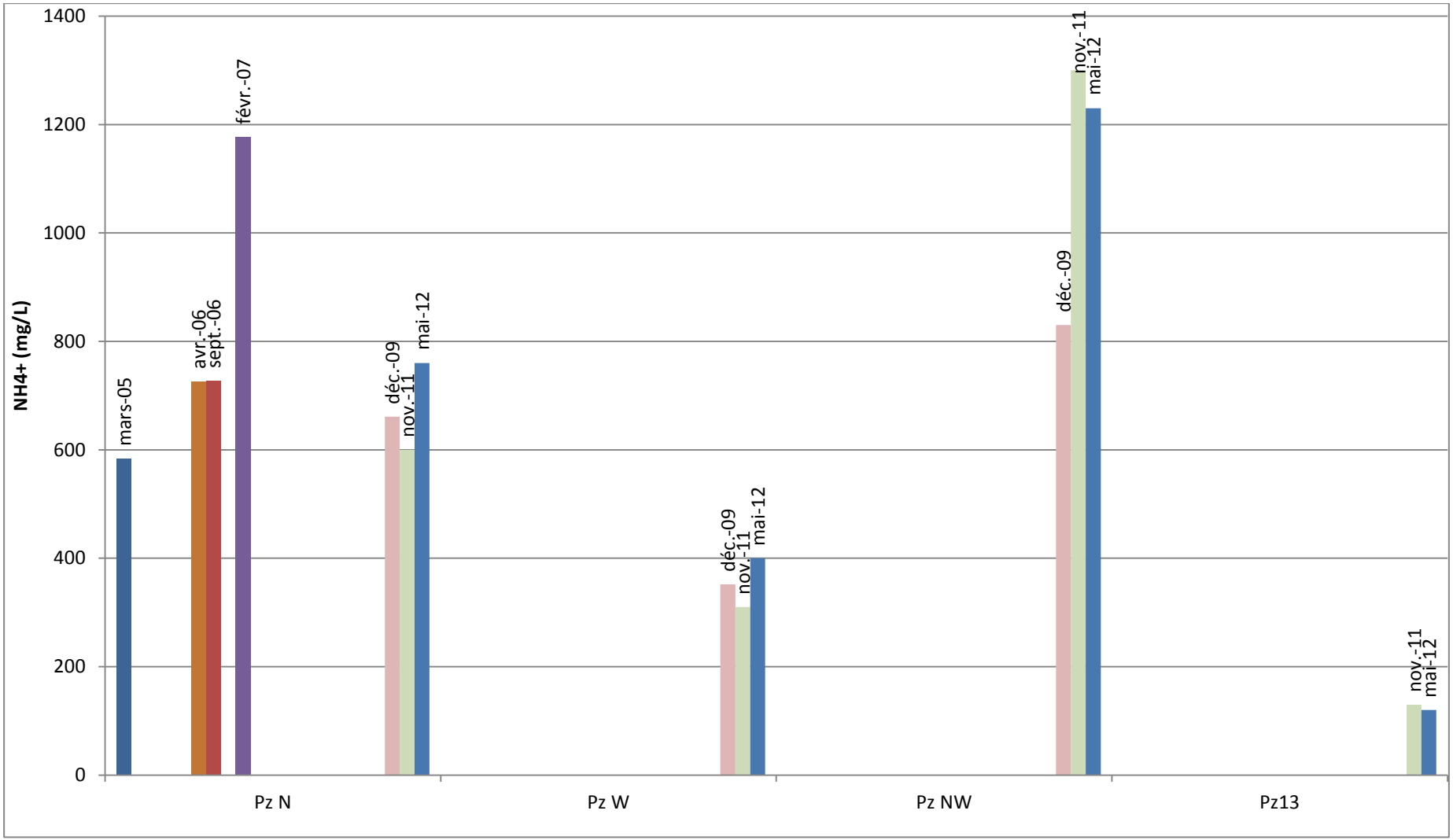

Phénols (mg/L)
200,0
180,0
160,0
140,0
120,0
100,0
80,0
60,0
40,0
20,0
0,0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juil.-05
juil.-05
Pz N
Pz W
Pz NW

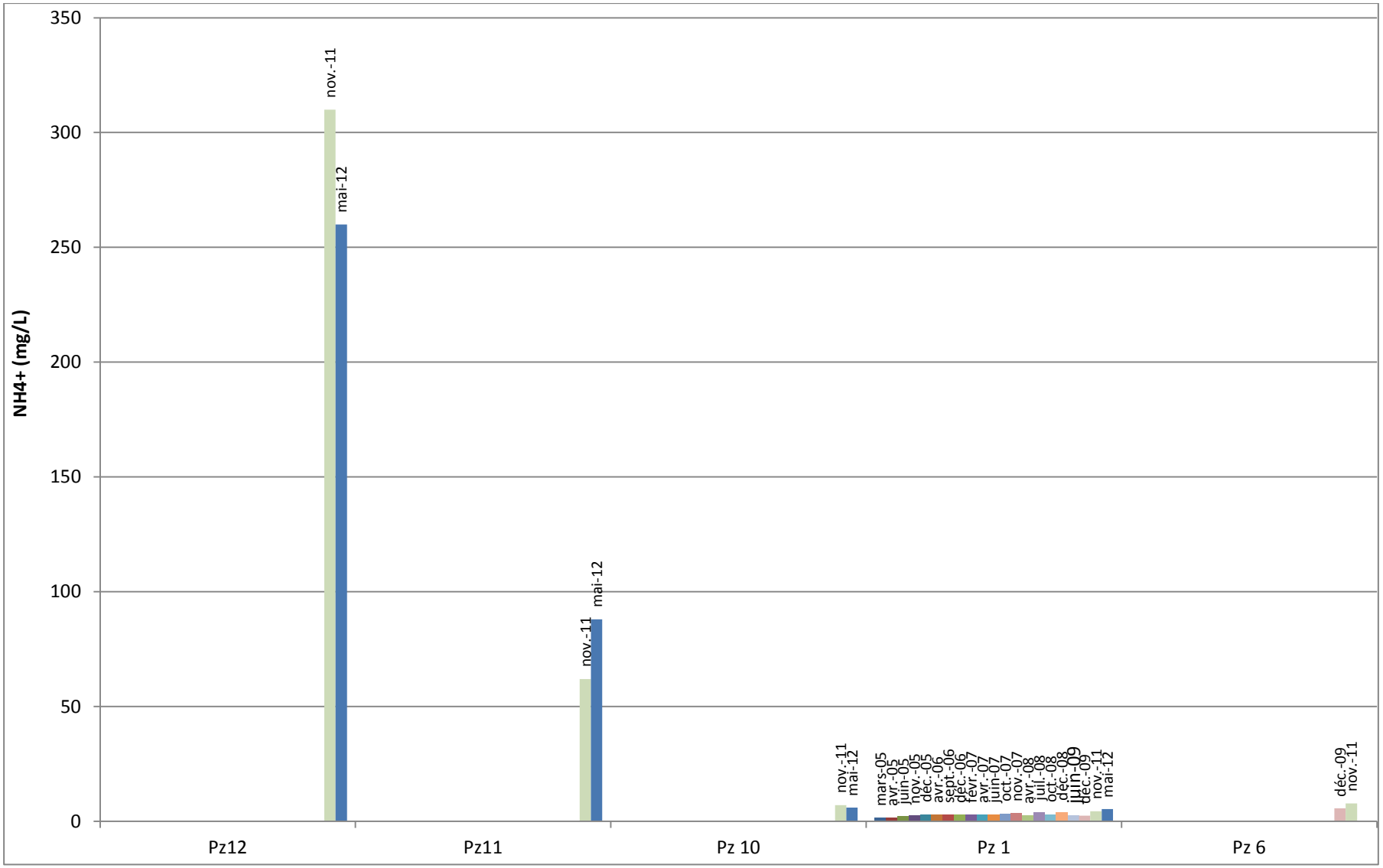

Phénols (mg/L)
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
520
juil.-05
mars-05
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
avr.-06
sept.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
juil.-05
avr.-08
juil.-05
Pz 10
Pz 1
Pz 6
Pz5

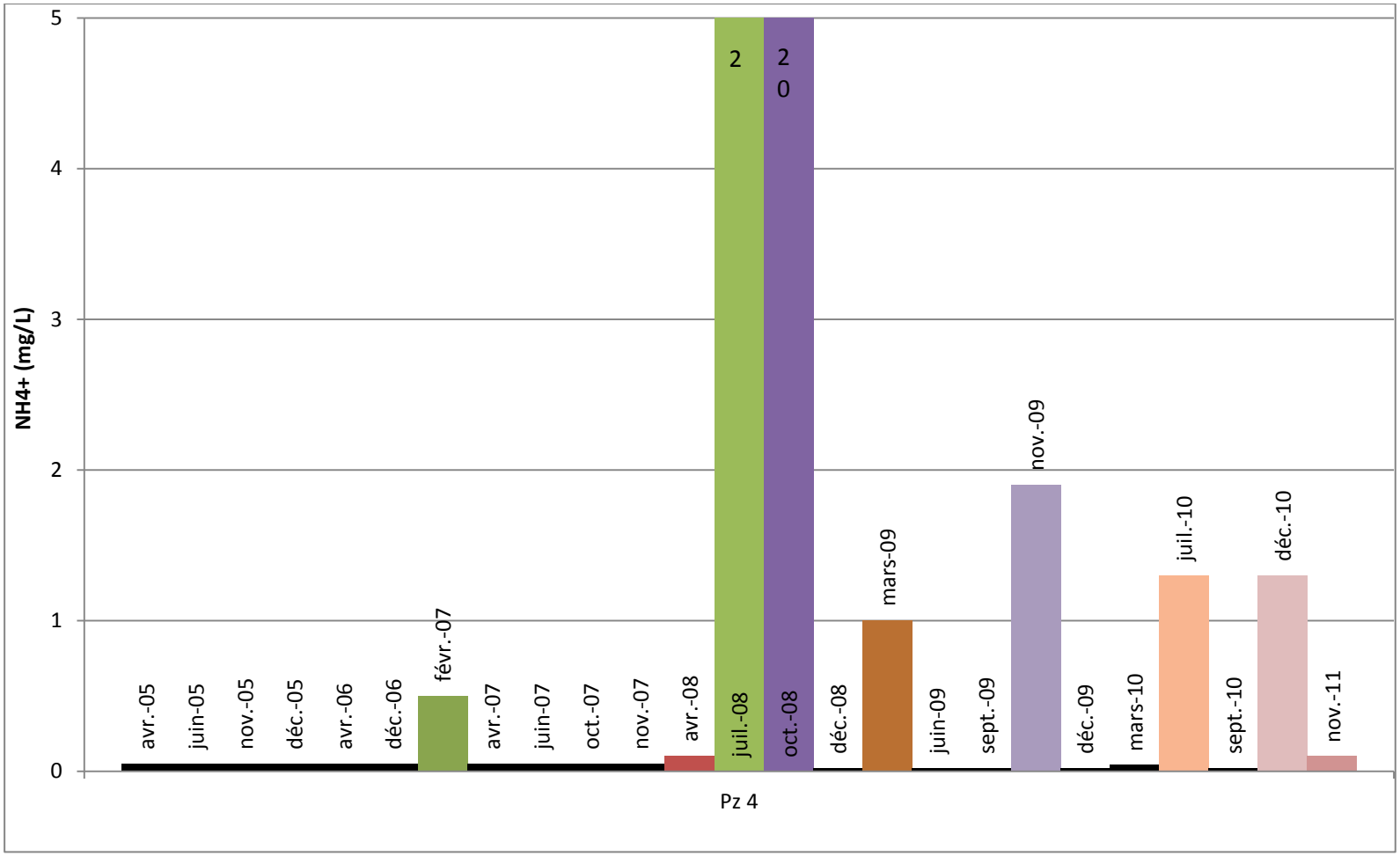

0,3
0,2
0,2
0,1
0,1
0,0
Phénols (mg/L)
juil.-05
avr.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
juil.-05
juil.-05
Pz 8
Pz 4
Pz7
Pz9

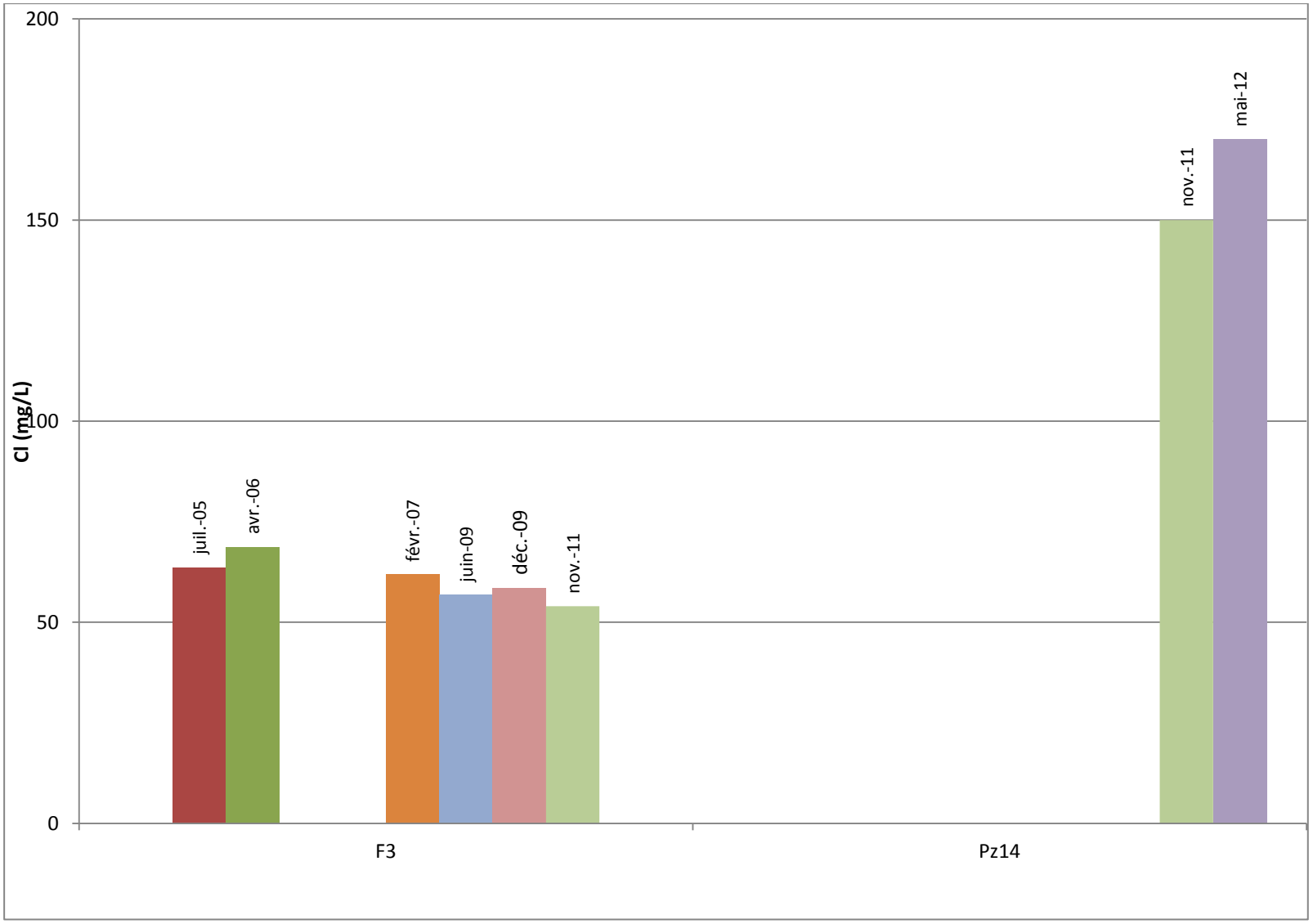

NH4+ (mg/L)
35
30
25
20
15
10
5
0
avr.-05
juin-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
nov.-11
mai-12
F3
Pz14

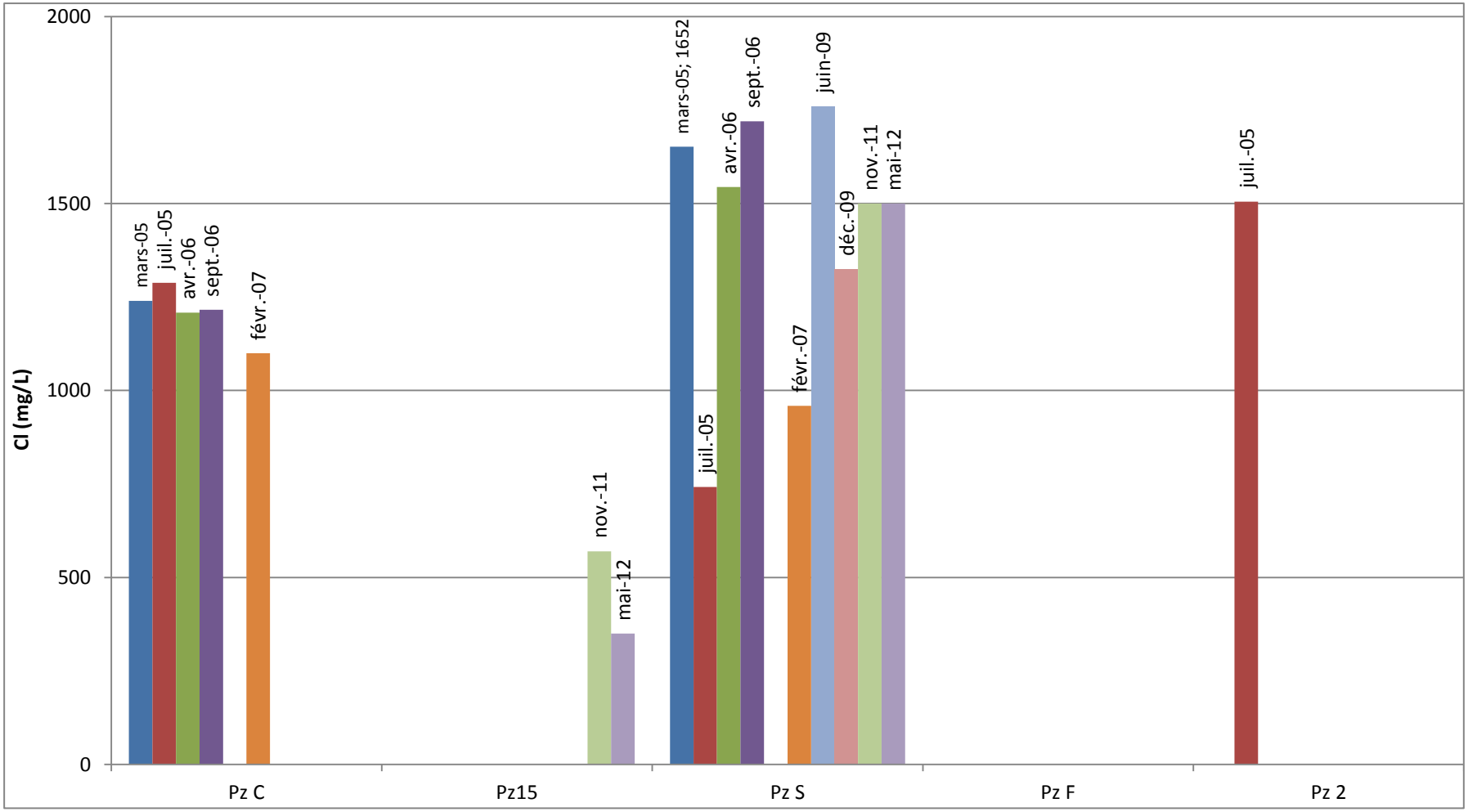

NH4+ (mg/L)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
mars-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
déc.-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
juin-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F

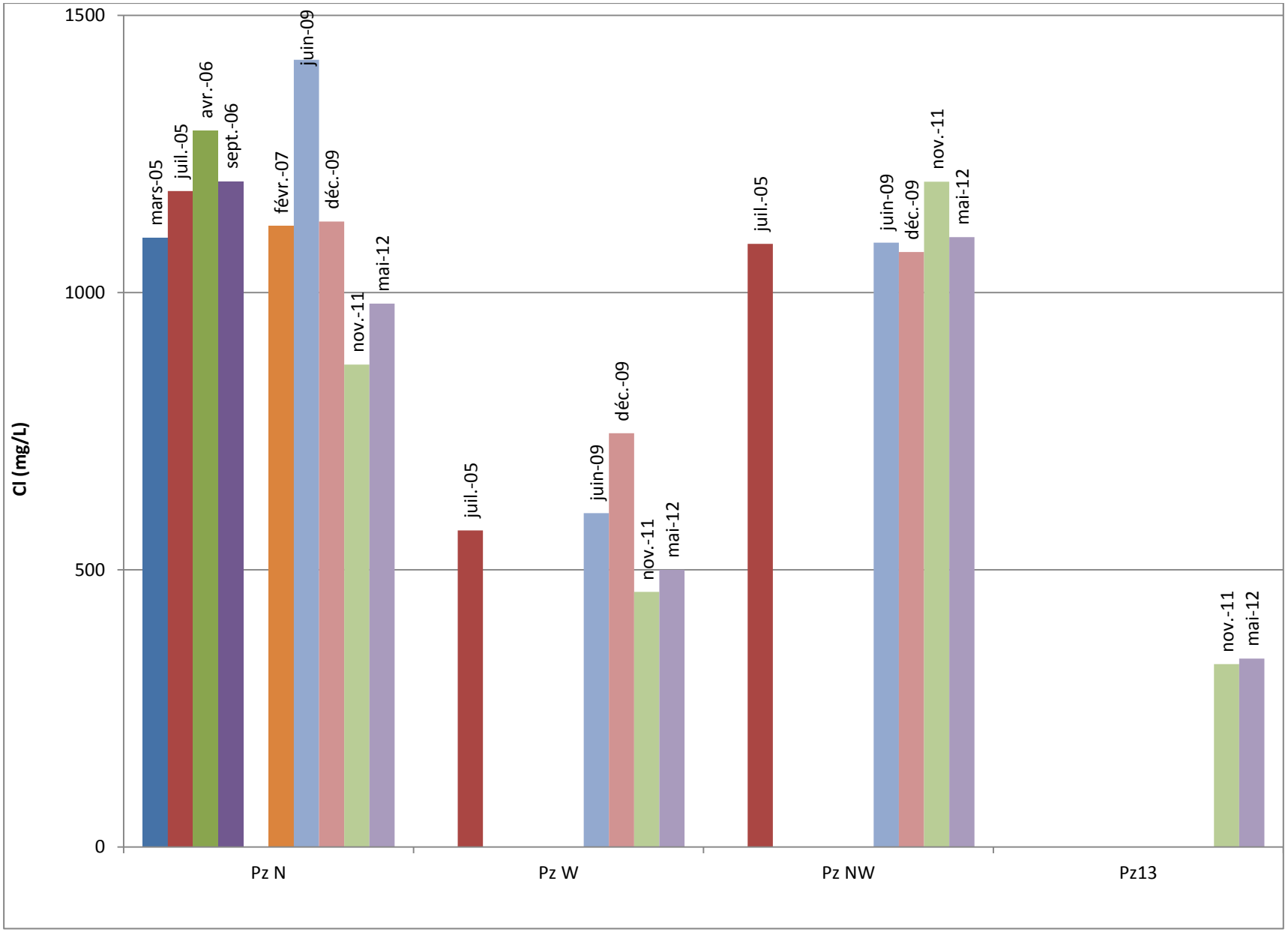

NH4+ (mg/L)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
mars-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
déc.-09
nov.-11
mai-12
déc.-09
nov.-11
mai-12
déc.-09
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13

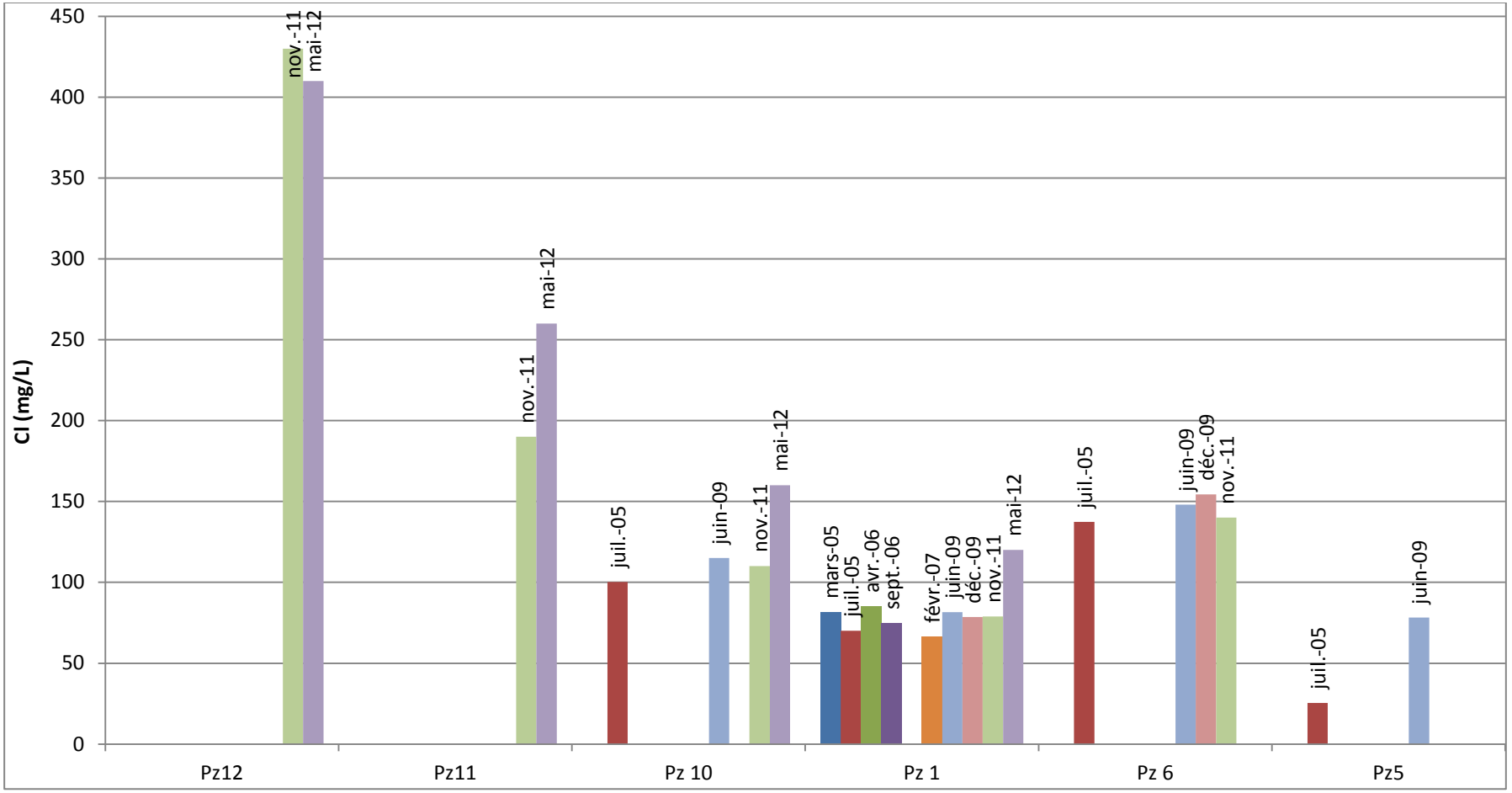

NH4+ (mg/L)
350
300
250
200
150
100
50
0
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
mars-05
avr.-05
juin-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
sept.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
déc.-09
nov.-11
Pz12
Pz11
Pz 10
Pz 1
Pz 6

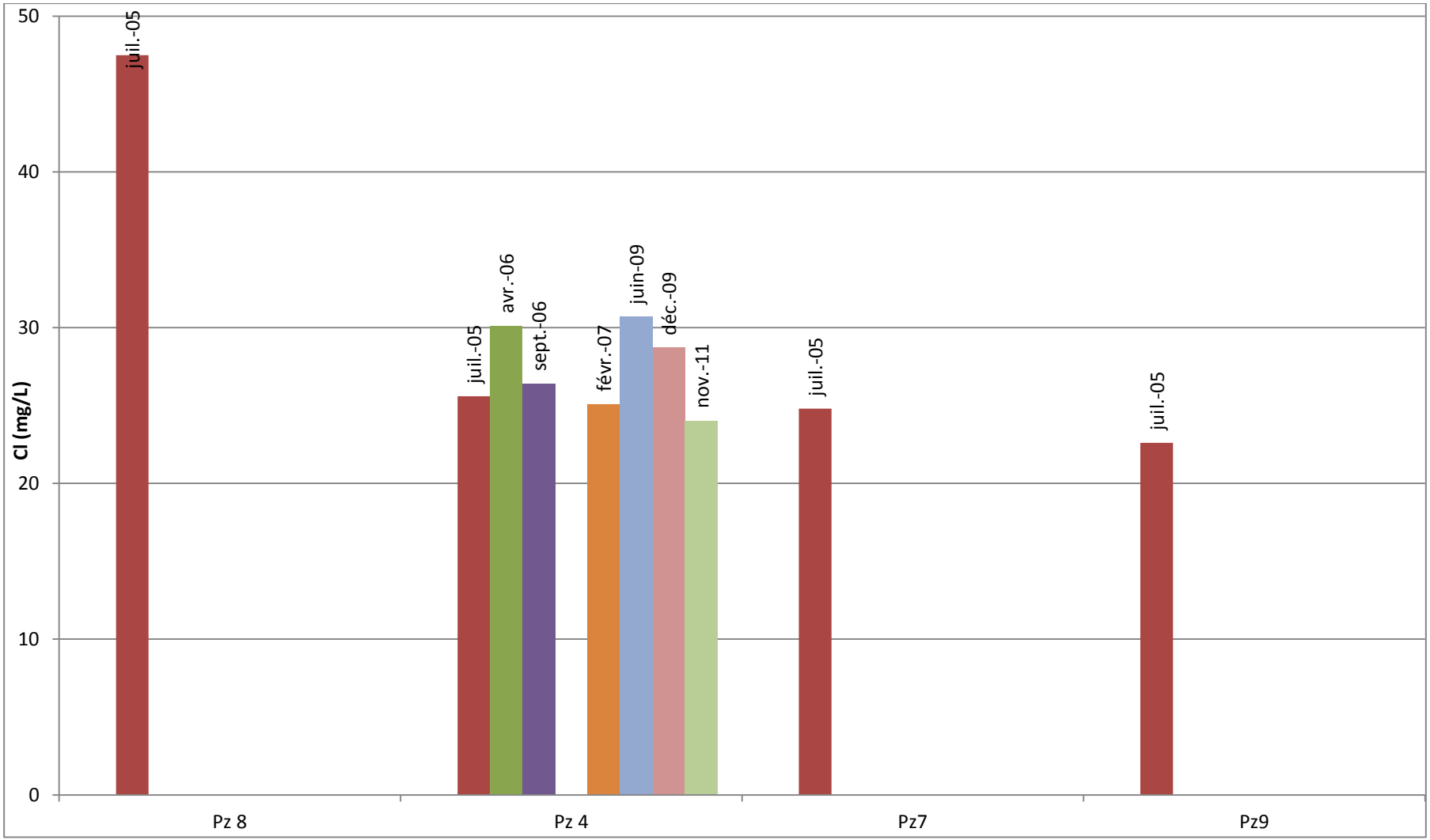

NH4+ (mg/L)
5
4
3
2
1
0
avr.-05
juin-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
Pz 4


200
150
100
50
0
Cl (mg/L)
juil.-05
avr.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
nov.-11
mai-12
F3
Pz14

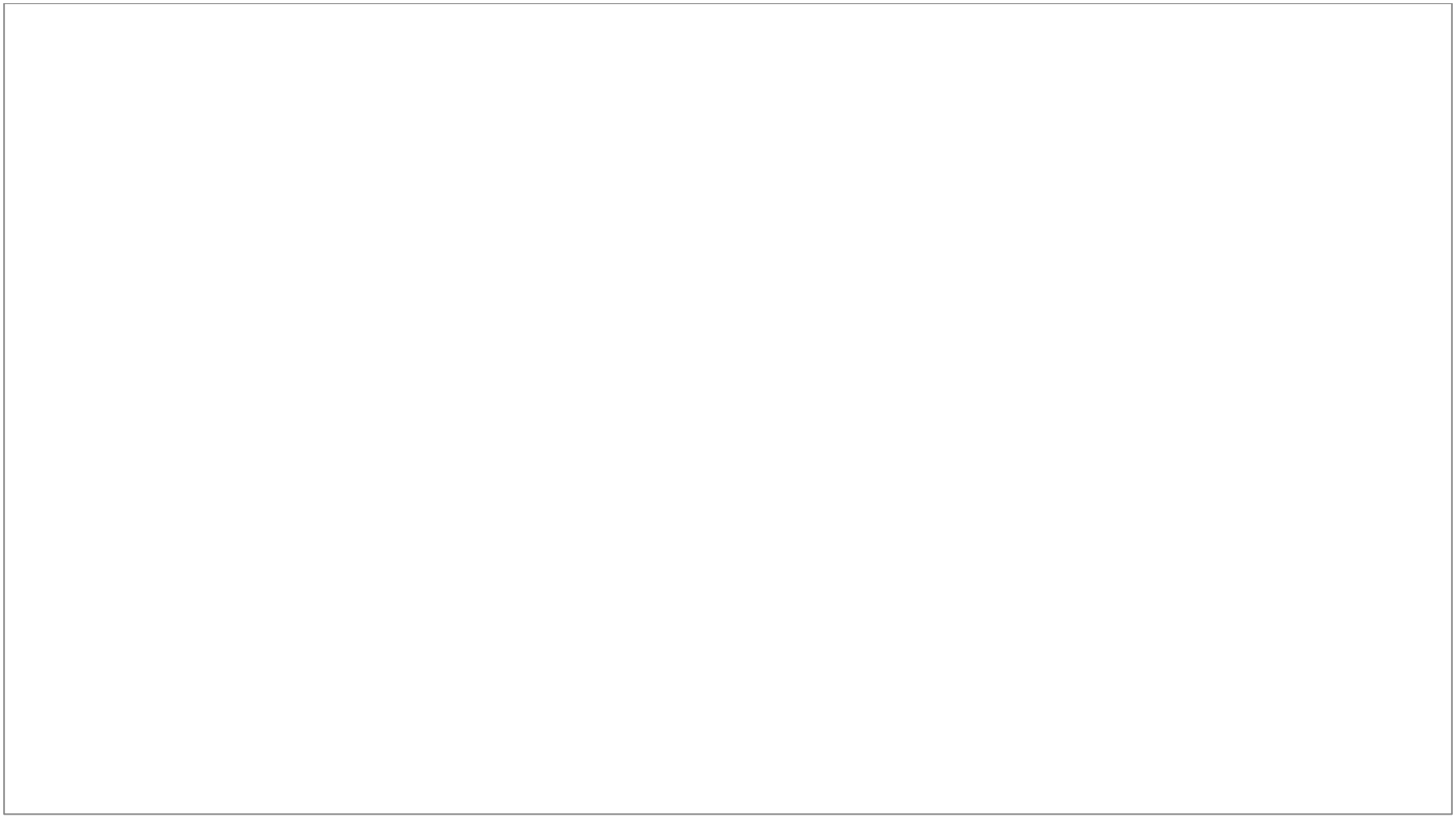

Cl (mg/L)
2000
1500
1000
500
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05; 1652
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F
Pz 2

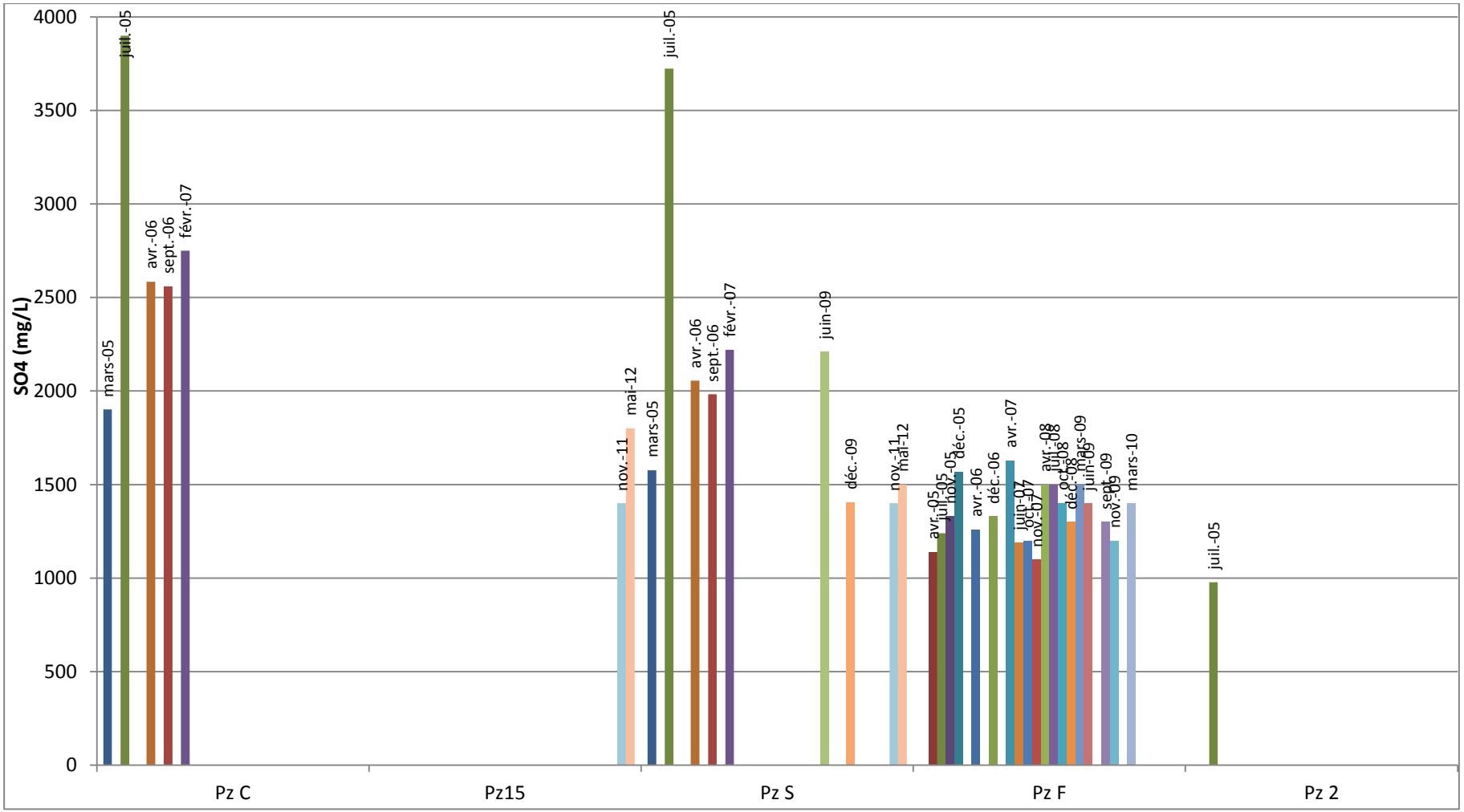

Cl (mg/L)
1500
1000
500
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13

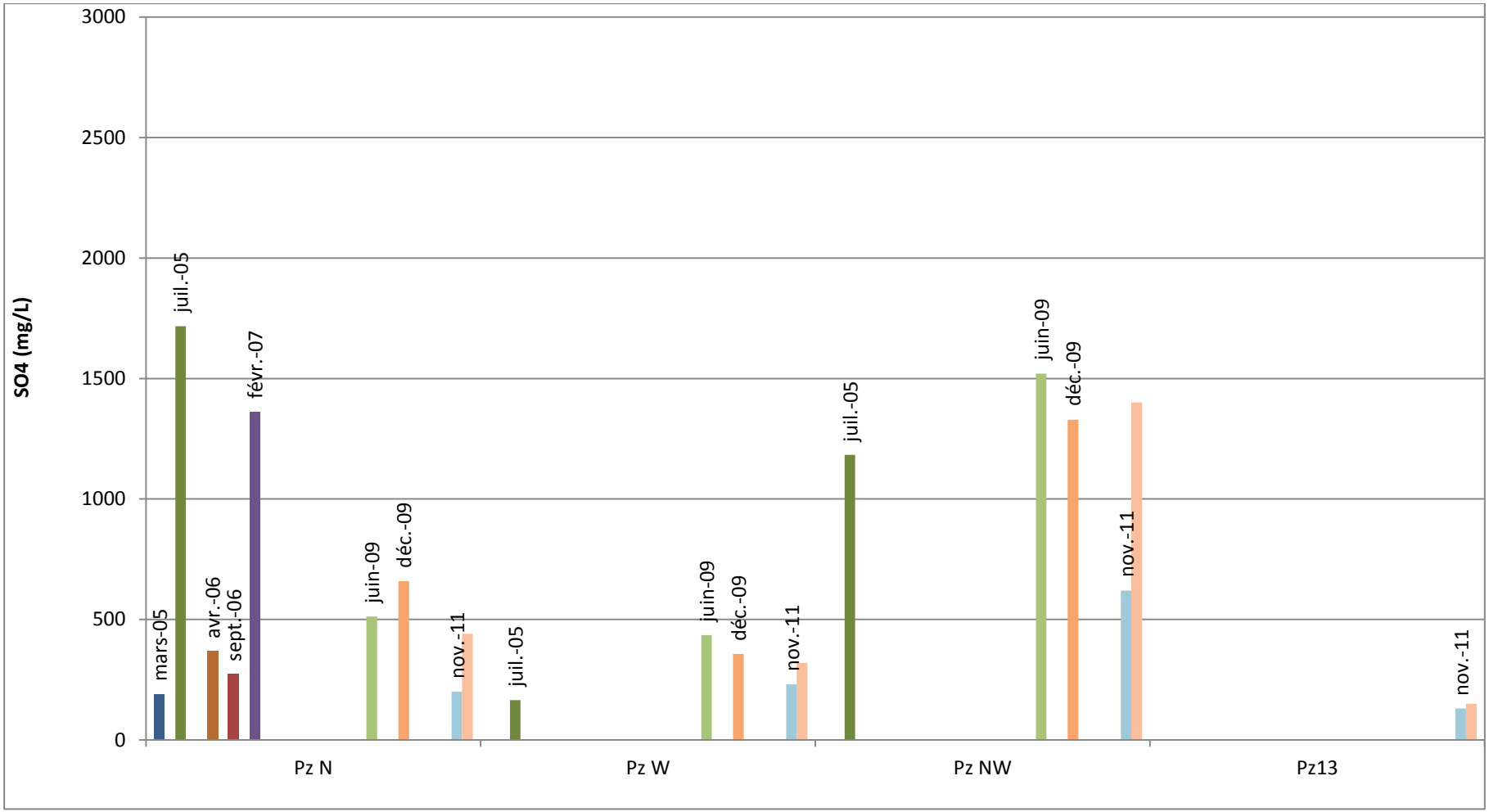

Cl (mg/L)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
nov.-11
mai-12
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
Pz12
Pz11
Pz 10
Pz 1
Pz 6
Pz5

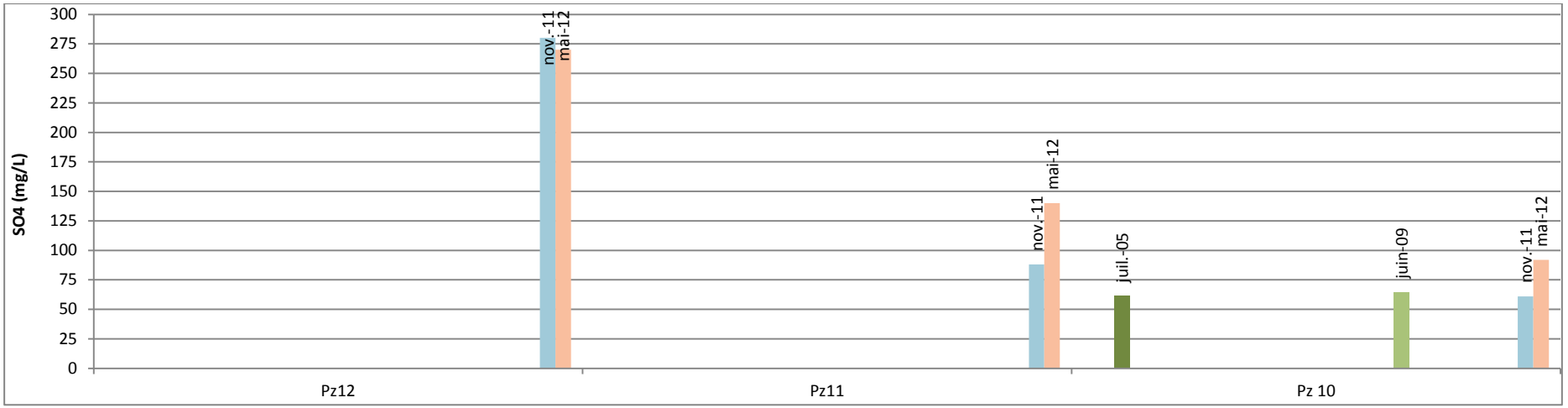

50
40
30
20
10
0
Cl (mg/L)
juil.-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juil.-05
Pz 8
Pz 4
Pz7
Pz9

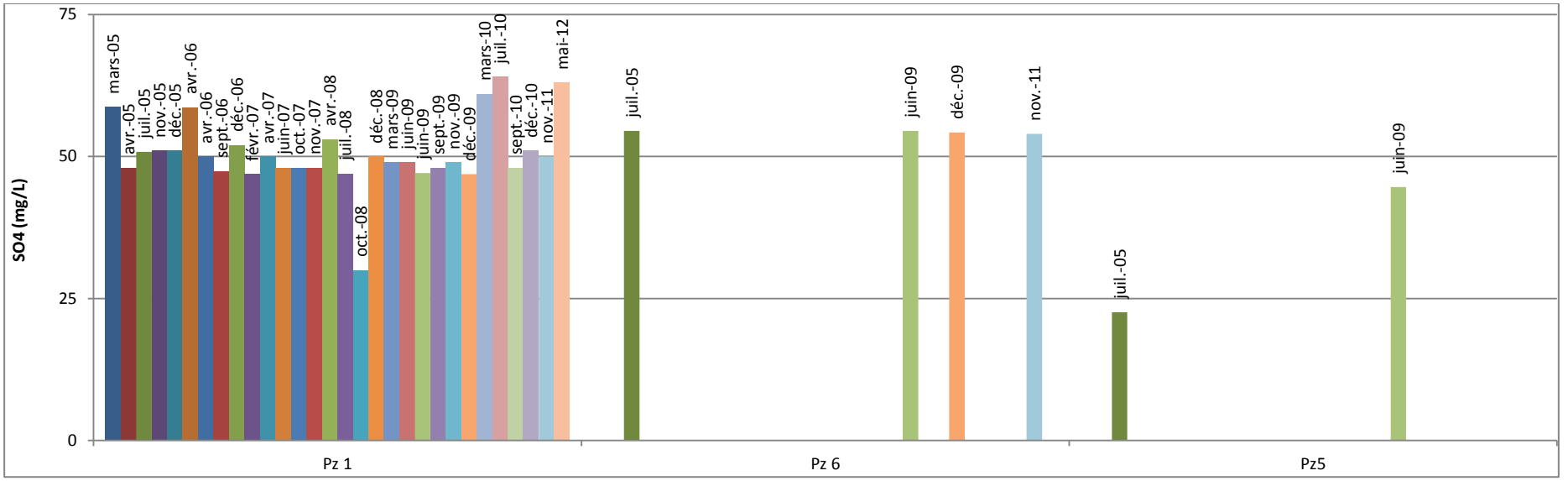
Annexe 4 : Concentrations en accepteurs et donneurs d'électrons de 2005 à 2012 présents sur le site 2

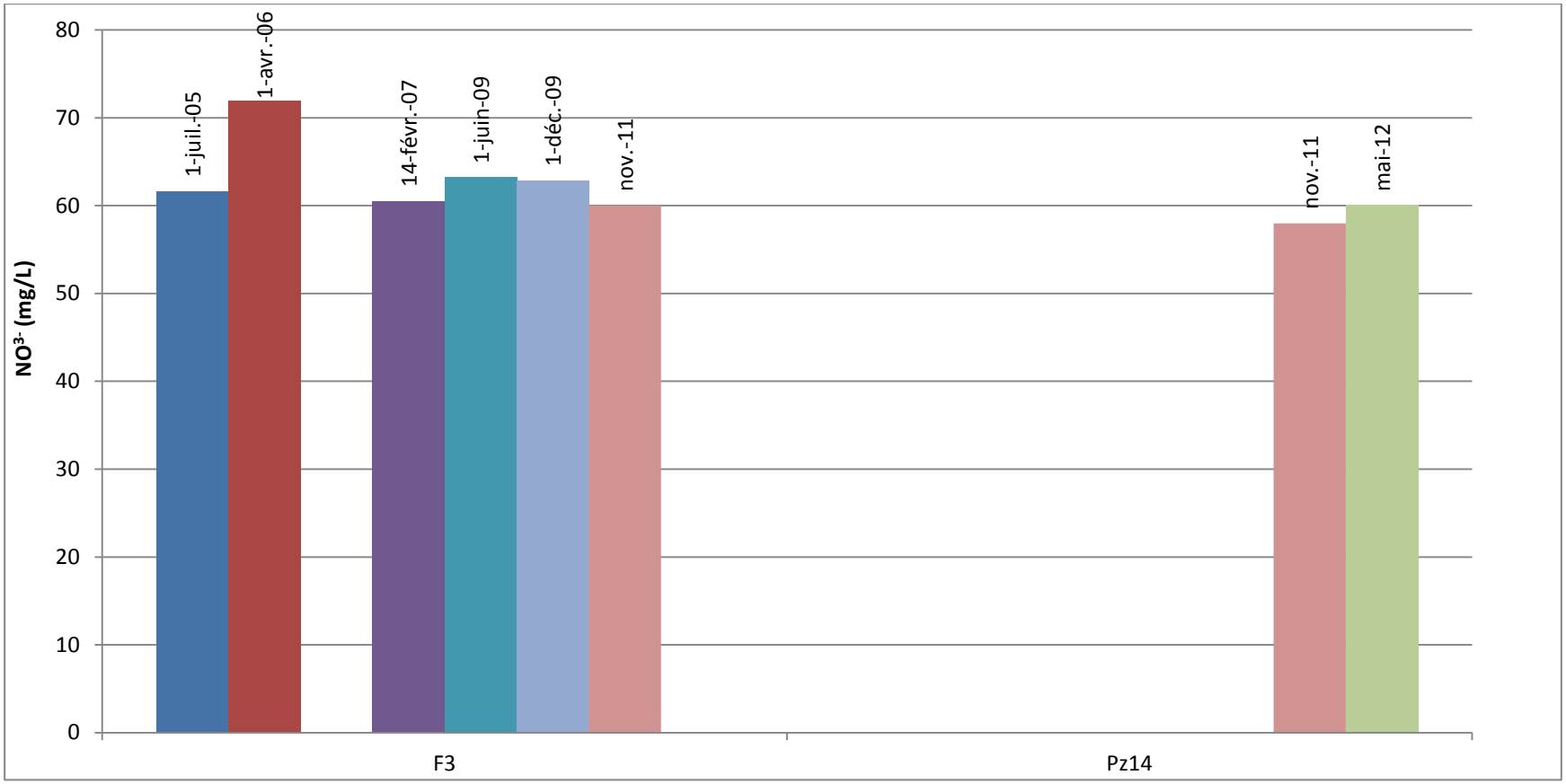


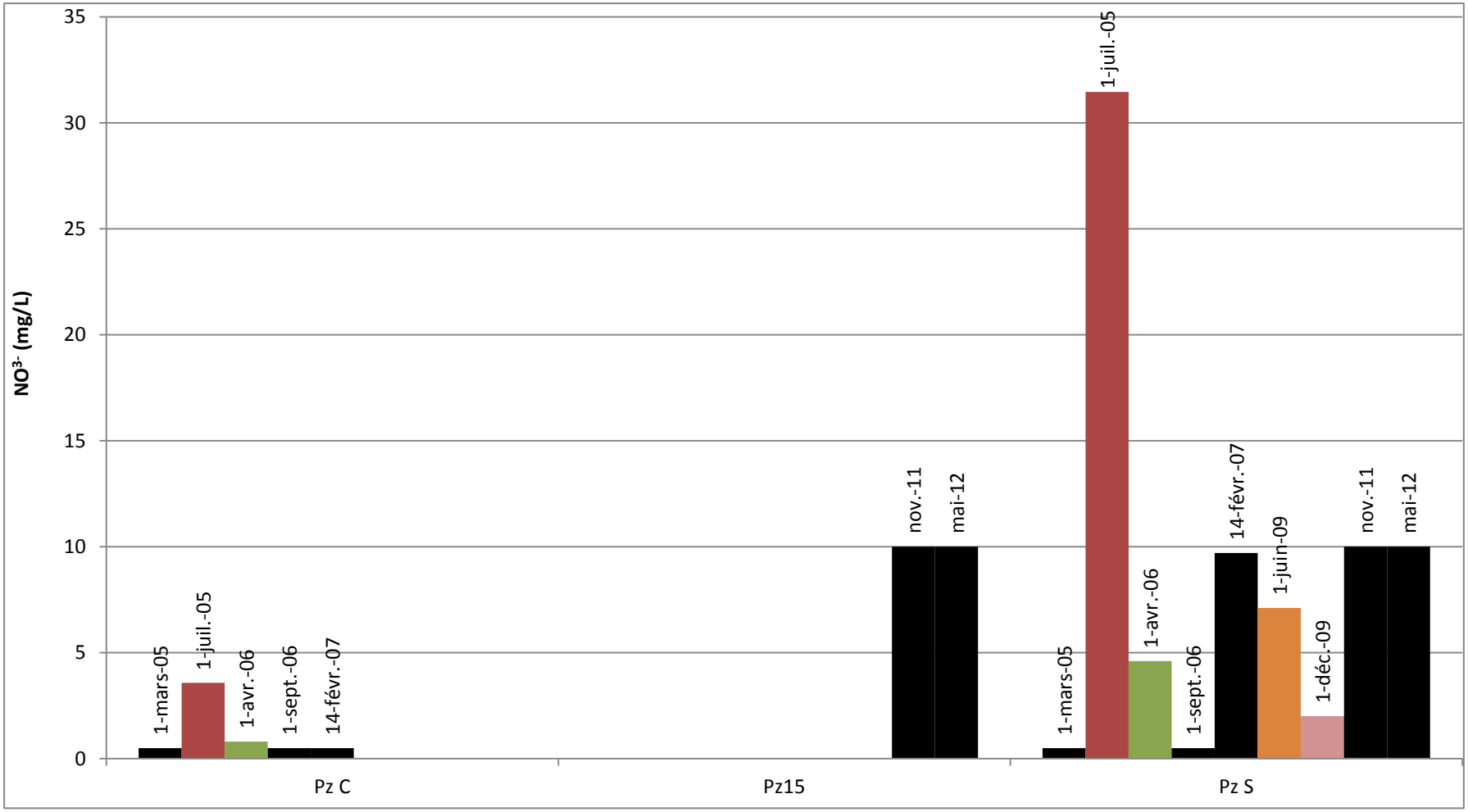

SO4 (mg/L)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
nov.-11
mai-12
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
mai-12
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
déc.-06
juin-07
nov.-07
avr.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
mars-10
juil.-05
Pz C
Pz15
Pz S
Pz F
Pz 2

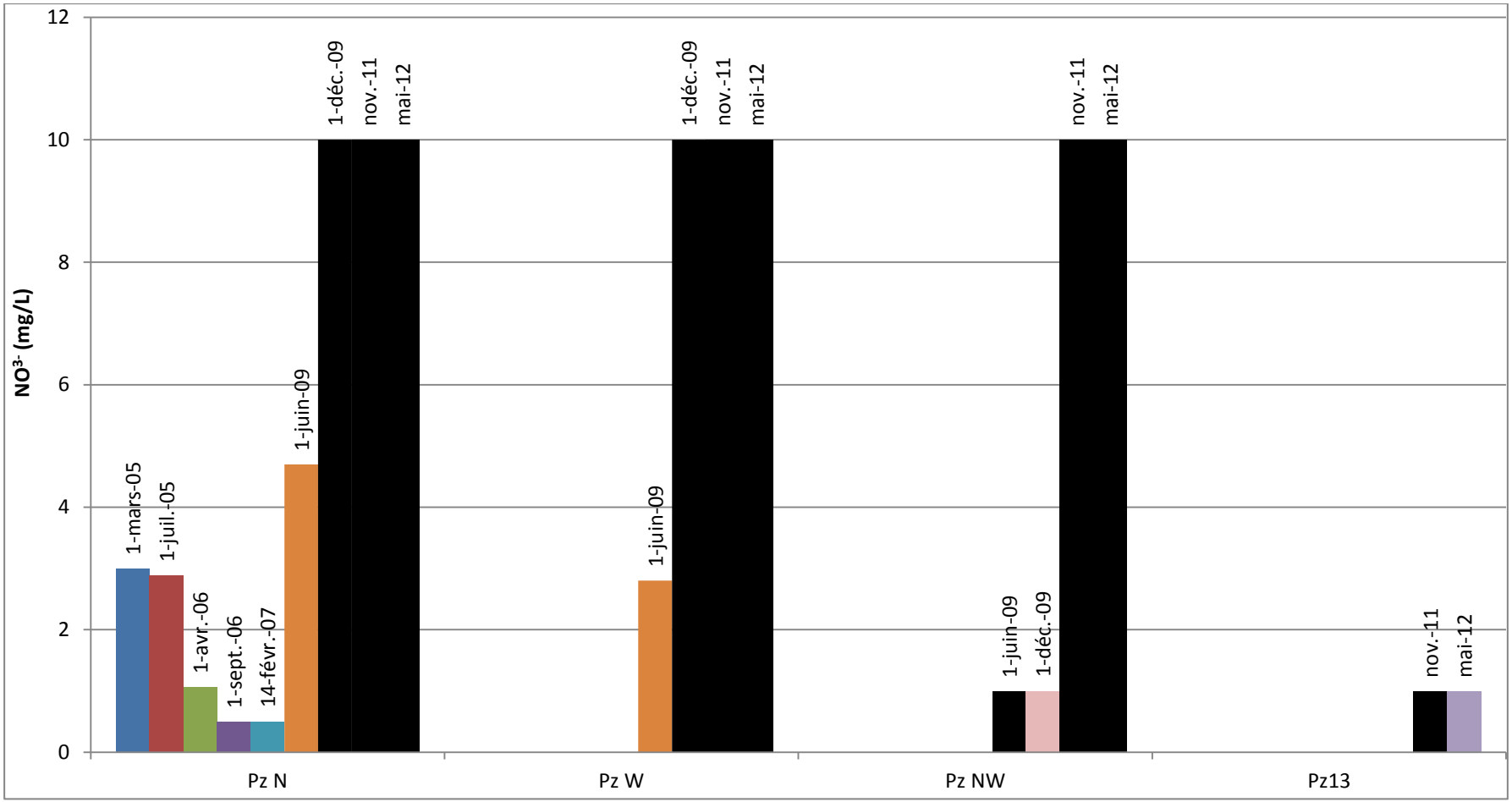

SO4 (mg/L)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
mars-05
juil.-05
avr.-06
sept.-06
févr.-07
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
nov.-11
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13

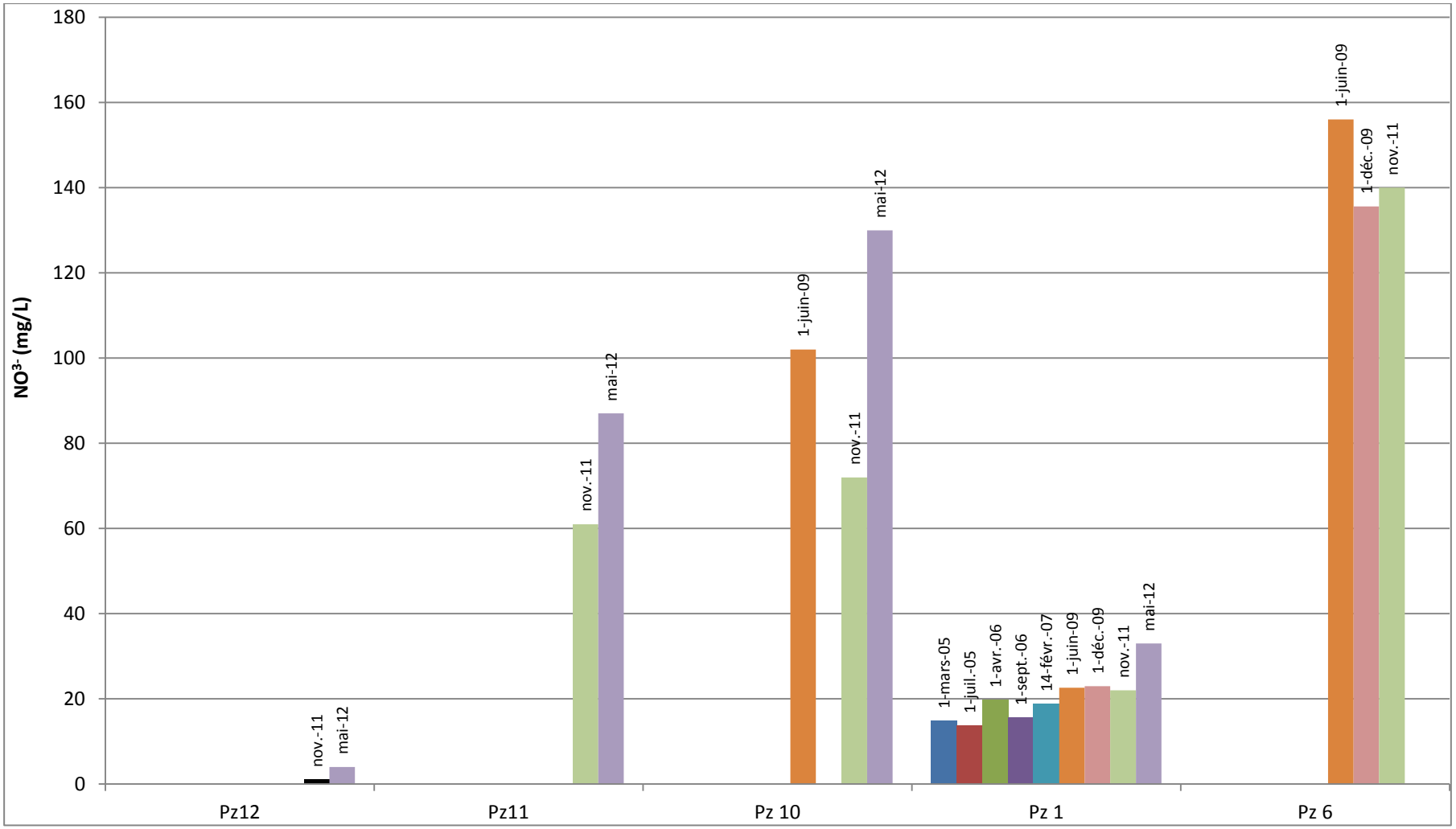

SO4 (mg/L)
300
275
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
nov.-11
mai-12
Pz12
Pz11
Pz 10

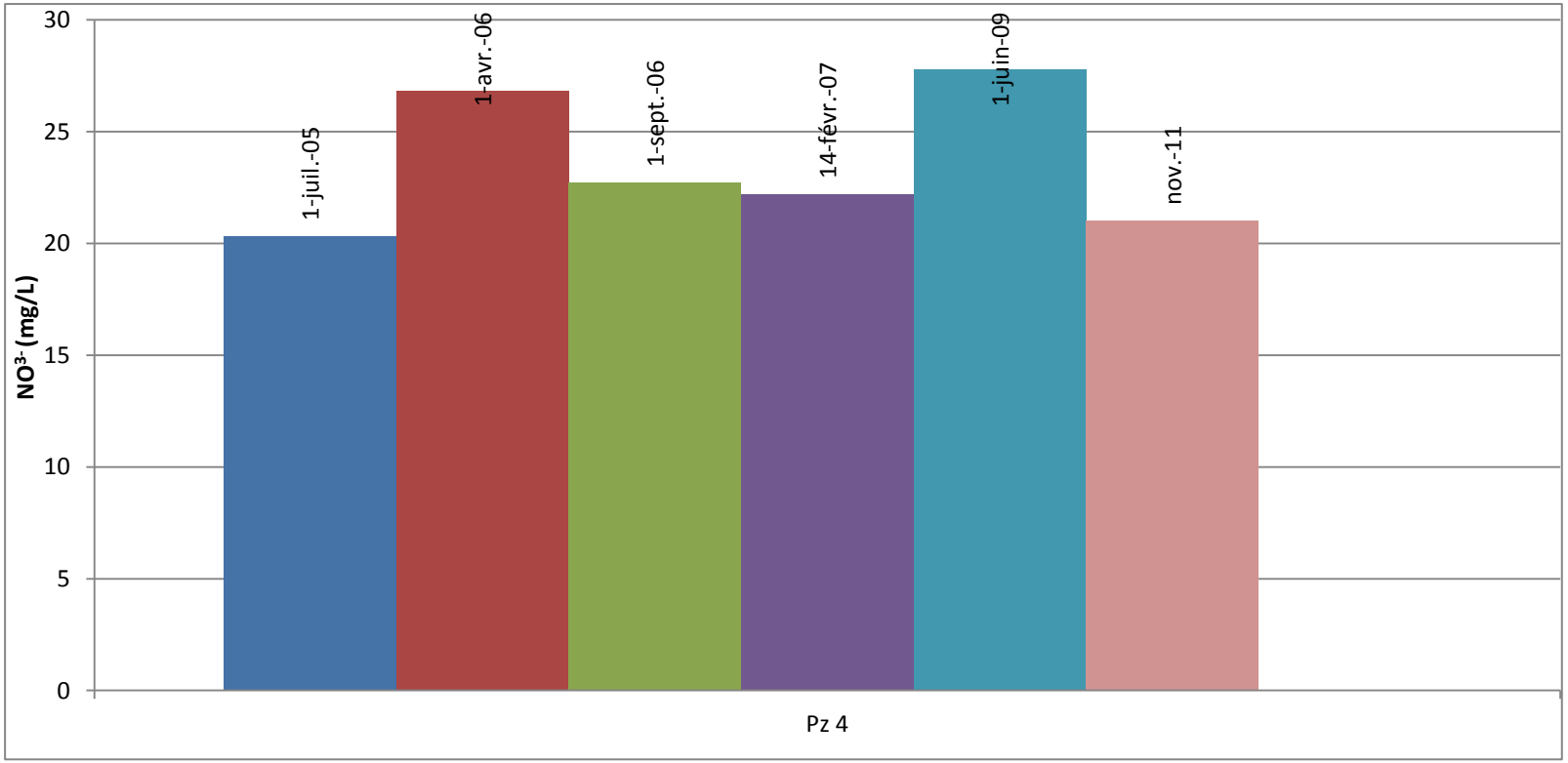

SO4 (mg/L)
75
50
25
0
mars-05
avr.-05
juil.-05
nov.-05
déc.-05
avr.-06
avr.-06
sept.-06
déc.-06
févr.-07
avr.-07
juin-07
oct.-07
nov.-07
avr.-08
juil.-08
oct.-08
déc.-08
mars-09
juin-09
juin-09
sept.-09
nov.-09
déc.-09
mars-10
juil.-10
sept.-10
déc.-10
nov.-11
mai-12
juil.-05
juin-09
déc.-09
nov.-11
juil.-05
juin-09
Pz 1
Pz 6
Pz5


80
70
60
50
40
30
20
10
0
NO3- (mg/L)
1-juil.-05
1-avr.-06
14-févr.-07
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
nov.-11
mai-12
F3
Pz14


NO3- (mg/L)
35
30
25
20
15
10
5
0
1-mars-05
1-juil.-05
1-avr.-06
1-sept.-06
14-févr.-07
nov.-11
mai-12
1-mars-05
1-juil.-05
1-avr.-06
1-sept.-06
14-févr.-07
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
mai-12
Pz C
Pz15
Pz S


12
10
8
6
4
2
0
NO3- (mg/L)
1-mars-05
1-juil.-05
1-avr.-06
1-sept.-06
14-févr.-07
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
mai-12
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
mai-12
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
Pz N
Pz W
Pz NW
Pz13


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
NO3- (mg/L)
nov.-11
mai-12
nov.-11
mai-12
1-juin-09
nov.-11
mai-12
1-mars-05
1-juil.-05
1-avr.-06
1-sept.-06
14-févr.-07
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
mai-12
1-juin-09
1-déc.-09
nov.-11
Pz12
Pz11
Pz 10
Pz 1
Pz 6


30
25
20
15
10
5
0
NO3- (mg/L)
1-juil.-05
1-avr.-06
1-sept.-06
14-févr.-07
1-juin-09
nov.-11
Pz 4