



HAL
open science

**Transfert des molécules organiques traces des eaux usées
traitées dans un système de Soil Aquifer Treatment
(SAT) : application à l'hydrosystème côtier
d'Agon-Coutainville**

Quentin Guillemoto

► **To cite this version:**

Quentin Guillemoto. Transfert des molécules organiques traces des eaux usées traitées dans un système de Soil Aquifer Treatment (SAT) : application à l'hydrosystème côtier d'Agon-Coutainville. Hydrologie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS510 . tel-04061989

HAL Id: tel-04061989

<https://theses.hal.science/tel-04061989v1>

Submitted on 7 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**BRGM, Service géologique national français,
Laboratoire METIS – Sorbonne Université**

ED 398 - Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'environnement

Présentée par Quentin Guillemoto

Soutenue le 15 décembre 2022 pour obtenir le grade de Docteur de Sorbonne
Université

**Transfert des molécules organiques traces des eaux usées
traitées dans un système de Soil Aquifer Treatment (SAT) –
application à l'hydrosystème côtier d'Agon-Coutainville**

MEMBRES DU JURY :

Jean-Marie MOUCHEL (Directeur)	Professeur HDR – Sorbonne Université – UMR METIS
Wolfram KLOPPMANN (Co-directeur)	Docteur HDR – BRGM – Orléans
Nathalie DORFLIGER (Rapporteur)	Ingénieure chercheuse HDR – Danone
Corinne LE GAL LA SALLE (Rapporteur)	Professeure HDR – Université de Nîmes
Thierry GAILLARD (Examineur)	PDG – CPGF-HORIZON
Pascal GODERNIAUX (Examineur)	Professeur – Université de Mons (Belgique)
Géraldine PICOT (Co-Encadrant)	Docteure – BRGM, Orléans
Danièle VALDES (Co-Encadrant)	Maitre de conférences – Sorbonne Université – UMR METIS

Remerciements

Je tiens à remercier en premier Géraldine Picot et Marie Pettenati, chercheuses au BRGM qui m'ont permis de réaliser cette thèse. Un énorme merci à Géraldine Picot qui m'a encadrée tout au long de la thèse, pour ses nombreux conseils, sa disponibilité mais aussi sa gentillesse et bienveillance. Je souhaite remercier Danièle Valdès, maître de conférences au laboratoire METIS de Sorbonne Université, et qui m'a encadré tout au long de cette thèse, pour sa disponibilité, pour ses nombreux conseils et encouragements et pour m'avoir permis d'encadrer des étudiants sur le terrain.

Je remercie Wolfram Kloppmann, chercheur au BRGM de Orléans, et Jean Marie Mouchel, directeur au laboratoire METIS de Sorbonne Université, pour la direction de cette thèse, avec qui une collaboration aura toujours été agréable et réconfortante.

J'adresse mes remerciements à toute l'équipe de GDR au BRGM de Orléans, à Pascal Audigane le chef d'unité pour m'avoir accueilli pendant ces 3 ans dans une ambiance conviviale avec les nombreux gâteaux de GDR... Je remercie particulièrement Frédéric Mathurin et Nicolas Devau pour leurs nombreux conseils mais aussi nombreux rires. Je n'oublie pas Samuel et Lucas, les « temporaires » qui n'arrêtent jamais de passer à mon bureau... Je tiens à remercier également les collègues du BRGM qui m'ont aidé de près ou de loin à cette thèse : A. Togola, D. Idier, P. Sidoli... Je remercie également Laurent Vaute, chercheur au BRGM qui m'a accueilli en tant que stagiaire et m'a donné le goût du travail d'hydrogéologue.

J'exprime ma gratitude aux rapporteurs de la thèse Nathalie Dörfliger de la thèse et Corinne Le Gal La Salle ainsi qu'aux examinateurs Thierry Gaillard et Pascal Goderniaux.

Je remercie les membres du comité de suivi de thèse, Luc Acquilina, Patrick Lachassagne et Thomas Thiébault pour leurs nombreux conseils et le temps qu'ils m'ont accordé.

Je tiens à remercier l'ensemble des services techniques de la commune de Agon-Coutainville pour leur accueil sur le terrain, leur disponibilité, et à l'entreprise SAUR de Agon-Coutainville et ses techniciens. Merci aussi à l'équipe hydro du laboratoire METIS et aux doctorants notamment Pedro et Gurpreet pour votre gentillesse et bienveillance. Je remercie également Thomas Thiébault, maître de conférences au laboratoire METIS, pour avoir répondu à toutes mes questions, longuement aidé au laboratoire et pour sa bienveillance.

Enfin je tiens à remercier tous mes amis, Alison, Justine, Frédéric, Anne, Elia, Pablo, Cindy et Jérôme pour ces 3 années passées à Orléans, ces voyages, weekends, soirées... Je remercie également Yann et Alizée de m'avoir hébergé à maintes reprises à Paris, sans oublier Bastien, Sylvain et Valentin, Geoffrey, Antoine. Merci également à Thomas, Tom, Victor, Edern, Antoine, David... Merci à Emma pour ces petits voyages pendant ma thèse et Manon pour ces retrouvailles toujours agréables, notamment en Californie. Je remercie finalement mes parents, ma sœur et mon frère pour leur précieux soutien et leur aide.

Résumé

Les pressions sur les eaux souterraines (sécheresses, surexploitations, pollutions...) contribuent à une diminution globale de la disponibilité de la ressource. Les solutions de recharge maîtrisée des aquifères (MAR) et de traitement de l'eau par le sol et l'aquifère (SAT) présentent des avantages certains pour une future gestion durable de la qualité et de la quantité des eaux souterraines et notamment par l'utilisation des eaux usées traitées. La préservation de la qualité des eaux souterraines lors de l'introduction de ces eaux dans un système MAR doit être assurée. Une difficulté majeure réside dans la compréhension des processus induits par ces techniques conditionnant la qualité des eaux souterraines, notamment les molécules organiques traces (TrOCs) présentes dans les eaux usées traitées qui font l'objet d'une attention particulière ces dernières années. A ce jour, la compréhension du devenir des TrOCs dans un SAT est très limitée malgré une connaissance croissante des processus régissant leur réactivité (dégradation, sorption). Encore plus rares sont les études qui considèrent le SAT comme partie intégrante d'un hydrosystème naturel, dans lequel la dynamique des écoulements souterrains augmente la complexité du comportement de ces molécules.

La méthodologie de la thèse combine l'analyse de données, l'expérimentation et la modélisation mises en œuvre à des échelles spatio-temporelles différentes. Elle est appliquée au site SAT côtier localisé à Agon-Coutainville (Normandie, France) actif depuis plus de 20 ans. L'interprétation des données acquises sur le terrain par des outils géochimiques et d'analyse de séries temporelles établit une première description du comportement d'une sélection de TrOCs dans le SAT. Les résultats à l'échelle du site montrent la diversité de comportement des TrOCs associée à la fois à des facteurs réactifs, opérationnels et hydrodynamiques.

Une expérience d'infiltration contrôlée en conditions opérationnelles à l'échelle d'un bassin d'infiltration sur 35 jours est interprétée à l'aide d'outils de modélisation géochimique et analytique du transport réactif (Advection-Dispersion Equation, ADE). Les résultats montrent une atténuation naturelle de 5 TrOCs via le SAT après un temps de résidence moyen de 12 jours par la quantification des coefficients de dégradation du premier ordre (μ) et coefficient de retard (R).

A l'échelle pluriannuelle de l'aquifère accueillant le système SAT, un modèle d'écoulement et de transport (MARTHE) est construit afin de quantifier l'influence des facteurs environnementaux (climat, marées, conditions opérationnelles) sur l'hydrosystème côtier quant au devenir des TrOCs. Les résultats du modèle montrent leurs incidences sur les vitesses d'écoulement, la dilution et la réactivité des TrOCs. Une atténuation des concentrations en TrOCs par réactivité est attendue sur les deux-tiers de la surface du SAT lors des 6 mois de l'année les plus secs, alors que sur la surface restante, la dynamique marine locale amène une baisse des concentrations majoritairement par dilution. A l'exutoire naturel de l'aquifère, les temps de

résidence moyens simulées s'étalent entre 74 et 489 jours selon la dynamique saisonnière qui pourrait être précisée par des investigations complémentaires concernant les eaux de surface (mer et cours d'eau).

Ces travaux apportent une méthodologie innovante pluridisciplinaire intégrant divers outils pour aborder le devenir des TrOCs dans des systèmes SAT à différentes échelles spatiales et temporelles, tout en considérant le comportement hydrodynamique et réactif de tels systèmes. De nombreuses perspectives à ces travaux de thèse s'ouvrent, particulièrement concernant la caractérisation fine de la réactivité des TrOCs dans de tels systèmes en contexte côtier, ou encore le développement d'outils de modélisation hydrodynamique intégrant des processus réactifs mécanistiques, ce qui améliorerait la compréhension du comportement des TrOCs dans ces systèmes.

Abstract

Pressures on groundwater (droughts, overexploitation, pollution, etc.) contribute to an overall decrease in the availability of the resource. Managed Aquifer Recharge (MAR) and Soil Aquifer Treatment (SAT) have clear advantages for future sustainable quality and quantity management of groundwater, especially through the use of treated wastewater. The preservation of groundwater quality when introducing these so-called unconventional waters into MAR must be ensured. A major difficulty lies in understanding the processes induced by these techniques that affect groundwater quality. These include the Trace Organic Compounds (TrOCs) present in treated wastewater, which have received particular attention in recent years. To date, the understanding of the fate of TrOCs at the scale of a SAT site is very limited despite a growing knowledge of the processes induced (degradation, sorption). Even fewer studies consider the SAT system as an integral part of a natural hydrosystem, in which the dynamics of groundwater flows increase the complexity of the behaviour of these molecules.

The methodology of the thesis combines data analysis, experimentation and modelling implemented at different spatio-temporal scales. It was applied to the coastal SAT site located in Agon-Coutainville (Normandy, France) which has been active for more than 20 years. Interpretation of the data acquired in the field using geochemical and time series analysis tools allowed a first description of the behaviour of a selection of TrOCs within a SAT system.

The results at the site scale show the diversity of behaviour of TrOCs in the SAT associated with reactive, operational and hydrodynamic factors.

A controlled infiltration experiment under operational conditions at the scale of an infiltration basin over 35 days was interpreted using geochemical modelling tools and analytical modelling of reactive transport (Advection-Dispersion Equation, ADE). The results show a natural attenuation of TrOCs from the SAT after an average residence time of 12 days in the SAT by quantifying first-order degradation coefficients (μ) and retardation coefficients (R) for some molecules

On the multi-year scale of the aquifer hosting the SAT system, a flow and transport model (MARTHE) was built to quantify the influence of environmental factors (climate, tides, operational conditions) on the coastal hydrosystem with regard to the fate of TrOCs. The results of the model show their impact on flow rates, dilution and reactivity of TrOCs. An attenuation of TrOC concentrations by reactivity is expected over two-thirds of the surface of the SAT during the driest six months of the year, while over the remaining surface, local marine dynamics lead to a decrease in concentrations mainly by dilution. At the natural outlet of the aquifer, the simulated average residence times range from 74 to 489 days depending on the seasonal dynamics, which could be specified by additional investigations concerning the surface water (sea and river).

This work provides an innovative multidisciplinary methodology integrating various tools to address the fate of TrOCs in SAT systems at different spatial and temporal scales, while considering the hydrodynamic and reactive behaviour of such systems. Many perspectives to this thesis work are arising, particularly concerning the characterisation of the reactivity of TrOCs in such systems in a coastal context, or the development of hydrodynamic modelling tools integrating more mechanistic reactive processes, which would improve the understanding of the behaviour of TrOCs in these systems.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	3
RESUME.....	6
ABSTRACT.....	8
SOMMAIRE.....	10
LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TABLEAUX.....	18
LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES	20
INTRODUCTION GENERALE.....	22
I.1. LES RESSOURCES GLOBALES D'EAU SOUTERRAINES SOUS PRESSION.....	22
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	43
I.1. LA RECHARGE MAITRISEE DES AQUIFERES (MAR).....	43
I.2. LES MOLECULES ORGANIQUES TRACES (TROCS) DANS LES EAUX USEES ET LEUR COMPORTEMENT DANS LES SYSTEMES SAT	67
I.3. INCERTITUDES SUR LE COMPORTEMENT DES TROCS A L'ECHELLE DE SITES SAT	81
I.4. OBJECTIFS DE LA THESE	86
I.5. ORGANISATION DE LA THESE	87
CHAPITRE II. CARACTERISATION DU SYSTEME SAT D'AGON-COUTAINVILLE	92
II.1. INTRODUCTION	92
II.2. SITE D'ETUDE D'AGON-COUTAINVILLE	95
II.3. DONNEES ACQUISES ET UTILISEES DANS LA THESE	116
II.4. PREMIERE CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE DU SYSTEME SAT D'AGON-COUTAINVILLE.	132
II.5. RESULTAT ET DISCUSSION DES ANALYSES LONG-TERME DES MOLECULES ORGANIQUES TRACES	165
II.6. CONCLUSIONS.....	173

CHAPITRE III. TRANSFERT DES MOLECULES ORGANIQUES TRACES DANS UN SYSTEME SAT OPERATIONNEL EVALUE A PARTIR DE TRACEURS INTRINSEQUES ET DE MODELISATIONS DU TRANSPORT.	175
III.1. ABSTRACT.....	176
III.2. INTRODUCTION.....	177
III.3. MATERIALS AND METHODS	181
III.4. RESULTS AND DISCUSSION.....	194
III.5. CONCLUSIONS	214
III.6. ACKNOWLEDGEMENTS	216
CHAPITRE IV. INTERACTION DU SAT AVEC L'HYDROSYSTEME A L'ECHELLE AQUIFERE ET PLURI-ANNUELLE.	217
IV.1. INTRODUCTION.....	217
IV.2. MATERIELS ET METHODES.....	222
IV.3. MODELISATION	231
IV.4. RESULTATS	255
IV.5. DISCUSSION	275
IV.6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE.....	284
CHAPITRE V. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	287
V.1. RAPPEL DE LA PROBLEMATIQUE.....	287
V.2. RESUME ET SYNTHESE DES RESULTATS	288
V.3. PERSPECTIVES.....	293
ANNEXES.....	300
ANNEXE 1 : MATERIEL SUPPLEMENTAIRE CHAPITRE II.....	300
ANNEXE 2 : MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE CHAPITRE III	302
ANNEXE 3 : MATERIEL SUPPLEMENTAIRE CHAPITRE IV.....	318
BIBLIOGRAPHIE	323

Liste des figures

Figure 0-1 : Variation en pourcentage de l'occurrence des jours de sécheresse pour la période 2070-2099 par rapport à 1976-2005, sur la base d'un ensemble de modèles. Variations moyennes du nombre de jours (gauche), ratio signal/bruit (droite), d'après Prudhomme <i>et al.</i> (2014).	24
Figure 0-2 : Tendances entre 1960 et 2000 de la demande globale en eau (axe de droite; indexé à l'année 2000), prélèvements globaux des eaux souterraines (axe gauche; km ³ /an) et épuisement de la ressource en eau souterraines (axe gauche ; km ³ /an), d'après Wada <i>et al.</i> , 2010.	26
Figure 0-3 : Évolution historique de la superficie irriguée avec eaux souterraines (AAI_GW) en pourcentage de la superficie totale effectivement totale effectivement irriguée comme indice (2003 = 100), superficie effectivement irriguée par les eaux de surface (AAI_SW) comme indice (2003 = 100) pour l'Inde et les États-Unis. Figure extraite de Siebert <i>et al.</i> , (2010).....	27
Figure 0-4 : Schéma conceptuel des variations de la réserve d'un aquifère du fait des variations de la recharge naturelle et des prélèvements, impactant les variations du débit naturel à l'exutoire (ex. source, rivière alimentée par l'eau souterraine) disponibles pour des écosystèmes associés. En bleu, la composante supplémentaire apportée par la Gestion Active de l'aquifère accroissant la recharge naturelle. Repris d'après Kloppmann (2015).	30
Figure 0-5 : Relations entre les différents types d'écosystèmes dépendant des eaux souterraines et les services écosystémiques qu'ils fournissent. D'après Organisation des Nations Unies (2022).....	36
Figure 0-6 : La gestion de la recharge des aquifères adaptée à la situation locale. Ce diagramme montre une variété de méthodes de recharge et de sources d'eau pour le stockage et le traitement avec une multiplicité d'utilisation finale. D'après Dillon <i>et al.</i> , (2022), adapté de Gale (2005).	37
Figure 0-7 : Schéma de fonctionnement d'un système de Soil Aquifer Treatment (SAT) à partir d'eaux usées traitées, d'après Miotlinski <i>et al.</i> (2010).	39
Figure 0-8 : Schéma des différentes étapes de la thèse pour l'étude du devenir des TrOCs dans l'hydrosystème d'Agon-Coutainville sur un transect entre la STEU et la mer. Obs.= Points d'observation des eaux souterraines, Riv. = rivière.	42
Figure I-1 : Volumes d'eau rechargée par les systèmes MAR déclarés en 2015 par région exprimée en pourcentage par rapport à l'utilisation des eaux souterraines déclarées, extrait de Dillon <i>et al.</i> (2019).	45
Figure I-2: L'utilisation finale de l'eau des systèmes MAR (Stefan and Ansems, 2018) à partir la base de donnée de l'IGRAC.	47
Figure I-3 ; Schéma général de la matrice des croisements possibles des (1) eaux utilisées en entrée du MAR, (2), prétraitements utilisés, (3), systèmes MAR (4), post-traitements, (5) l'utilisation finale. pour répondre aux besoins et garantir un fonctionnement long terme, repris d'après Pettenati <i>et al.</i> (2019).....	53
Figure I-4 : Différentes sources d'eau utilisées dans le cadre de systèmes MAR et le nombre de publications portant sur ces sources d'eau en contexte MAR de 2013 à 2015 d'après (Ousrhire and Ghafiri, 2022) et a droite, les sources d'eau utilisées dans les sites MAR d'après (Zhang et al., 2020).	54
Figure I-5 : A) Proportions des principaux types de MAR dans le monde et B) principales techniques utilisées, recensées dans la base de données (1139 sites dans le monde) de l'IGRAC (IGRAC, 2022).	60

Figure I-6 : Utilisation du MAR et types d'eau utilisées pour le MAR d'après (Sprenger <i>et al.</i> , 2017), issu des données de l'IGRAC.....	61
Figure I-7 : Les types d'eaux utilisées, pré-traitements et post traitements possibles utilisées, en fonction des besoins du SAT d'après (Sharma and Kennedy, 2017).....	63
Figure I-8 : Gammes des coefficients de 1 ^{er} ordre de TrOCs souvent étudiées, sur la base d'une synthèse de plusieurs études en batch (indiqués par des cercles blancs), en colonne (cercles noirs) et sur le terrain (cercles gris). D'après Greskowiak et al, 2017.	77
Figure I-9 : Log K _{ow} et logK _{oc} calculés dans la littérature, pour 4 molécules : Benzotriazole (BTZ), Tolytriazole (TTZ), Carbamazépine (CBZ), Oxazepam (OXZ) et corrélations de Sabljic <i>et al.</i> (1995) avec $\log K_{oc} = 0.52 \log K_{ow} + 1.02$ et de Karickhoff <i>et al.</i> (1979) avec $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$. Les coefficients K _{oc} sont obtenus par 1) Burke <i>et al.</i> , 2013, 2) Chefetz <i>et al.</i> , 2008, 3) Drillia <i>et al.</i> , 2005, 4) Hart <i>et al.</i> , 2004, 5) Hebig <i>et al.</i> , 2017, 6) Jia <i>et al.</i> , 2007, 7) Kiecak <i>et al.</i> , 2019b, 8) Kiecak <i>et al.</i> , 2019a, 9) Löffler <i>et al.</i> , 2005, 10) Schaffer <i>et al.</i> , 2012, 11) Scheytt <i>et al.</i> , 2005, 12) Stein <i>et al.</i> , 2008.....	79
Figure I-10 : Photo du site expérimental de Agon-Coutainville. Bassin d'infiltration des eaux usées traitées n°1, octobre 2020.....	88
Figure II-1: Zones natura 2000, stations d'épuration et utilisation des sols Land Cover (Feranec, 2016).....	96
Figure II-2 : Carte de la topographie (MNT 1m) et des forages dans la zone du système SAT (gauche), topographie des bassins versants en amont calculés à partir du MNT 25m (droite). La position spatiale des cours d'eau est délimitée avec la base de données BDTOPO® (IGN).	97
Figure II-3 : Carte descriptive de la géologie de surface, le réseau hydrographique situé proche de la zone d'étude. La description de la géologie est obtenue à partir de la géologie harmonisée du BRGM (Vernhet, 2003).	98
Figure II-4 : D'après Dupret <i>et al.</i> (1987) coupe géologique dans le havre de Blainville.	99
Figure II-5 : Moyennes des précipitations et ETP mensuelles sur la période de 2006 à 2021 à la station de Gouville-Sur-Mer.	103
Figure II-6 : Données de niveau de la mer modélisées sur le site de Agon-Coutainville à l'échelle mensuelle sur la période de 25-04-2017 au 05-15-2017.	105
Figure II-7: Images (© Capture d'écran Facebook – JMP DRONE, © Capture d'écran TripAdvisor, Le Grand Herbet) du havre de Blainville non ennoyé (gauche) et havre ennoyé lors de forts coefficients de marée (haut). En bas est présenté les zones de topographie du havre de Blainville possiblement ennoyées lors de forts coefficients de marées.	107
Figure II-8: Variations mensuelle inter-annuelles et écart types des débits journaliers acheminés par le réseau de collecte pour traitement par la STEU sur la période 2010-2021.	110
Figure II-9 : Boxplot des concentrations en nitrates et DBO5 total mesurés par mois dans les STWW entre 2006 et 2021. Les points sont les valeurs au-delà de 1,5 x les interquartiles 1 et 3.	112
Figure II-10 : Boxplot des concentrations en nitrates et phosphore total mesurés par mois dans les STWW entre 2006 et 2021. Les points sont les valeurs au-delà de 1,5 x les interquartiles 1 et 3.	113
Figure II-11 : Présentation du système SAT ; les bassins d'infiltration, points de rejets et prélèvements pour l'irrigation du Golf.	115
Figure II-12 : Coupe schématique verticale du système SAT de Agon-Coutainville et mesures effectuées sur les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de station d'épuration (STWW ou eaux usées brutes).....	116

Figure II-13 : Ensemble des points suivi sur le site de Agon-Coutainville et mesures en continu de conductivité, température, niveau (CTD) ou température, niveau (TD) installés pour le suivi des eaux de surface et des eaux souterraines.	118
Figure II-14 : Carte des niveaux piézométriques (en mNGF) des campagnes spatiales de septembre 2017- avril 2018 (gauche) et octobre 2020 - février 2021 (droite) sur le site de Agon-Coutainville. Les principales directions d'écoulement sont indiquées par les flèches.	133
Figure II-15 : Photos du bassin d'infiltration n°1 (piézomètre NP1) en conditions de hautes eaux (février 2021) et basses eaux (octobre 2020).	134
Figure II-16: Diagramme de Piper des eaux souterraines et des STWW (7 campagnes entre 2017 et 2021)	136
Figure II-17 : Chroniques sur les eaux souterraines : niveau piézométrique et conductivité électrique en AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5, PZ1 et NP1 et sur les forçages : précipitations, débits de STWW et niveau de la mer. Période de janvier 2017 à janvier 2021.	139
Figure II-18 : Schéma de l'effet des forçages sur la contribution des différents pôles sur les eaux souterraines du SAT	142
Figure II-19 : Pluies efficaces annuelles calculées sur les années hydrologiques (31 septembre au 1er octobre) sur la période de 2006 à 2021 avec la méthode de Thornthwaite avec $R_{Umax}=100$ mm.	145
Figure II-20 : Pluies efficaces mensuelles calculées par la méthode de Thornthwaite sur la période de 2006 à 2021.	146
Figure II-21: schéma de l'interface entre eaux de mer (seawater) et eaux douces (freshwater) et ses interactions dans un aquifère côtier d'après (Werner <i>et al.</i> , 2013).	147
Figure II-22 : Schéma de la méthodologie appliquée dans l'objectif d'identifier les fréquences communes présentes dans le signal piézométrique et le forçage de marée. .	154
Figure II-23: Périodogramme de Lomb-Scargle sur les données horaires et journalières de niveau de la mer sur la période de 2017 à 2020.	157
Figure II-24: Carte de l'amplitude de la fréquence de marée de 14.8 j dans les chroniques piézométriques de la nappe (sans tendances annuelles) par la méthode de Lomb-Scargle. Le piézomètre AQ1-NP2 possède deux période d'analyse : en été 2017 (haut) et en été 2018 (bas), le reste de l'année, aucune fréquence n'est identifiée sur ce piézomètre.	159
Figure II-25 : A) données de STWW et calcul de tendance (span=0.2) et B) Analyse fréquentielle du signal soustrait à la tendance calculée.	161
Figure II-26 : Position des piézomètres du site de Agon-Coutainville	168
Figure II-27 : Boxplot des concentrations en oxazepam, carbamazépine, caféine, ibuprofène, benzotriazole et tolyltriazole dans les STWW, les eaux souterraines aux piézomètres FRE4, NP1, NP2, NP3, eaux souterraines natives PZ1. Les points sont les mesures de concentration aux différentes campagnes, à différentes périodes de l'année entre 2016 et 2022.	172
Figure III-1 : Site description and conceptual model, experimental design; A) location of the Agon-Coutainville coastal operational study site with the three infiltration ponds in green and white, B) location of the infiltration pond of STWW during experimentation, C) Schematic cross section of the experimentation from the infiltration pond to the observation well NP1	183
Figure III-2 : Variations of rainfall (A) and STWW (B) flowrates during the experiment. Infiltration started the 23/10/2018.	186

Figure III-3: Boxplot of the conservative chlorides (Cl-) and TrOCs analysed above QL during the experiment in GDW (Groundwater) or STWW (Secondary Treated WasteWater). TrOCs are benzotriazole BTZ, tolyltriazole TTZ, oxazepam OXZ, carbamazepine CBZ and caffeine CAF. GDWi is the initial concentration in groundwater (0d < t < 5d); GDWend the final concentration in groundwater (25d < t < 34d) and GDWint the concentration in groundwater between initial and final concentrations (5d < t < 25d). The red dot are the mean values and black dots are extreme concentrations exceeding the 3rd quartile by 1.5 interquartile.....	195
Figure III-4 : Piper diagram of the major ion analysis in groundwater (GDW) and secondary wastewater (STWW) during the 34-day experiment (observations O1-O4). PHREEQC simulations (GDW sim) from t=13 days to t=34 days (S1- S4) mixing GDW and STWW with different proportions include ion exchange processes. The t=20 day (O2) measurement point have been simulated (S2) adding mixing with an additional endmember "local recharge water".	198
Figure III-5 : Chloride measurements in STWW and breakthrough curve of chloride in groundwater at the observation well NP1. The mean curve is modelled with the 1D ADE equation using C ₀ (orange horizontal line) as input STWW concentration. C _i are the initial concentration in the ADE equation. The range of non-reactive transport parameters D and v encompass the most probable curves and simulated curves are positioned between blue and red line. The mean parameters provides the mean simulated curve.	200
Figure III-6 : Measured STWW, groundwater concentrations and simulated breakthrough curves from the 1D ADE equation. Selected parameters for the 1D ADE equation are the optimums parameters v, D, C ₀ , μ and R. The horizontal lines are the C ₀ taken in the ADE from the optimums set of parameters for the TrOCs; for chloride, the C ₀ is the chloride concentration in STWW the first week of the experiment. The estimated analytical error is estimated at 20%.....	204
Figure III-7 : Monte-Carlo simulations for oxazepam (OXZ), carbamazepine (CBZ), benzotriazole (BTZ) and tolyltriazole (TTZ). Optimal values of parameters μ and R with multiples values of D, v and C ₀ are represented by the maximal values of the coefficient of determination r	207
Figure IV-1: Carte de situation du site SAT de Agon-Coutainville (bassins d'infiltration), des piézomètres, du réseau hydrographique, du trait de côte, du Havre de Blainville et des formations géologiques de surface.	223
Figure IV-2: Démarche de modélisation pour la quantification des vitesses d'écoulement et de proportions de STWW du SAT dans son hydrosystème.	230
Figure IV-3: Zone d'influence du SAT (gauche), étendue de la zone modélisée et du contour des bassins versants amonts des cours d'eau qui traversent l'aquifère dunaire (droite).	231
Figure IV-4 Variations mensuelles inter-annuelles calculées sur la période de 2006 à 2021 pour les pluies en mm/mois (gris) et la médiane de l'ETP (orange) en mm/mois à la station de Gouville-Sur-Mer. La barre au centre du diagramme représente la médiane des données mensuelles, les observations "extrêmes" qui contrastent fortement avec l'ensemble des observations (x1,5/interquartile) sont représentées par des losanges noirs.	234
Figure IV-5 : Estimation de la recharge naturelle « directe » sur l'aquifère dunaire (gauche) et recharge naturelle « indirecte » localisée sur la bordure est de l'aquifère (droite).	236
Figure IV-6 : Données piézométriques sur AQ5, AQ4 et AQ3-NP3 et données de concentration en Cl ⁻ au piézomètre AQ3-NP3 sur la période de A) 01/01/2017 à 01/05/2018, B) de 10/04/2017 au 20/05/2017, C) de 15/04/2017 au 15/05/2017.....	238

Figure IV-7 : Schéma conceptuel du fonctionnement du SAT de Agon-Coutainville. Principaux flux d'eau et de concentrations en Cl ⁻ dans l'hydrosystème.	242
Figure IV-8: Conditions aux limites appliquées au modèle hydrodynamique numérique maillé MARTHE. Les conditions limites de mer concernent les conditions limites du front de mer, les conditions limites dans le havre de Blainville, la recharge naturelle directe sur l'aquifère dunaire, le débordement sur le domaine modélisé, la recharge indirecte des bassins versants de socle, les débits de STWW infiltrés en alternance sur les trois bassins d'infiltration, les conditions limites de rivières.	248
Figure IV-9 : Série temporelle des débits infiltrés de STWW dans les différents bassins d'infiltration sur la période de 2010 à 2021 et concentration en Cl ⁻ dans les STWW reconstituées à partir des concentrations de DBO5 mesurées.	251
Figure IV-10 : Diagramme des moyennes des niveaux piézométriques observés et simulés et RMSE calculé associé pour les différents piézomètres	256
Figure IV-11: Chroniques des observations et simulations des niveau piézométriques sur la période de 2017 à 2021.	258
Figure IV-12 : Séries temporelles des concentrations en Cl ⁻ observées et simulées sur la période de 2017 à 2021 dans les eaux souterraines aux piézomètres AQ2-FRE4, NP1, AQ1-NP2, AQ3-NP3 et PZ1.	259
Figure IV-13 : Bilans hydrodynamiques par année hydrogéologique (p.ex. 2017-2018 : 1 ^{er} oct 2017-1 ^{er} oct 2018) sur la recharge naturelle directe et indirecte, les eaux de STWW infiltrées, les débordements, les charges hydrauliques imposées en limite ouest du modèle (conditions limites de mer), les échanges nappes rivières, le stockage de l'aquifère, et les volumes provenant des autres zones (la zone des bilans est présentée à droite). Les valeurs négatives indiquent des sorties d'eau de l'aquifère et des valeurs positives des entrées d'eau dans l'aquifère.	261
Figure IV-14 : Charge hydrauliques calculées le 1 ^{er} mai 2019 et le 1 ^{er} mai 2021. Les flèches représentent les directions d'écoulement des eaux souterraines selon 3 périodes : décembre (noire), mai (violet) et aout (orange).	263
Figure IV-15: Vitesses moyennes et coefficients de variation CV calculés à partir du modèle numérique pour deux années hydrologiques entières : 2018-2019 et 2020-2021.	265
Figure IV-16: Concentrations de STWW (de 0 à 1) sur la zone d'influence du SAT et coefficient de variation (CV) calculé sur deux années hydrologiques entières : oct 2018 - oct 2019 et 2020 - oct 2021	267
Figure IV-17 : Choix des principales directions d'écoulement des eaux souterraines pour le calcul des vitesses moyennes entre les bassins d'infiltration 1, 2 et 3 et entre le cours d'eau du Goulot et la mer. Les distances sont : 265 m pour la ligne d'écoulement n°1, 325 m pour la ligne n°2, 250 m pour la ligne n°3, 190 m pour la ligne n°4.	268
Figure IV-18 : Variations des vitesses moyennes d'écoulement calculés par le modèle selon les principales lignes d'écoulement identifiées au départ des différents bassins d'infiltration n°1, n°2, n°3 et entre le cours d'eau du Goulot et la mer.	269
Figure IV-19 : Variations des proportions de STWW selon les principales lignes d'écoulement identifiées entre les bassins d'infiltration 1, 2, 3 et le cours d'eau du Goulot ou la mer. La zone orange représente la période où l'alternance des rejets de STWW dans les différents bassins d'infiltration n'est plus assurée.	272
Figure A-0-0-1 : Boxplot des concentrations en 2-Hydroxyibuprofene, Atenolol, Sulfamethoxazole, Diblofenac, Metoprolol, Naproxene, Propranolol, Furosemide et Acide fenofibrique dans les STWW, les eaux souterraines aux piézomètres FRE4, NP1, NP2, NP3, eaux souterraines natives PZ1. Les points sont concentrations mesurés aux campagnes individuelles de différentes périodes de l'année.	301
Figure A-0-2 : Sensitivity of R with variation dispersion coefficient D from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of R with different values of D, v, C ₀	313

Figure A-0-3 : Sensitivity of R with first order degradation rate from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D, ν, C_0	314
Figure A-0-4 : Sensitivity of μ with D from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D, ν, C_0	315
Figure A-0-5 : Sensitivity of R with ν from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of R with different values of D, ν, C_0	316
Figure A-0-6 : Sensitivity of μ with ν from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D, ν, C_0	317
Figure A-0-7 : Modèle Gardénia d'après Thiéry (2014)	319

Liste des tableaux

Tableau I-1 ; Diversité des prétraitements, post traitements, et des utilisations finales de l'eau de quelques sites MAR publiés en France et dans le monde.	56
Tableau I-2 : Sélection de sites SAT à l'échelle mondiale et leur principales caractéristiques...	66
Tableau I-3 : Table des molécules étudiées dans l'expérimentation à l'échelle du système SAT90	
Tableau II-1 : Principales composantes de la marée semi-diurne (d'après (Simon, 2007) et amplitudes de ces ondes à partir de l'analyse de la marée à Brest (Pouvreau, 2008)	104
Tableau II-2 : Concentrations moyennes et écarts types des paramètres règlementaires mesurés par la SAUR sur les eaux brutes et STWW sur la période de 2006-2021 sur 370 mesures (DCO, MES) à 770 (autres paramètres.	111
Tableau II-3 : Calendrier de l'alternance théorique de rejets de STWW dans les trois bassins d'infiltration.	115
Tableau II-4 : Synthèse des données retenues parmi celles acquises dans le cadre des campagnes d'analyses chimiques et de campagnes de mesures piézométriques sur le site d'étude de Agon-Coutainville.	121
Tableau II-5 : Données règlementaires de la qualité des eaux acquises sur les eaux brutes, sorties de stations d'épuration (STWW) et dans les eaux souterraines.....	122
Tableau II-6 : Synthèse des mesures en continu disponibles sur le site d'étude de Agon-Coutainville ; mesures de Conductivité (C), Température (T), Niveaux (D) et matériel installé.	123
Tableau II-7 : Liste des éléments majeurs, traces et TrOCs analysées lors des campagnes BRGM et dans la thèse.....	129
Tableau II-8 : Statistiques descriptives des mesures de conductivité électrique et de concentrations en chlorures dans les eaux souterraines du SAT.	149
Tableau II-9 : Chroniques disponibles sur les eaux souterraines (C= conductivité, D= niveau d'eau), en pourcentage le nombre de jours possédant au moins une mesure (entre 2017 et 2021).	155
Tableau II-10 : Tableau des périodes de marée identifiés dans le signal piézométrique et le signal de conductivité électrique et % de variance	158
Tableau II-11 : Ecart type (des séries auxquelles la tendance a été retirée)	162
Tableau II-12 : Table des concentrations moyenne analysées pour les TrOCs analysés en concentration supérieure à 10x la LQ dans les STWW et abattement moyen calculé à partir des données de 8 campagnes d'analyses BRGM entre 2016 et 2021. Les moyennes sont calculées pour les concentrations dans les eaux souterraines du SAT (NP1, NP2, NP3, FRE4). Les concentrations <LQ sont considérées comme LQ/2 pour le calcul des moyennes. Pour les abattements, si les moyennes de concentrations dans les eaux souterraines sont inférieures à la LQ, l'abattement calculé est fixé entre $LQ/CSTWW$ et 100%.	167
Tableau II-13 : Table des concentrations moyenne analysées pour les TrOCs analysés en concentration inférieur à 10x la LQ dans les STWW à partir des données de 8 campagnes d'analyses BRGM entre 2016 et 2021.	167
Table III-1 : Flow and non-reactive transport parameters estimated with the 1D ADE resolution from the chloride breakthrough curve.	201
Table III-2 : Main characteristics of the obtained distribution of R and μ from the 1000 simulations.	206

Table III-3 : Physico-chemical properties of the compounds, calculated values of the K_{oc} (*using surface sample $f_{oc}=1.6\%$, ** using deeper sample with $f_{oc}=0.15\%$ in the aquifer) and calculated $t_{1/2}$ values in this study, literature experimental values of $t_{1/2}$ and K_{oc} .	208
Tableau IV-1 : Données et mesures utilisées.....	226
Tableau IV-2 : Calendrier de l'alternance théorique de rejets de STWW dans les trois bassins d'infiltration.....	239
Tableau IV-3 : Fonctionnalités et paramètres utilisés dans le code de calcul MARTHE	245
Tableau IV-4 : Paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs calibrés pour l'hydrosystème de l'aquifère dunaire côtier (deux zones correspondantes aux couches géologiques affleurantes de dunes récentes et sables éoliens).	255
Tableau IV-5 : Statistiques descriptives des vitesses moyennes calculées selon les principales lignes d'écoulement et des temps de résidence associés (L est la longueur des segments de chaque ligne).....	270
Tableau IV-6 : Coefficient de corrélation ρ de la fonction CCF entre les séries temporelles de forçages naturels et anthropiques et des vitesses moyennes d'écoulement associés aux valeurs de décalages (k) des séries temporelles pour obtenir les coefficient de corrélations les plus élevés.....	271
Tableau IV-7 : Vitesses moyennes d'écoulement et proportions moyennes de STWW dans l'aquifère de 2017 à 2021 pour le modèle de référence et d'autres modèles avec des paramètres différents selon les principales lignes d'écoulement allant des différents bassins d'infiltration 1, 2, 3 au cours d'eau du Goulot (Flowline 1, 2, 3) et du cours d'eau du Goulot au trait de côte (Flowline 4). Les différences par rapport aux résultats du modèle de référence sont indiquées en pourcentage via l'échelle de couleur (de +100% en bleu à -100% en rouge).....	274
Table A-1 : Concentration (mg/L) of the water used for the mixing to reproduce the measurements during the experiment using Phreeqc. The first groundwater (GDW) and STWW sample were used for the simulations.	302
Table A-2 : Mixing proportions corresponding to the different samples. Dates are indicative where simulation correspond to the date of the measurements points.....	303
Tableau A-3: Table des paramètres Gardénia appliqué dans le calcul de recharge naturelle à Agon-Coutainville	320

Liste des acronymes et symboles

ADE : Equation d'advection-dispersion (en anglais, *Advection-Dispersion Equation*)

AEP : Alimentation en eau potable

ASR : Stockage et récupération dans l'aquifère (en anglais, *Aquifer storage recovery*)

ASTR : Stockage, transfert et récupération dans l'aquifère (en anglais, *Aquifer Storage Transfer and Recovery*)

BDOC : carbone organique dissous biodegradable (en anglais, *Biodegradable Dissolved Organic Carbon*)

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

ETP, ETR : EvapoTransPiration, Evapotranspiration réelle

GARDENIA : Modèle Global À Réservoirs pour la simulation de DÉbits et de NIveaux Aquifères

GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

IGRAC : International Groundwater Resources Assessment Centre

MAR : Recharge Maitrisée des Aquifères (en anglais, *Managed Aquifer Recharge*)

MARTHE : Modélisation d'Aquifères avec un maillage Rectangulaire, Transport et HydrodynamiquE

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

QSAR : Relation quantitative structure à activité (en anglais *Quantitative Structure-Activity Relationship*)

SAT : Traitement de l'eau par le sol et l'aquifère (en anglais, *Soil Aquifer Treatment*)

STEU : Station d'épuration des Eaux Usées

STWW : Eaux usées traitées secondaires (en anglais, *Secondary Treated Wastewater*)

TrOCs : Molécules organiques traces (en anglais, *Trace Organic Compounds*)

CCF : Fonction d'intercorrélacion (en anglais, *Cross-corrélation Function*)

RMSE : Ecart Quadratique moyen (en anglais, *Root Mean Square Error*)

K_{OC} : coefficient de partage entre l'eau et la phase organique de la matrice solide

K_{OW} : coefficient de partage octanol/water

K_d : coefficient de partage

s : quantité sorbée

C : concentration

PKa : constante d'acidité

d_m : coefficient de diffusion moléculaire

D, D_L, D_T : coefficient de dispersion longitudinal, transversal

α_L, α_T : dispersivité longitudinale, transversale

v : vitesse moyenne dans les pores

R : coefficient de retard

ρ_d : densité apparente

μ : coefficient de dégradation du premier ordre

k : décalage temporel

CV : coefficient de variation

σ : écart type

μ : moyenne

ρ : coefficient de corrélation

θ : teneur en eau

θ_m : teneur en eau mobile

n_c : porosité efficace

\vec{q} : vitesses de Darcy

K : perméabilité (ou conductivité hydraulique)

Kr : perméabilité de fond de rivière

Épais : Epaisseur de colmatage du lit de la rivière

$t_{1/2}$: temps de demi-vie

f_{oc} : fraction de carbone organique

T : transmissivité

S, S_L : coefficient d'emmagasinement, coefficient d'emmagasinement libre

RU : réserve utile du sol

Introduction Générale

I.1. LES RESSOURCES GLOBALES D’EAU SOUTERRAINES SOUS PRESSION

Les eaux souterraines – les eaux stockées et s’écoulant sous la surface de la terre, dans le sol et les roches poreuses ou fissurées dites aquifères – sont soumises à des pressions liées à leur quantité et leur qualité à l’échelle du globe. L’importance de la ressource en eau souterraine est primordiale puisque plus de deux milliards de personnes utilisent cette ressource comme principale source d’approvisionnement en eau (Organisation des Nations Unies, 2022), et d’autre part, plus de la moitié de l’eau d’irrigation utilisée pour la production alimentaire mondiale provient de sources souterraines (Siebert *et al.*, 2010). D’après le GIEC (IPCC, 2022), près de la moitié de la population mondiale connaît actuellement une grave pénurie d’eau pendant au moins un mois par an en raison de facteurs climatiques et anthropiques.

I.1.1. Situation, évolution et gestion quantitatives de la ressource

Les pénuries d’eau dans le monde sont liées aux effets combinés (1) d’une augmentation des besoins notamment en agriculture, pour l’alimentation en eau potable, dans le secteur énergétique ou industriel et (2) d’une diminution de la disponibilité de la ressource en eau souterraine de qualité suffisante à une échelle globale, liée à des changements climatiques.

I.1.1.1. Importance des eaux souterraines et augmentation des besoins

Les eaux souterraines sont la plus grande réserve d’eau douce non gelée sur Terre (Shiklomanov, 2000). Le volume total d’eau douce sur la terre (hormis les glaces polaires) est de 10 à 15 millions de km³ (Ferguson *et al.*, 2021), dont 99% sont sous forme d’eau souterraine. Elles jouent un rôle primordial à la fois pour le développement social, économique et pour les écosystèmes. En général,

la ressource en eau souterraine fournit aux agriculteurs une source d'eau fiable qui peut être utilisée de manière flexible comparée aux eaux de surface dont la disponibilité est plus variable dans le temps. Les estimations de prélèvements d'eau douce sont estimées à environ 600 km³/an au début du XXe siècle pour atteindre 3 880 km³/an en 2017 (Organisation des Nations Unies, 2022) ; une part significative de l'augmentation des prélèvements est due à l'irrigation (Siebert *et al.*, 2010).

Par ailleurs, nombreux écosystèmes aquatiques ou terrestres dépendent de l'écoulement des eaux souterraines et de la proximité d'une nappe phréatique ; *p.ex.* les zones humides en régions arides ou tempérées, les cours d'eau pérennes ou intermittents, les lagons ou les écosystèmes terrestres en région arides (Bierkens and Wada, 2019).

I.1.1.2. Les effets du changement climatique sur la ressource en eau

I.1.1.2.1. A l'échelle globale

Le changement climatique modifie spatialement et temporellement la répartition des précipitations. De manière générale (IPCC, 2022), (1) certaines régions reçoivent plus de précipitations annuelles ou saisonnières et d'autres moins, (2) de nombreuses régions ont connu une modification de distribution dans le temps des épisodes de pluies et de périodes sèches (*p. ex.* augmentation des fortes précipitations, augmentation des périodes sèches, précipitations plus importantes séparées par des périodes sèches plus longues).

A partir des prévisions climatiques, de nombreux modèles hydrologiques globaux tentent de prédire l'évolution des phénomènes hydro-climatiques extrêmes (*p.ex.* sécheresses, inondations) dans le monde. Les résultats montrent qu'à l'échelle du globe le changement climatique provoque une augmentation générale de la fréquence et de l'intensité des phénomènes hydro-climatiques extrêmes qui diffèrent selon les régions du monde (Prudhomme *et al.*, 2014; Qi *et al.*, 2022;

Trenberth *et al.*, 2014). Les résultats de Prudhomme *et al.* (2014), issus de modélisations hydrologiques à l'échelle du globe, montrent par exemple une augmentation probable de la gravité des sécheresses à l'échelle mondiale d'ici la fin du 21^{ème} siècle avec des régions particulièrement affectées comme l'Amérique du Sud et l'Europe centrale et occidentale, où la fréquence des sécheresses pourrait augmenter de plus de 20 % (Figure 0-1).

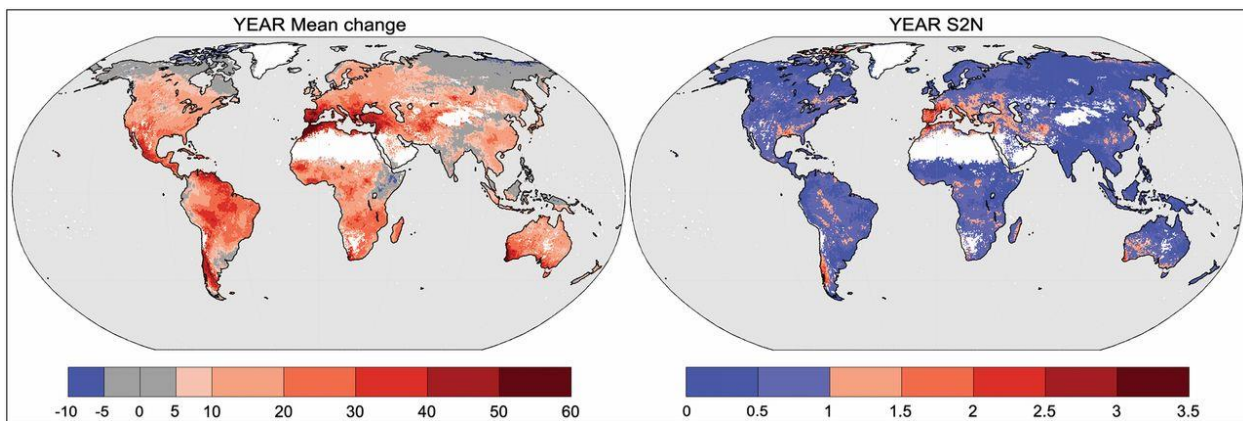


Figure 0-1 : Variation en pourcentage de l'occurrence des jours de sécheresse pour la période 2070-2099 par rapport à 1976-2005, sur la base d'un ensemble de modèles. Variations moyennes du nombre de jours (gauche), ratio signal/bruit (droite), d'après Prudhomme *et al.* (2014).

I.1.1.2.2. *Variations de la ressource en eau souterraine*

Dans de nombreuses régions du monde, la surveillance de la quantité des eaux souterraines est faible voire quasi-inexistante (Famiglietti, 2014). Néanmoins l'épuisement des eaux souterraines a été documenté depuis les années 2010 à l'échelle régionale et mondiale (Gleeson *et al.*, 2012; Wada *et al.*, 2010) à partir de bilans globaux des eaux en entrées dans la nappe (*p.ex.* recharge naturelle de eaux souterraines), et en sorties (*p.ex.* prélèvements destinés à usages humains) qui montrent un déséquilibre et une diminution de la ressource en eau souterraine.

L'utilisation d'observations gravimétriques satellitaires (Gravity Recovery And Climate Experiment, GRACE) ont permis de dresser un tableau des variations du stock d'eau souterraine (douces et salées, Jin and Feng, 2013; Shamsudduha and Taylor, 2020; Voss *et al.*, 2013). Ces

observations (Jin and Feng, 2013) ont mis en évidence, à l'échelle globale, une tendance des baisses du stockage des eaux souterraines de 1.86 mm/an à 1.20 mm/an entre 2002 et 2012.

I.1.1.2.3. *Raisons des variations de la ressource*

Une des raisons de l'épuisement de la ressource en eau souterraine à l'échelle mondiale est que les eaux souterraines sont pompées à un rythme bien supérieur à celui de leur reconstitution naturelle. Ce phénomène est accentué depuis le 20^{ème} siècle en raison de l'augmentation de l'utilisation de l'eau souterraine (Figure 0-2, Wada *et al.*, 2010). La ressource en eau souterraine est moins vulnérable aux variations saisonnières (*p.ex.* période estivale, épisodes de sécheresses) en raison de l'évolution plus inertielle du stock dans le temps par rapport aux eaux de surfaces. Dans une majorité de contextes hydroclimatiques, les nappes rechargées préférentiellement pendant les mois hivernaux (Jin and Feng, 2013) servent souvent de tampon lors des périodes estivales, soit en alimentant les cours d'eau pendant les périodes sèches, soit par l'utilisation accrue qu'en font les populations pendant ces périodes (Famiglietti, 2014) pour les divers usages de la ressource en eau souterraine.

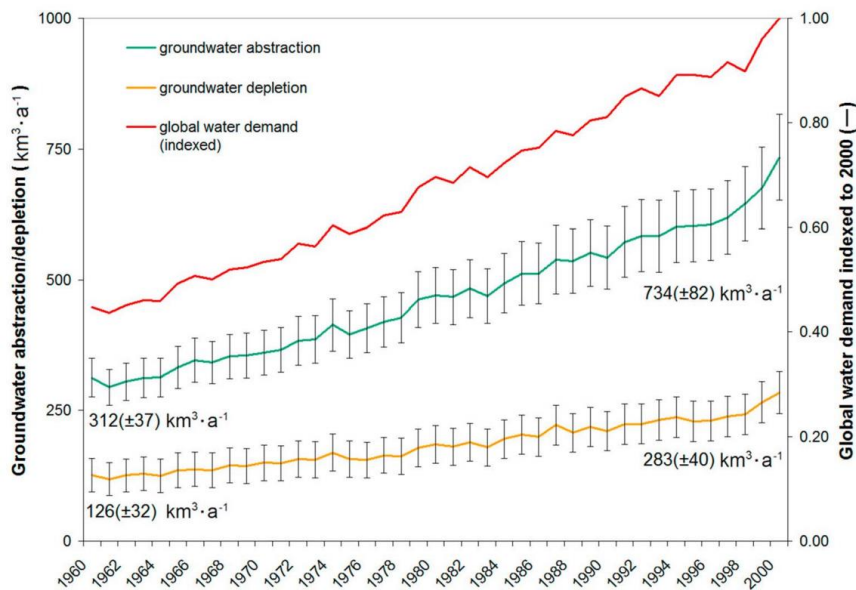


Figure 0-2 : Tendances entre 1960 et 2000 de la demande globale en eau (axe de droite; indexé à l'année 2000), prélèvements globaux des eaux souterraines (axe gauche; km^3/an) et épuisement de la ressource en eau souterraines (axe gauche ; km^3/an), d'après Wada *et al.*, 2010.

Les usages de l'eau sont distingués selon la demande dont a besoin un secteur spécifique : le secteur domestique, l'agriculture ou l'industrie (Bierkens and Wada, 2019). Parmi ces usages, la demande en eau agricole (l'eau d'irrigation nécessaire à la croissance des cultures et à l'alimentation du bétail) est la plus importante à l'échelle globale qui compte près de 69% des prélèvements en eau souterraine (Organisation des Nations Unies, 2022). La pression agricole sur la ressource en eau souterraine est accrue depuis le 20^{ème} siècle par l'augmentation des surfaces irriguées (Figure 0-3). Aux États-Unis, par exemple, la surface irriguée par les eaux souterraines a été multipliée par 20 entre 1920 et 2003 (Siebert *et al.*, 2010). La demande domestique (eau nécessaire à la consommation humaine *p.ex.* boire, cuisiner, se laver et arroser le jardin) et la demande en eau industrielle (eau de traitement pour la fabrication et assurer le refroidissement des procédés industriels) constitue une part plus faible des usages de l'eau souterraine qui représentent respectivement dans le monde 22% et 9% des prélèvements en eau souterraine (Organisation des Nations Unies, 2022). Dans la plupart des pays du monde, le volume prélevé dans les eaux

souterraines s'est stabilisé entre 2010 et 2017, l'extraction des eaux souterraines a atteint des niveaux d'intensité au-delà desquels l'expansion de l'utilisation de la ressource n'est plus souhaitable ou possible (Organisation des Nations Unies, 2022).

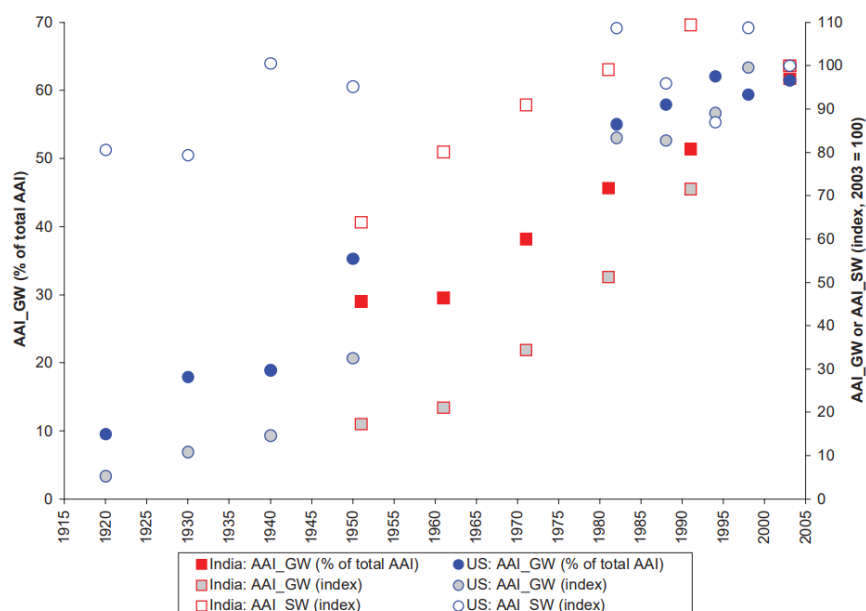


Figure 0-3 : Évolution historique de la superficie irriguée avec eaux souterraines (AAI_GW) en pourcentage de la superficie totale effectivement irriguée comme indice (2003 = 100), superficie effectivement irriguée par les eaux de surface (AAI_SW) comme indice (2003 = 100) pour l'Inde et les États-Unis. Figure extraite de Siebert *et al.*, (2010).

L'ensemble de ces usages entraîne une accélération de la baisse des niveaux d'eau souterraine en période de sécheresse, phénomène exacerbé par la densification de la population et la croissance des mégacités (villes de plus de 10 millions d'habitants) qui augmentent localement la pression liée aux usages industriels et domestique (Howard and Gelo, 2002). La saisonnalité à la fois de la demande et des périodes de recharge doit être prise en compte dans les prévisions de l'impact des changements climatiques sur les nappes (Jasechko *et al.*, 2014). La conjonction de fortes demandes et des modifications des régimes de précipitations (1) dans l'espace, et (2) dans le temps, amplifie les pénuries d'eau douce. En effet, dans l'espace, les besoins en irrigation sont plus importants aux

endroits où des baisses de précipitations sont observées et, dans le temps, les besoins croissent pendant les épisodes de sécheresse, qui, comme expliqué précédemment, deviennent plus fréquents et prolongés.

I.1.1.3. Gestion de la ressource en eau souterraine

La modification des régimes de précipitations, l'augmentation des épisodes climatiques extrêmes (inondation et sécheresse), les modifications de la recharge des eaux souterraines, ainsi que la conjonction entre les fortes demandes et les faibles précipitations notamment en période estivale (Jasechko *et al.*, 2014) sont parmi les impacts les plus palpables du changement climatique, et soulignent la nécessité de repenser les stratégies actuelles de gestion de l'eau.

Une gestion « classique » de la ressource en eau souterraine repose sur des mesures de réduction de l'utilisation des eaux souterraines. L'éventail des options techniques, économiques et politiques permettant de réduire les prélèvements nets des eaux souterraines au niveau régional, comprend la régulation de l'irrigation et des autres usages, la promotion des techniques économes en eau, l'importation d'eau « verte » sous la forme de biens (notamment produits alimentaires), la préservation des eaux de pluie et des approches indirectes telles que la tarification et la régulation de l'énergie (Aeschbach-Hertig and Gleeson, 2012).

Les choix de gestion devraient passer, dans un premier temps, systématiquement par la compréhension du fonctionnement des hydrosystèmes concernés. En 2022, le rapport des Nations Unies sur les eaux souterraines (Organisation des Nations Unies, 2022) s'intitule « rendre visible l'invisible »; ce rapport met en avant l'importance de la connaissance des systèmes aquifères et présente les différentes perspectives pour l'accroître en matière de données, politiques, planifications, communications, pour pouvoir parvenir à une gestion et une utilisation durable des

eaux souterraines là où, dans de nombreux pays, les eaux souterraines sont insuffisamment gérées et surveillées (Famiglietti, 2014).

En parallèle d'une gestion « classique », la gestion active des aquifères permet de jouer sur les « entrées » de la ressource en eau souterraines pour accompagner les changements sociaux, et climatiques dans la perspective d'un environnement durable.

I.1.1.4. Gestion active des aquifères, la recharge maîtrisée des aquifères (MAR)

Au lieu de jouer uniquement sur les eaux prélevées, la **gestion active** permet d' « augmenter ou redonner aux aquifères leur fonction d'accumulation, en maximisant l'infiltration, ce qui pourra contribuer à la réalisation d'un ensemble d'objectifs interdépendants » (Margat and Collin, 1992) . Pour cela, la gestion des « entrées » de l'aquifère (en maximisant l'infiltration ou la recharge directe de la nappe, *p. ex.* puits d'injection) contribue à atténuer les baisses du niveau des eaux souterraines et ainsi contribuer à de nombreux bénéfices en « sortie » de l'aquifère tels que maintenir les débits naturels des cours d'eau en période estivale, compenser les prélèvements dans la nappe... (Figure 0-4). La gestion active locale peut faire appel à un panel de techniques, notamment des techniques dites de **recharge maîtrisée des aquifères** (en anglais *Managed Aquifer Recharge*, MAR) dont les enjeux, défis et évolutions seront décrits dans le chapitre I. Il sera vu, par la suite, que ces techniques MAR ne s'attachent pas uniquement à une gestion de la quantité, mais également de la qualité de l'eau.

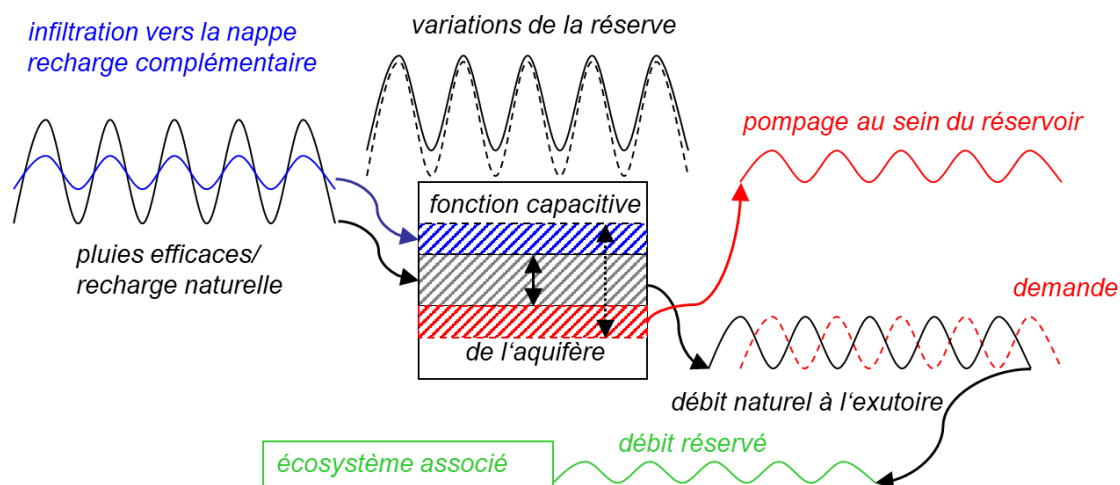


Figure 0-4 : Schéma conceptuel des variations de la réserve d'un aquifère du fait des variations de la recharge naturelle et des prélèvements, impactant les variations du débit naturel à l'exutoire (ex. source, rivière alimentée par l'eau souterraine) disponibles pour des écosystèmes associés. En bleu, la composante supplémentaire apportée par la Gestion Active de l'aquifère accroissant la recharge naturelle. Repris d'après Kloppmann (2015).

I.1.2. Situation, tendances et gestion qualitatives de la ressource

La diminution ou altération de la ressource en eau, combinée à l'intensification croissante de l'agriculture, de l'industrialisation, de l'urbanisation et de l'utilisations de l'eau, aggravent la détérioration de la quantité et qualité de l'eau, en particulier dans les pays en développement. La dégradation de la qualité de l'eau contribue à l'augmentation du pourcentage de la population mondiale souffrant actuellement d'une grave pénurie d'eau, qui passe d'une part annuelle de 30 % (quantité uniquement) à 40 % (en considérant quantité et qualité) (van Vliet *et al.*, 2021). La conjonction de la pénurie avec la pollution de l'eau, exacerbe les défis auxquels sont confrontés les bassins démographiques ou hydrographiques du monde soumis à un stress hydrique et complique leur stratégie d'adaptation (*p. ex.* « points chauds », zones où le stress hydrique est maximal notamment en Afrique du Nord et de l'Est, péninsule arabique et Asie occidentale, centrale et méridionale) (Huggins *et al.*, 2022).

I.1.2.1. Les menaces sur la qualité des eaux souterraines

Les problèmes qualitatifs des eaux souterraines sont principalement liés à des pollutions par des contaminants organiques et bactériologiques, comprenant notamment pesticides et produits pharmaceutiques, aux nutriments, azote et phosphore, ainsi qu'à la salinisation des nappes. En plus d'altérer le bon état des écosystèmes naturels, ces pollutions diminuent la quantité disponible d'eau de qualité adéquate aux diverses activités économiques et autres usages, notamment l'eau potable, les secteurs de l'énergie, de l'industrie et de l'irrigation (van Vliet *et al.*, 2021).

Une des menaces qui pèse sur la qualité de l'eau souterraine est la salinisation. En effet, plus de la moitié des eaux souterraines sous la surface continentale sont salines et ne conviennent donc pas à la plupart des utilisations (Organisation des Nations Unies, 2022). Là encore, surexploitation quantitative et dégradation qualitative sont indissociables. La salinisation est induite, très fréquemment, par un pompage accru, en particulier dans les zones côtières et les bassins arides, puisqu'il favorise des flux latéraux d'eau marine (« intrusion saline ») ou verticaux quand l'eau douce repose sur des nappes et des masses d'eau saumâtre (van Weert, 2009).

Concernant les eaux souterraines douces, de nombreuses activités anthropiques menacent directement ou indirectement leur qualité (*p.ex.* l'agriculture, l'industrie, les usages domestiques). Un vecteur particulier de pollution concerne les eaux usées domestiques et leur système de traitement qui sont une source importante d'une grande diversité de contaminants organiques, de bactéries, de virus et de nutriments (Organisation des Nations Unies, 2022). La diversité des polluants chimiques est immense et constitue un défi majeur pour leur surveillance et leur régulation : 350 000 substances ont été enregistrées à ce jour dans les inventaires chimiques mondiaux pour la production industrielle et l'utilisation directe (Wang *et al.*, 2020). Parmi les substances enregistrées et préenregistrées dans REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, Commission Européenne), 30 000 à 50 000 produits chimiques

industriels sont présents dans les produits d'usage quotidien et sont potentiellement rejetés dans l'environnement, d'après les références citées par Dulio *et al.* (2018).

I.1.2.2. Les polluants émergents et molécules organiques traces (TrOCs)

Les nombreuses sources de production, d'utilisation de substances synthétiques couramment employées en médecine, dans l'industrie, dans l'agriculture et des usages domestiques, ont conduit à l'apparition généralisée de composés organiques dans l'environnement (Petrie *et al.*, 2015). Même à des concentrations traces (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ au ng/L), ces micropolluants peuvent perturber la santé et les écosystèmes (*p. ex.* cancers, neurotoxicité, perturbations du système endocrinien, Geissen *et al.*, 2015), d'autant plus qu'elles peuvent s'accumuler dans les compartiments aquatiques tels que les eaux souterraines (Bunting *et al.*, 2021; Lapworth *et al.*, 2012; Stuart *et al.*, 2012), les eaux de surface (Ternes, 1998) ou encore les eaux pour l'alimentation en eau potable, qu'elles proviennent d'eaux de surface ou d'eaux souterraines (Janna *et al.*, 2011).

Au cours des dernières décennies, la présence de ces contaminants organiques traces (en anglais, *Trace Organic Compounds* : TrOCs) dans l'environnement aquatique, leur devenir et leur toxicité potentielle ont suscité un intérêt croissant. La plupart de ces contaminants sont des substances qui ont pénétré l'environnement depuis des années, voire des décennies, mais leur présence n'a commencé à être étudiée que récemment. Un certain nombre de TrOCs sont considérés comme « composés émergents » ou « composés organiques émergents » (Stuart *et al.*, 2012) ; il s'agit de produits chimiques qui ne sont pas couramment surveillés mais qui ont le potentiel, en entrant et éventuellement s'accumulant dans l'environnement, d'avoir des effets néfastes sur l'écologie et la santé humaine (Geissen *et al.*, 2015; Lapworth *et al.*, 2012; Stuart *et al.*, 2012).

Le groupe de travail Norman (Geissen *et al.*, 2015) a commencé il y a plus de 20 ans à collecter des données à partir des rapports nationaux pour obtenir une vue d'ensemble de l'occurrence des molécules émergentes en Europe (www.normandata.eu). Environ 700 substances, catégorisées en 20 classes, ont été identifiées dans les milieux aquatiques en Europe. La base de données fait également l'état des connaissances en matière de risques écotoxicologiques associés. Parmi ces catégories, les TrOCs actuellement en première ligne sont les retardateurs de flamme, les produits pharmaceutiques et de soins personnels, les additifs pour essence et leurs produits de dégradation, les biocides.

I.1.2.2.1. Sources des TrOCs dans les eaux souterraines

Mise à part les pesticides qui sont mieux régulés et dont l'occurrence dans les milieux aquatiques est mieux caractérisée, les eaux usées ou eaux usées traitées sont considérées comme l'une des plus importantes sources ponctuelles de contaminants émergents dans les eaux souterraines (Lapworth *et al.*, 2012) suivies des décharges, fosses septiques, l'élevage... Des sources plus diffuses telles que l'épandage de boues en agriculture obtenues par les procédés de traitement des eaux usées ou l'épandage de fumier sont mentionnées par Lapworth *et al.* (2012). Les eaux de surface (rivières) sont directement réceptrices des effluents d'eaux usées traitées ou pas, selon les pays, l'usage (domestique, industrielle, ou hospitalière) qui contiennent de nombreux contaminants émergents, qui atteignent alors indirectement les eaux souterraines via les différentes interactions entre les rivières et les eaux souterraines.

A titre d'exemple de l'accumulation des TrOCs dans les eaux de surface nous pouvons citer les produits pharmaceutiques qui sont des molécules susceptibles d'être retrouvées dans le milieu aquatique puisque plus de 3000 substances sont utilisées et possiblement introduites dans l'environnement (Fent *et al.*, 2006) ou bien la caféine, stimulant utilisé dans le monde entier. La caféine et de nombreux produits pharmaceutiques sont retrouvés en concentrations importantes

(parfois de l'ordre du mg/L) dans les eaux de surface, en Inde par exemple (Sengar and Vijayanandan, 2022). Ces TrOCs sont omniprésents dans les eaux de surface ; à l'échelle globale, les plus fréquemment détectés sont la carbamazépine, la metformine et la caféine, mis en évidence dans plus de la moitié des cours d'eau contrôlés sur 1 052 sites dans 104 pays sur tous les continents dont la source est à chercher directement dans les eaux usées ou eaux usées traitées (Wilkinson *et al.*, 2022).

I.1.2.2.2. Surveillance des TrOCs dans les eaux souterraines.

Dans l'Union Européenne, la Directive-cadre sur l'eau (DCE) (Directive 2000/60/CE, 23 octobre), la principale législation sur l'eau, et sa directive fille sur les eaux souterraines (Directive 2006/118/CE, 12 décembre) visent à protéger les ressources en eau en fixant des objectifs environnementaux afin que toutes les masses d'eau de l'Union Européenne atteignent un bon état qualitatif et quantitatif. Dans ce cadre, une liste de 33 substances prioritaires a été ajoutée à l'annexe X de la DCE en 2008 par un amendement de la DCE (Directive 2008/105/CE, 16 décembre), concernant entre autres des pesticides (*p.ex.* atrazine, diuron) et des produits à usage industriel (*p.ex.* nonylphénols, naphthalène).

Douze substances, comprenant notamment des phytosanitaires (*p.ex.* aclonifen, bifénox), ont été ajoutées dans cette liste lors d'un amendement en 2013 (Directive 2013/39/UE, 12 août). En 2014, un amendement de la Commission Européenne (European Commission, 2014) a souligné la nécessité d'obtenir de nouvelles informations sur d'autres substances présentant un risque potentiel, au moyen d'une liste de surveillance des eaux souterraines. Cette liste est proposée en 2019 (Lapworth *et al.*, 2019; *Voluntary Groundwater Watch List*, 2019), elle apporte une hiérarchisation des composés et une priorisation par l'identification des propriétés et dangers des molécules identifiées : 11 substances prioritaires sont proposées, notamment des pharmaceutiques (*p.ex.* Ibuprofène, Primidone). Cette *Groundwater Watch List* (*Voluntary Groundwater Watch List*, 2019)

a pour objectif de faciliter l'identification des substances, dont certains polluants émergents, pour lesquelles des normes de qualité des eaux souterraines devraient être fixées dans le futur. Cependant, la grande majorité des composés organiques anthropiques, bien qu'ils soient couverts par les exigences de la Directive européenne sur les eaux souterraines en matière de prévention et de limitation, n'ont été reconnus en tant que polluant que récemment, sont encore mal connus (Lapworth *et al.*, 2012) et ne sont pas réglementés.

Néanmoins, plus de 39 programmes de mesures depuis 2012 aux échelles nationales ont été lancées en Europe (Bunting *et al.*, 2021). Parmi les nombreux TrOCs analysés, les plus fréquemment détectés sont la carbamazépine et la caféine, retrouvés dans les eaux souterraines à des concentrations allant jusqu'à 2,3 et 14,8 µg/L. Les produits pharmaceutiques sont le groupe le plus étudié avec 135 composés identifiés dans 31 des 39 études. En France sur 494 points de mesures, cent quatre-vingts substances (44% des composés ciblés) ont été quantifiées dans au moins un point d'échantillonnage (Lopez *et al.*, 2015): produits pharmaceutiques, produits industriels, pesticides, et leurs produits de transformation ainsi que d'autres composés émergents. Cinquante-cinq composés ont été quantifiés dans plus de 1 % des échantillons. A l'échelle nationale, les pesticides sont fortement présents dans les eaux souterraines, avec 35% des points de mesure sur le réseau national présentant des teneurs totales supérieures à 0.5 µg/L en 2018 (OFB, 2020, norme de potabilité applicable aujourd'hui). Par ailleurs près de 20 autres molécules (phénols, phtalates, médicaments) ont été détectés dans plus de 5% des points de forages suivis (OFB, 2020). L'étude du devenir des TrOCs lors de leur rejet dans l'environnement est donc un enjeu important ; des travaux supplémentaires sont nécessaires pour comprendre la présence et l'impact des TrOCs dans les eaux souterraines en Europe et ailleurs.

I.1.3. Vers une gestion durable de la quantité et la qualité de l'eau

Pour répondre aux problématiques de la pénurie en eau douce et la conjonction avec la pollution de l'eau, l'intérêt pour les solutions fondées sur la nature a considérablement augmenté ces dernières années comme composantes d'une gestion durable de la ressource en eau (Organisation des Nations Unies, 2022).

I.1.3.1. Solutions fondées sur la nature

Les solutions fondées sur la nature sont inspirées par, et s'appuient sur, la nature et utilisent, ou imitent, des processus naturels. L'infrastructure « verte » désigne les systèmes naturels ou semi-naturels qui fournissent des options de gestion des ressources en eau dont les avantages sont équivalents (Pettenati and Dörfliger, 2019), pouvant être plus flexibles et plus rentables que ce que les infrastructures d'eau « grises » conventionnelles procurent (*p.ex.* barrages, digues) (WWAP, 2018) tout en fournissant des services multiples allant au-delà de l'approvisionnement en eau (Palmer *et al.*, 2015). Ces services, appelés écosystémiques, apportés aux écosystèmes dépendants des eaux souterraines (aquatiques, terrestres, souterrains) sont multiples et comprennent la protection contre les sécheresses et les inondations, le maintien de la biodiversité... (Figure 0-5).

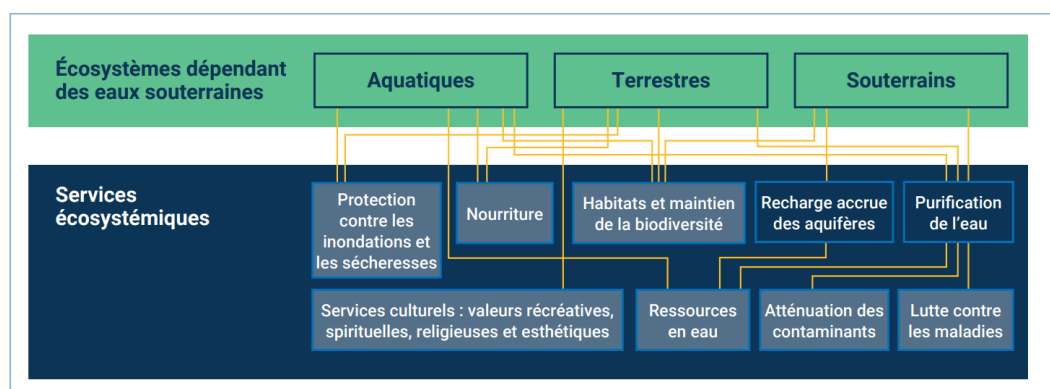


Figure 0-5 : Relations entre les différents types d'écosystèmes dépendant des eaux souterraines et les services écosystémiques qu'ils fournissent. D'après Organisation des Nations Unies (2022).

I.1.3.2. Le MAR pour une gestion quantitative et qualitative de la ressource en eau

Parmi les solutions basées sur la nature qui permettent d'accroître la résilience des ressources en eau, le système de recharge maîtrisée des aquifères (*Managed Aquifer Recharge*, MAR) figure en premier plan (Dillon *et al.*, 2020; Pettenati and Dörfliger, 2019). Le MAR est un outil de gestion des ressources en eau qui englobe une grande variété de sources d'eau, de méthodes de recharge et de combinaisons avec des méthodes « technologiques » classiques. La Figure 0-6 montre plusieurs exemples de la façon dont le MAR peut être adapté à une situation locale : *p. ex.* réutilisation des eaux pluviales pour l'infiltration et la réutilisation, infiltration des eaux usées traitées pour réutilisation...

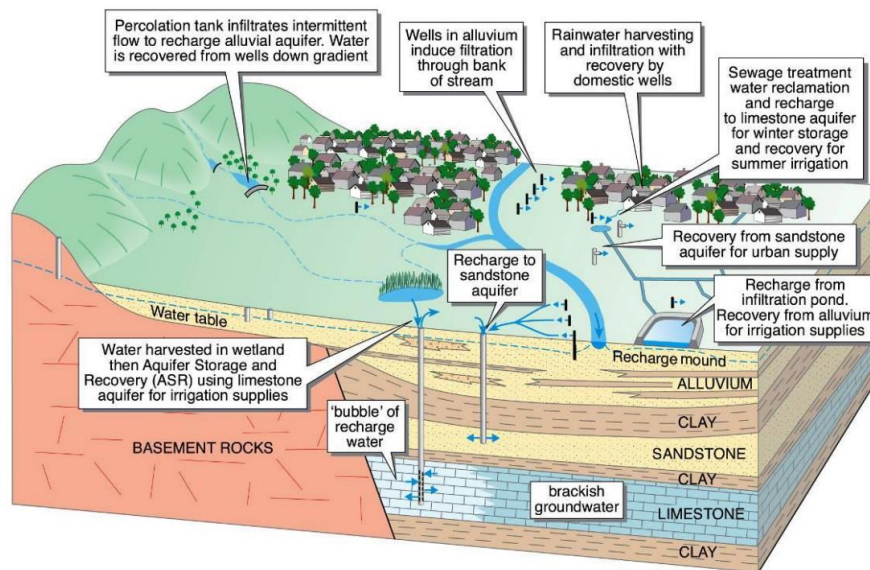


Figure 0-6 : La gestion de la recharge des aquifères adaptée à la situation locale. Ce diagramme montre une variété de méthodes de recharge et de sources d'eau pour le stockage et le traitement avec une multiplicité d'utilisation finale. D'après Dillon *et al.*, (2022), adapté de Gale (2005).

I.1.3.3. Réutilisation des eaux usées : défis et obstacles

Les eaux usées brutes représentent 380 milliards de m³ produits chaque année dans le monde, ce qui équivaut à environ 15 % des prélèvements d'eau pour l'agriculture (IPCC, 2022). Néanmoins,

dans de nombreuses régions du monde, les eaux usées ne sont pas traitées correctement (van Vliet *et al.*, 2021). L'utilisation des eaux usées traitées (de 1.6 à 4.0 milliards m³/mois) permettrait de réduire fortement le niveau de pénurie d'eau et le nombre de personnes touchées (van Vliet *et al.*, 2021). Dans certains pays du moyen orient ces eaux dites non-conventionnelles contribuent déjà à une part non négligeable de l'utilisation d'eau douce (*p.ex.* environ 10-11% aux émirats arabes unis, 8-9% au Koweït, Organisation des Nations Unies, 2022). En France, les conclusions de concertations nationales, les Assises de l'eau (2020), le Varenne Agricole (2022) ainsi que les récentes réglementations (Décret du 10 mars 2022, 2022) vont dans le sens d'une réutilisation des eaux usées traitées comme un des leviers pour la gestion des crises de sécheresses rencontrées ces dernières années. Néanmoins, les risques pour la qualité de l'eau (*p.ex.* composés émergents, TrOCs) posent un défi aux pratiquants du MAR qui cherchent à préserver l'intégrité quantitative et qualitative des eaux souterraines (Zheng *et al.*, 2022).

I.1.3.4. La recharge maîtrisée des aquifères à partir d'eaux usées traitées ; les systèmes SAT

La réutilisation des eaux usées traitées peut-être facilitée par des solutions de traitement fondées sur la nature permettant d'améliorer la qualité des eaux usées infiltrées. La solution de traitement par le sol et l'aquifère (SAT), une technique associée au MAR, a démontré son efficacité pour le traitement et la réutilisation des eaux usées traitées, la reconstitution des eaux souterraines et la lutte contre l'intrusion d'eau saline (Sharma and Kennedy, 2017). Le SAT permet de bénéficier d'un traitement complémentaire naturel des eaux usées traitées lors de leur percolation dans le sol et l'aquifère, tout en profitant d'une recharge complémentaire pour une récupération ultérieure dans les eaux souterraines (Figure 0-7).

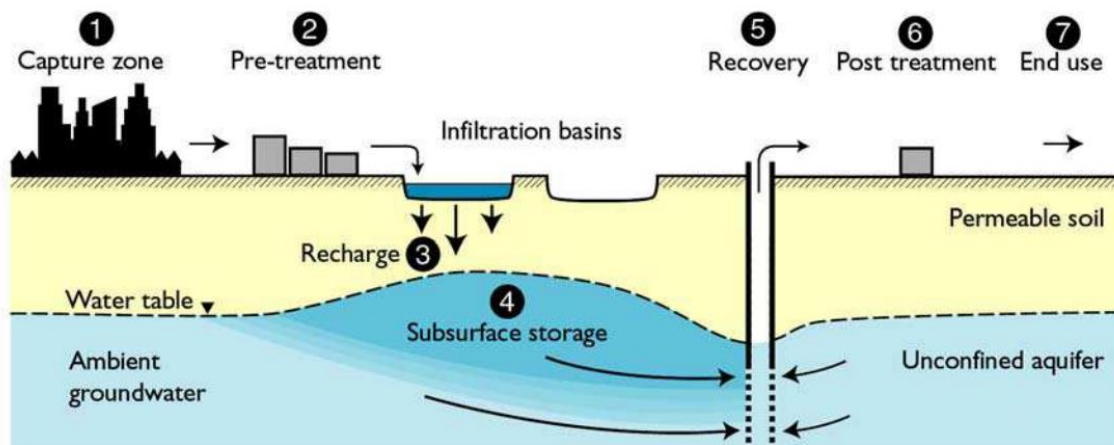


Figure 0-7 : Schéma de fonctionnement d'un système de Soil Aquifer Treatment (SAT) à partir d'eaux usées traitées, d'après Miotlinski *et al.* (2010).

L'épuration naturelle et le stockage associé dans le cadre de systèmes MAR favorisent la perception de la réutilisation d'eau usée traitée comme une solution appropriée (*p.ex.* pour l'alimentation en eau potable, irrigation, Zheng *et al.*, 2022). Néanmoins, il existe de nombreuses inconnues sur les menaces réelles que ces pratiques font peser sur la qualité des eaux souterraines.

Des recherches sont nécessaires, notamment sur les TrOCs qui contournent la plupart des systèmes de traitement des eaux usées (Petrie *et al.*, 2015), pour lesquels les sous-produits de transformation, les conditions environnementales et les échelles de temps nécessaires pour une dégradation complète dans des systèmes naturels sont pour la plupart inconnus (Hübner *et al.*, 2022; Petrie *et al.*, 2015).

I.1.4. Problématiques, approches et structure du document

Les solutions de recharge maîtrisée et/ou de traitement de l'eau basées sur la nature (MAR/SAT) présentent des avantages certains pour une future gestion durable de la qualité et de la quantité des eaux souterraines et notamment par l'utilisation des eaux usées traitées. La sécurité de l'utilisation de ces sources d'eaux non-conventionnelles dans le cadre de la recharge maîtrisée doit donc être évaluée. Une des difficultés réside dans la compréhension des processus conditionnant la qualité des eaux usées traitées dans le système sol-aquifère en général. L'enjeu est particulièrement fort pour les TrOCs présents dans les eaux usées traitées pour lesquels, malgré l'intérêt croissant que leur apporte la recherche ces dernières années, nos connaissances présentent encore de nombreuses incertitudes quant à leur comportement dans les milieux souterrains.

Dans cette thèse il est proposé de caractériser et comprendre le transfert des molécules organiques traces (TrOCs) à l'échelle d'un SAT à partir de l'étude in situ du site opérationnel d'Agon-Coutainville. Ce système SAT permet d'associer un traitement complémentaire via le SAT au traitement secondaire d'eaux usées domestiques tout en augmentant la disponibilité d'eau douce en milieu côtier. La méthodologie et l'approche développées dans le cadre de cette thèse seront applicables à de nombreux systèmes SAT qui pourraient, dans le futur, être implantés dans des environnements côtiers où les eaux douces sont menacées par une progression du biseau salé et où les enjeux environnementaux sont importants à la fois pour les écosystèmes côtiers et les activités économiques du littoral (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020).

Le chapitre I présentera l'état de l'art de la recherche sur les systèmes MAR et SAT, les enjeux qu'elles représentent, leur développement, et s'intéressera plus en détail à la technique du SAT, leur fonctionnement général et les bénéfices et risques associés. Ensuite

nous nous intéresserons aux processus qui permettent l'abattement des TrOCs, à la quantification de ces processus réactifs et aux incertitudes qui pèsent sur eux à l'échelle d'un site SAT.

Ensuite, le manuscrit sera structuré en 3 chapitres correspondant aux différentes échelles d'étude (Figure 0-8) :

- Le chapitre II (caractérisation du système SAT d'Agon-Coutainville) présente la description du contexte général du site d'étude, l'ensemble de données disponibles, ainsi qu'une analyse générale de ces données permettant une première description du fonctionnement hydrodynamique et du comportement d'une sélection de TrOCs au sein du système SAT.
- Le chapitre III (transfert des TrOCs dans un système SAT opérationnel évalué par un test de traçage et une modélisation du transport) présente l'interprétation d'une expérimentation à l'échelle du terrain pour évaluer l'efficacité épuratoire du système SAT d'Agon-Coutainville sur une sélection de TrOCs.
- Le chapitre IV (devenir des TrOCs à l'échelle d'un aquifère) présente la construction et l'utilisation d'un modèle d'écoulement et de transport afin de quantifier les effets de l'hydrosystème côtier et de sa dynamique (vitesses d'écoulement, dilutions) et se projeter sur les variations de réactivité potentielle et les performances du SAT quant à l'atténuation des TrOCs.

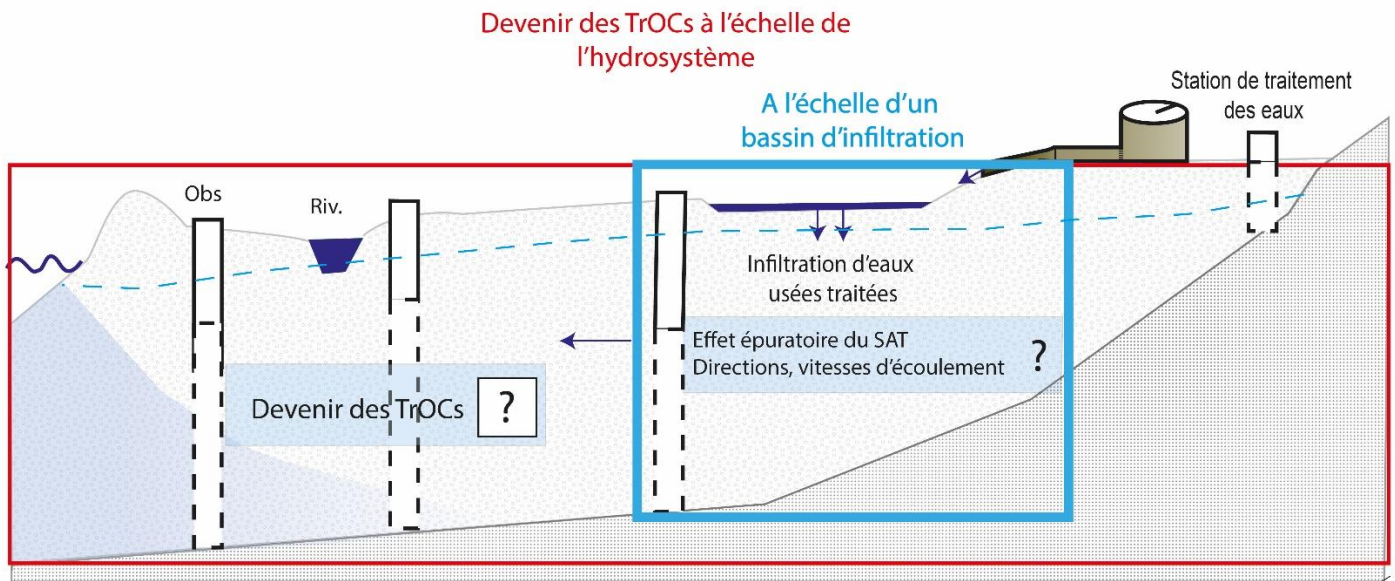


Figure 0-8 : Schéma des différentes étapes de la thèse pour l'étude du devenir des TrOCs dans l'hydrosystème d'Agon-Coutainville sur un transect entre la STEU et la mer. Obs.= Points d'observation des eaux souterraines, Riv. = rivière.

Chapitre I. Etat de l'art et objectifs de la thèse

I.1. LA RECHARGE MAITRISEE DES AQUIFERES (MAR)

Cette partie s'intéresse dans un premier temps aux principales notions et concepts des systèmes de Recharge Maitrisée des Aquifères (en anglais *Managed Aquifer Recharge*, MAR), aux enjeux et objectifs et aux différentes techniques MAR développées dans le monde et en Europe. Dans un second temps la technique du traitement de l'eau par le sol et l'aquifère (en anglais *Soil Aquifer Treatment*, SAT) qui est la technique MAR abordée dans cette thèse, sera présentée en détails.

Définition du MAR

La Recharge Maitrisée des Aquifères est définie comme la recharge intentionnelle de l'eau dans les aquifères en vue d'une récupération ultérieure et/ou d'un avantage environnemental (Dillon, 2005; NRMCC, EPHC, and NHMRC, 2009). C'est une stratégie de gestion de l'eau, en parallèle de la gestion de la demande, pour maintenir, améliorer et sécuriser les systèmes hydrogéologiques sous stress hydrique et pour protéger et améliorer la qualité de l'eau (Dillon *et al.*, 2019).

Le terme « recharge maîtrisée des aquifères » que nous utiliserons par la suite systématiquement est relativement nouveau (Gale, 2005). Auparavant, le terme "recharge artificielle" était le terme le plus utilisé par les premiers acteurs du MAR, décrivant le MAR comme la pratique de recharger les réservoirs souterrains par des moyens artificiels (Todd, 1959) ou comme moyen artificiel de produire de l'eau souterraine (Richert, 1900), l'objectif principal étant l'augmentation de la quantité de recharge mais l'impact sur la qualité de la ressource n'était que peu considéré. Le terme recharge artificielle est toujours utilisé pour décrire les pratiques du MAR, il est progressivement remplacé par le terme MAR pour éviter une connotation trompeuse (ou négative) du terme « artificiel » (Zhang *et al.*, 2020).

I.1.1. Développement des pratiques MAR

Le MAR se différencie des augmentations non-intentionnelles et de la recharge non-maitrisée des aquifères. En effet, une partie de la recharge des aquifères est provoquée depuis très longtemps par les activités humaines (irrigations en Egypte antique, canaux, digues...), ou plus récemment, par les pertes des réseaux souterrains d'alimentation en eaux potables ou d'assainissement (eaux usées et eaux pluviales). Le MAR se différencie également de la recharge dite « non-gérée » qui ne tient pas compte de la qualité de la ressource de l'eau rejetée, souvent sans réfléchir aux impacts sur la qualité des eaux souterraines, comme par exemple l'infiltration des eaux usées (municipales ou industrielles) dans la nappe par des fosses septiques, des puisards, des puits d'injection ou par irrigation sans traitement préalable adéquat qui constitue également une menace de pollution (Dillon *et al.*, 2019).

L'historique à l'échelle mondiale, des premiers prototypes de MAR est synthétisé par Zhang *et al.* (2020) en prenant comme exemple des canaux creusés pour faciliter l'infiltration des eaux de surface dans le sol afin d'améliorer la qualité des eaux souterraines, dès 475 ~ 221 av. J.-C. Le MAR s'est développé très rapidement aux 19 et 20^{ème} siècle, notamment en Europe et Etats-Unis pendant la période industrielle pour répondre à des problématiques de pollutions des eaux de surface, fortement altérées par la pollution croissante provenant des nouvelles industries et par l'insuffisance de l'assainissement des eaux usées (Zhang *et al.*, 2020).

A partir des années 60, la mise en œuvre de MAR s'est accélérée au rythme de 5% par an et représente actuellement environ 1% des volumes d'eau souterraine prélevés dans le monde (Dillon *et al.*, 2019). L'étendue totale des projets MAR dans le monde n'est pas connue. Il existe probablement des milliers de projets MAR ; un premier inventaire européen a été entrepris depuis

2017 (Sprenger *et al.*, 2017) puis mondial (Stefan and Ansems, 2018) et contient maintenant plus de 1100 projets accessible en ligne via le portail internet MAR de l'IGRAC¹ (IGRAC, 2022).

Depuis les années 90, le MAR est considéré dans de nombreux pays comme un moyen pertinent pour résoudre les problèmes de pénurie d'eau causés par la variabilité du climat, l'expansion démographique, l'industrialisation et l'intensification de l'agriculture tout en protégeant les écosystèmes et l'environnement. Actuellement, le système MAR est mis en œuvre avec succès dans le monde entier pour répondre à de multiples problématiques locales ou régionales concernant la ressource en eau (Dillon *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2020). En 2015 par exemple, la MAR a atteint un équivalent d'environ 9% au Moyen-Orient, 8% en Océanie et 6%² en Europe de l'utilisation des eaux souterraines (Figure I-1, Dillon *et al.*, 2019). Un certain nombre de pays dont les pays de l'Afrique du Nord, du Moyen-Orient (Ajjur and Baalousha, 2021), le Brésil (Shubo *et al.*, 2020) et le Mexique (Cruz-Ayala and Megdal, 2020), ont reconnu la nécessité du MAR pour la protection de la ressource en eau souterraine (Figure I-1).

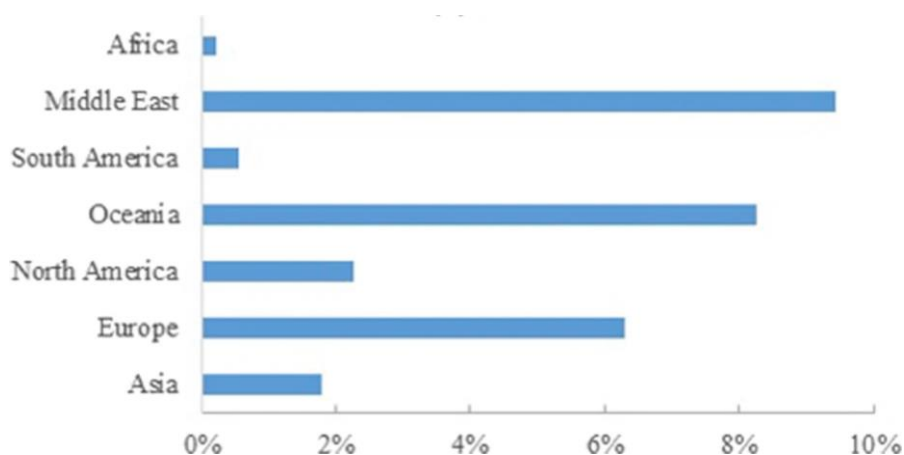


Figure I-1 : Volumes d'eau rechargée par les systèmes MAR déclarés en 2015 par région exprimée en pourcentage par rapport à l'utilisation des eaux souterraines déclarées, extrait de Dillon *et al.* (2019).

¹ Le recensement ne s'appuie pas sur une déclaration systématique organisée nationalement mais sur une déclaration volontaire

² En Europe, les systèmes MAR sont comptabilisés de façon incohérente selon les différents pays (Sprenger *et al.*, 2017)

I.1.2. Enjeux et objectifs du MAR

Selon la situation locale, le MAR peut faire partie des options techniques à mettre en œuvre pour résoudre divers problèmes, tels que la sécurité de l'approvisionnement en eau, la dégradation de la qualité de l'eau, les phénomènes de subsidences, la baisse des nappes phréatiques, l'intrusion d'eau de mer, l'épuisement des cours d'eau et la mise en danger des écosystèmes dépendant des eaux souterraines en déclin. Parmi les objectifs recherchés, l'amélioration de la sécurité de l'approvisionnement en eau en cas de sécheresse ou d'urgences, est un des objectifs clef du MAR (Dillon *et al.*, 2020).

I.1.2.1. Utilisation finale des ressources en eau pérennisées par le MAR

Les principaux usages finaux de l'eau des aquifères rechargés par le MAR sont l'irrigation, l'alimentation en eau potable ou bien encore le fonctionnement des écosystèmes dépendant de l'eau souterraine (Figure I-2). Le MAR est principalement destiné à améliorer la sécurité de l'approvisionnement de l'agriculture en Asie ou Amérique du Sud (Stefan and Ansems, 2018). En Afrique, Amérique Nord ou Europe, il est plus associé à un usage final domestique (dont l'alimentation en eau potable) avec une part plus faible pour l'agriculture, ou même l'industrie.

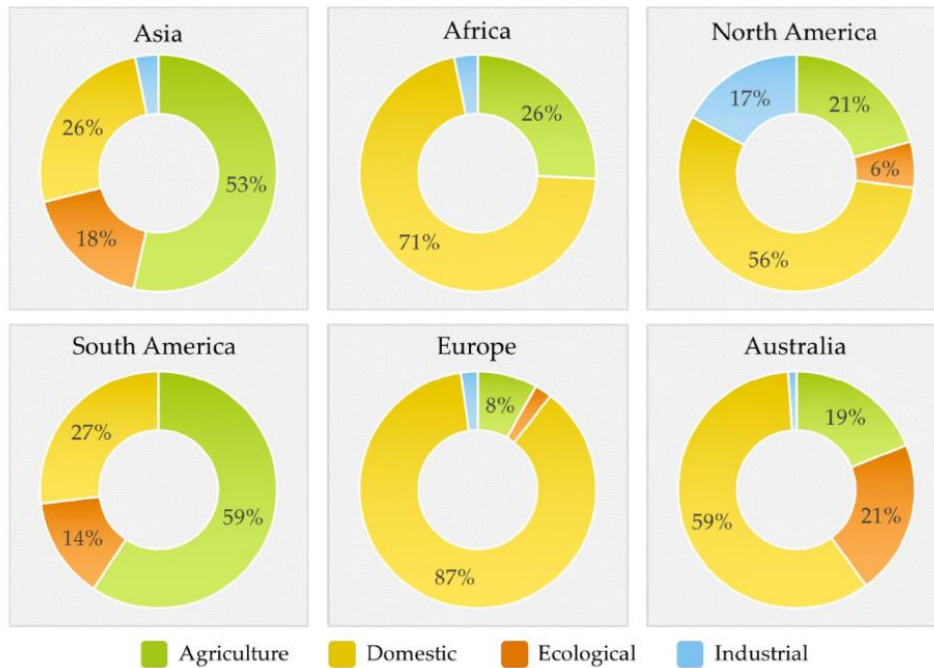


Figure I-2: L'utilisation finale de l'eau des systèmes MAR (Stefan and Ansems, 2018) à partir la base de donnée de l'IGRAC.

I.1.2.2. Amélioration de la sécurité de l'approvisionnement en eau souterraine ; aspects quantitatifs et qualitatifs

De nombreuses expériences ont démontré que parmi les solutions techniques assurant la sécurité de la ressource en eau, le MAR est un mécanisme d'adaptation au changement climatique. Il contribue à garantir la disponibilité à long terme des eaux souterraines, à répondre aux demandes en eaux souterraines annuelles ou interannuelles et ainsi remédier aux déséquilibres saisonniers (Dillon *et al.*, 2020), à maintenir ou reconstituer une ressource en eau souterraine qui s'épuise (Artimo *et al.*, 2020; Casanova *et al.*, 2013; Van Houtte and Verbauwhe, 2012).

Une autre motivation majeure pour la mise en place du MAR est le fait que la qualité de l'eau utilisée pour la recharge s'améliore généralement lors du passage en subsurface d'un côté par une épuration naturelle dans le sol et de l'aquifère et de l'autre par un effet de dilution des contaminants (Dillon *et al.*, 2020). L'action qualitative recherchée dans la mise en application des systèmes

MAR, dans le cadre du SAT par exemple (voir en détail en partie I.1.4., p62), s'appuie sur des processus naturels (filtrage mécanique des particules en suspension, processus de sorption et biodégradation des molécules et éléments en solution) pour purifier l'eau rechargée, comme souvent appliqué avec des eaux usées traitées (*p.ex.* Elkayam *et al.*, 2020; Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). Ces techniques permettent également de limiter les rejets en surface (eaux usées traitées, industrielles, domestiques) et ainsi limiter la contamination des eaux de surface, notamment par des substances émergentes, matières organiques, bactéries...

Quand il s'agit d'améliorer à la fois l'état quantitatif et qualitatif de la ressource, quelques exemples en milieu côtier ont montré l'efficacité du MAR pour limiter la progression du biseau salé par la reconstitution de la masse d'eau souterraine surexploitée (Masciopinto and Carrieri, 2002; Van Houtte and Verbauwhe, 2012) ou le stockage d'une bulle d'eau douce dans un milieu où les eaux souterraines ambiantes sont saumâtres pour une utilisation ultérieure (*p.ex.* Ahmed *et al.*, 2020).

I.1.2.3. Bénéfices écologiques et complémentaires

Les écosystèmes dépendant des eaux souterraines ont été endommagés dans certains endroits en raison de la baisse du niveau des eaux souterraines causée par la combinaison des épisodes de sécheresse et les prélèvements excessifs au cours des dernières décennies. L'amélioration de la qualité et quantité de la ressource en eau par le MAR/SAT permet alors d'apporter de nombreux bénéfices écosystémiques (cf. Introduction Générale).

Les bénéfices écologiques recherchés peuvent être la restauration des zones humides (*p.ex.* Fernández-Escalante *et al.*, 2019), le maintien du débit des cours d'eau (*p.ex.* Kirk *et al.*, 2020)... Les applications du MAR peuvent viser plusieurs de ces objectifs à la fois. Par exemple en Belgique sur le site côtier de Torreele/St-André (Van Houtte and Verbauwhe, 2020), outre

qu'augmenter le niveau de la nappe de 4-5m, et assurer un approvisionnement à long terme de la ressource en eau pour l'alimentation en eau potable et assurer une bonne qualité des eaux, l'augmentation du niveau de l'eau a permis l'émergence de zones herbeuses humides et une amélioration de la biodiversité. A Agon-Coutainville, également situé en milieu côtier, les bénéfices sont également multiples avec la lutte contre la progression du biseau salé et l'augmentation de la quantité d'eau douce pour l'irrigation (golf), et la préservation de l'écosystème côtier (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020) en évitant un rejet direct d'eaux usées traitées municipales dans les eaux de surfaces (mer, cours d'eau).

I.1.2.4. Cadre réglementaire et recommandations sur l'implantation de systèmes MAR

« Le MAR peut être la solution la plus économique, la plus bénigne, la plus résiliente et la plus acceptable socialement mais elle n'est souvent pas mise en œuvre en raison d'un manque de sensibilisation, d'un déficit de connaissances des aquifères, d'une perception immature du risque et de politiques incomplètes en matière de gestion intégrée de l'eau, notamment associée à la gestion de la demande » (Dillon *et al.*, 2020). En effet, il existe encore des lacunes dans les dimensions scientifiques, économiques et de gouvernance du MAR qui doivent être comblées. L'une de ces lacunes est l'absence, dans de nombreux pays, de réglementations claires sur le MAR (Fernández-Escalante *et al.*, 2020), en particulier quand cela concerne l'utilisation des eaux usées traitées (Yuan *et al.*, 2016). La pratique du MAR peut être encadré par la loi définissant des critères - contraintes environnementales et sanitaires (*p.ex.* des standards de qualité, surveillance des eaux souterraines, contraintes de position du site...). Dans certains pays, aucune politique n'encadre ces systèmes ou bien la réglementation en place ne permet pas d'accompagner leur mise en place. Des guides et recommandations ont été progressivement élaboré dans différents pays pour

accompagner la pratique du MAR, visant spécifiquement à prévenir les impacts négatifs, à protéger les usages prévus de l'eau récupérée et les valeurs environnementales de l'aquifère.

I.1.2.4.1. Cadre réglementaire dans le monde

A présent, un faible nombre de pays (*p.ex.* Chili, Portugal, Espagne, Italie, USA, Pays-Bas) a mis en place des politiques de protection de l'environnement et de la santé avec des instructions précises, en terme de qualité de l'eau, permis, gestion du site etc., qui contraignent la gestion ou l'implantation d'un site SAT (Fernández-Escalante *et al.*, 2020).

Au sein de l'Union Européenne, c'est la DCE (Directive 2000/60/CE, 23 octobre) qui autorise aux pays membres des contrôles et l'obligation d'une autorisation préalable à la recharge ou l'augmentation artificielle des masses d'eau souterraines, à condition que la qualité des eaux rechargées par le MAR ne compromette pas la réalisation des objectifs environnementaux fixés pour la masse d'eau souterraine. La DCE relative aux eaux souterraines (Directive 2006/118/CE, 12 décembre) considère les technologies MAR comme une mesure possible pour atteindre les objectifs de "bon état" quantitatif et qualitatif des masses d'eau mais ne spécifie pas les règles opérationnelles et techniques de mise en œuvre des systèmes MAR pour respecter la loi quand elle existe (*p.ex.* standards de qualité, programme de surveillance).

I.1.2.4.2. Cadre réglementaire en France

En France, le MAR peut être implanté à condition que son utilisation ne compromette pas la réalisation des objectifs environnementaux de la DCE. L'évaluation des impacts environnementaux doit être réalisée en application du code de l'environnement au titre des articles R214-1 (Code de l'environnement R214-1, 2021, rubrique 2.3.2.0) à R214-3 (Code de l'environnement R214-3, 2020). L'émission de permis par arrêté préfectoral autorisant la mise en œuvre d'un système MAR nécessite une étude d'impact conformément à l'annexe de l'article

R122-2 (Code de l'environnement R122-2, 2022) sous décision finale du préfet. Un programme de surveillance des eaux souterraines est généralement préconisé lors de l'étude d'impact et de la mise en place du dossier d'autorisation afin de respecter les objectifs environnementaux de la DCE. En France il n'y a pas de préconisations précises sur la surveillance des eaux mises en jeux dans les systèmes MAR pour leur mise en place.

I.1.2.4.3. *Guides et recommandations pour l'implantations de systèmes MAR*

Des guides et recommandations quant à l'implantation des MAR existent néanmoins, c'est le cas en Australie (NRMMC, EPHC, and NHMRC, 2009), aux Etats Unis (USEPA, 2012) ou à l'échelle mondiale par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2003). Les grandes lignes directrices sont fondées sur la gestion des risques en accord avec les principes de l'Organisation Mondiale de la Santé. Elles se rapportent à différents aspects de la planification, du développement et l'exploitation des systèmes MAR ainsi que des préconisations (et donc des règles obligatoires) en matière de surveillance et de gestion. En complément, les recommandations peuvent aborder des aspects socioculturels, environnementaux, économiques et politiques du MAR.

En France, en 2016, un avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement, (ANSES, 2016) présente le MAR comme une des solutions qui pourrait être utilisée pour lutter contre la diminution des ressources en eau souterraine et souligne un besoin d'améliorer les connaissances générales des sites français pour assurer un maintien de la qualité des eaux souterraines et approfondir la connaissance des risques associés. Les recommandations techniques proposées sont notamment la caractérisation de l'état initial de la nappe, des eaux brutes, une fréquence de suivi des eaux souterraines, les paramètres suivi en continu, sur la base du programme de surveillance de l'état des eaux souterraines (Arrêté du 25 janvier 2010, 2010).

Dans l'ensemble, les lois, réglementations, recommandations qui se réfèrent explicitement au MAR sont encore rares même dans les pays industrialisés. Dans certains cas, les opérateurs de systèmes MAR, peuvent apporter un soutien en matière d'élaboration de normes de qualité pour leurs applications dans les projets MAR d'un pays (*p.ex.* site de Shafdan, Israël). Dans les pays en développement ce sont surtout les recommandations de l'OMS qui sont appliquées (Fernández-Escalante *et al.*, 2020). La gestion avec prise en compte du risque sur la qualité des eaux est essentielle pour l'avenir de MAR (Imig *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2022) afin d'utiliser pleinement le potentiel du MAR pour fournir un traitement naturel et faciliter la réutilisation des eaux usées traitées, tout en assurant la protection de la santé publique et de l'environnement. Les expériences acquises par les opérateurs sur leurs sites opérationnels, les études scientifiques, les groupements scientifiques (leurs publications, rapports ; *p.ex.* IAH MAR, 2022), les recommandations et réglementations existantes sont une base pour des recommandations et réglementations futures sur le plan national ou international.

I.1.3. Différents systèmes de MAR

Un des défis du MAR est d'assurer un fonctionnement pérenne vis-à-vis des usages dédiés ou des obligations de la qualité de l'eau. Pour atteindre les critères de qualité selon l'usage final de l'eau, différents aspects se combinent selon une matrice (Figure I-3) comprenant (1) les différentes sources d'eaux utilisées selon leur quantité et qualité, (2) les prétraitements possibles, (3) les techniques MAR proprement dites, (4) les post-traitements et (5) les usages des eaux issues du système MAR. Du fait de l'éventail de possibilités, une association optimale entre les sources d'eau, les procédés de techniques de traitement et les système MAR est recherchée (Blanc *et al.*, 2016; Pettenati *et al.*, 2019).

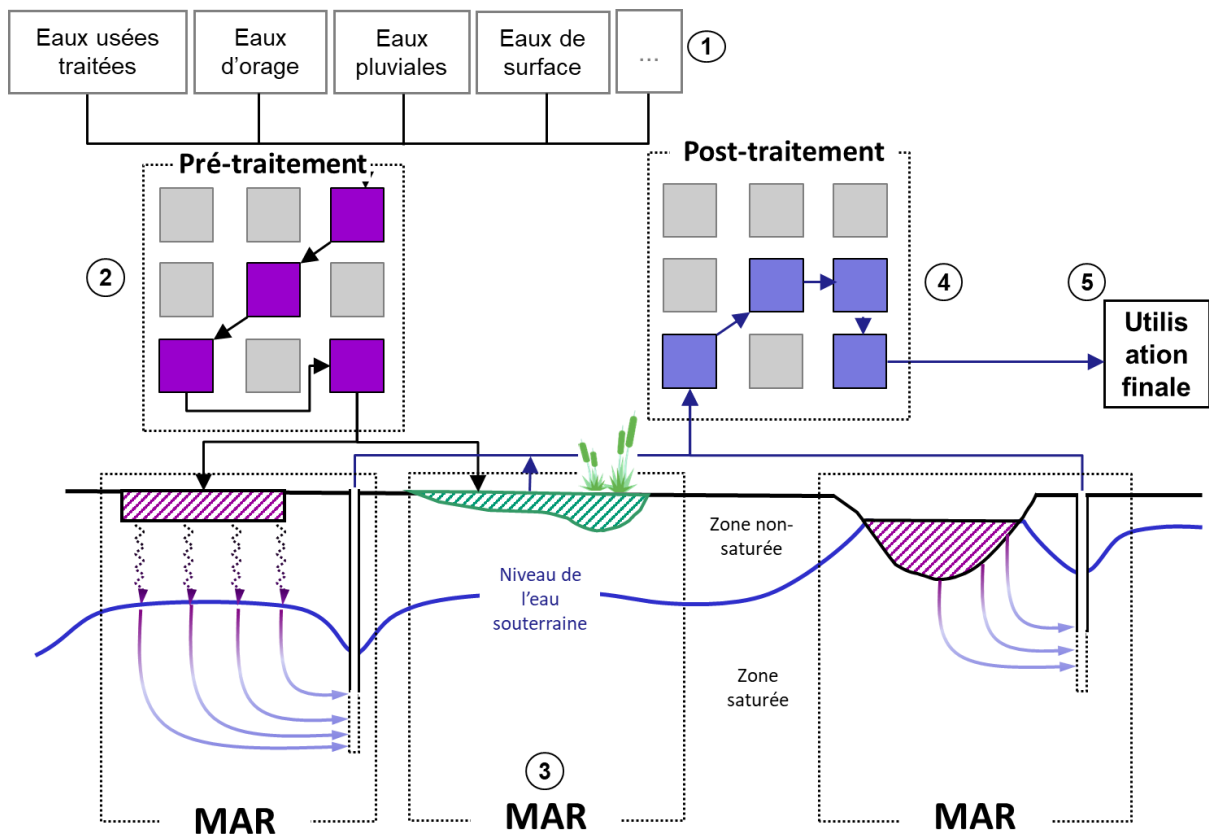


Figure I-3 ; Schéma général de la matrice des croisements possibles des (1) eaux utilisées en entrée du MAR, (2), prétraitements utilisés, (3), systèmes MAR (4), post-traitements, (5) l'utilisation finale. pour répondre aux besoins et garantir un fonctionnement long terme, repris d'après Pettenati *et al.* (2019).

I.1.3.1. Les sources d’eaux utilisées dans le MAR

Tous les types d'eau douce peuvent être employés dans le cadre du MAR, notamment (1) les sources d'eaux naturelles, *p.ex.* lacs, rivières et (2) les eaux usées traitées (*p.ex.* eaux usées traitées domestiques, industrielles) (3) les eaux dessalées, (4) eaux pluviales urbaines ou rurales (Figure I-4). Dans le monde, les eaux de rivières sont les plus utilisées, suivies des eaux pluviales ; néanmoins les études scientifiques portent principalement sur les eaux usées traitées (« reclaimed water ») ; entre 2013 et 2015 plus de 50% des papiers scientifiques concernent le MAR à partir d’eau usées traitées (Ousrhire and Ghafiri, 2022, Figure I-4) .

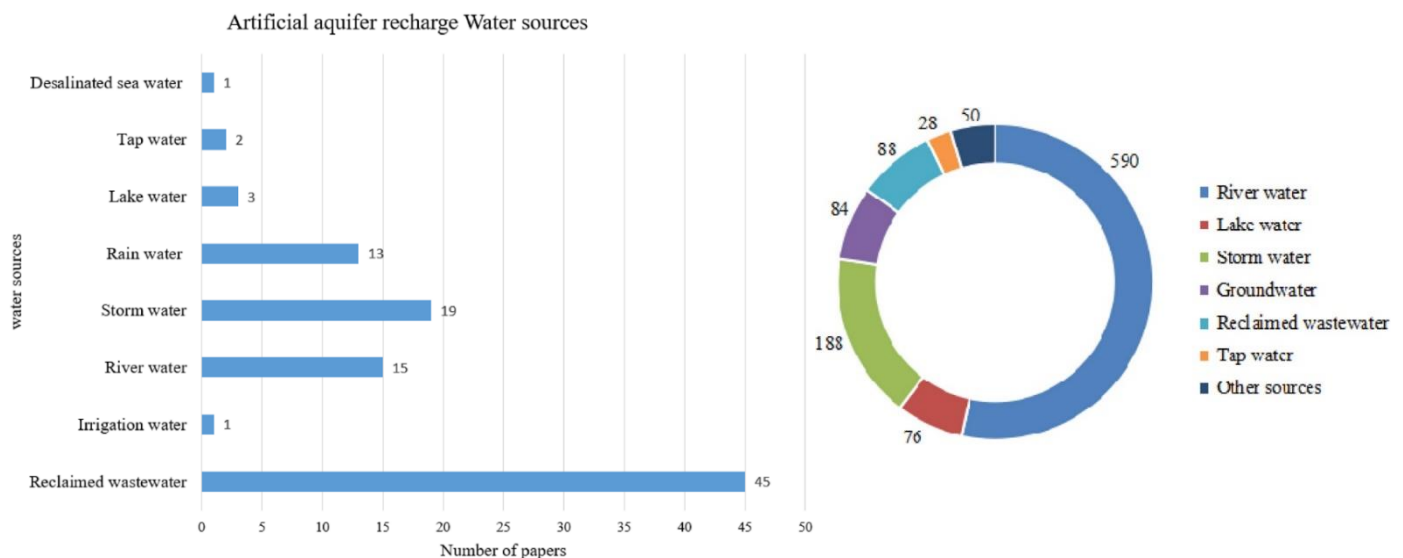


Figure I-4 : Différentes sources d'eau utilisées dans le cadre de systèmes MAR et le nombre de publications portant sur ces sources d’eau en contexte MAR de 2013 à 2015 d'après (Ousrhire and Ghafiri, 2022) et à droite, les sources d’eau utilisées dans les sites MAR d’après (Zhang et al., 2020).

I.1.3.2. Les pré-traitements et post-traitements

Les techniques de pré-traitement ou post-traitement peuvent faire appel à la haute technologie tels que l’osmose inverse, l’ultrafiltration ou le charbon actif autant qu’aux solutions fondées sur la nature tels que s’exerçant via des bassins d’infiltration, des roselières, ce qui offre une très large variété de procédés plus ou moins contrôlés. Le Tableau I-1 présente quelques sites MAR, pour montrer la diversité de pré-traitements, post-traitements, associés aux usages finaux divers sur des

sites en France et dans le monde. A titre d'exemple, site de St-André en Belgique (Van Houtte and Verbauwheide, 2012) utilise de l'eau usée domestique traitée ayant subi un traitement très poussé par ultrafiltration et osmose inverse à la suite d'un traitement par boues activées, qui est ensuite infiltré dans l'aquifère dunaire via des bassins en vue d'une réutilisation pour l'alimentation en eau potable après un post-traitement approprié. Le site de Shafdan en Israël (Kloppmann *et al.*, 2012) par exemple recharge les eaux usées domestiques traitées uniquement par boue activée afin de bénéficier des processus épurateurs SAT pour un usage final d'irrigation.

Tableau I-1 ; Diversité des prétraitements, post traitements, et des utilisations finales de l'eau de quelques sites MAR publiés en France et dans le monde.

Site	Houlle - Moulle (France)	Croissy sur-Seine (France)	Turku Region (Finland)	Shafdan (Israel)	Torreele/St-André (Belgium)	Alice spring (Australie)	Atlantis (South Africa)	Agon-Coutainville (France)
Eau rechargée	Eau naturelle	Eau naturelle	Eau naturelle	Eaux usées traitées	Eaux usées traitées	Eaux usées traitées	Eaux usées traitées	Eaux usées traitées
Référence	(Casanova <i>et al.</i> , 2013)	(Casanova <i>et al.</i> , 2013)	(Artimo <i>et al.</i> , 2020)	(Kloppmann <i>et al.</i> , 2012)	(Van Houtte and Verbauwhe, 2020)	(Miotlinski <i>et al.</i> , 2010)	(Department of Water Affairs (South Africa), 2010)	(Picot-Colbeaux <i>et al.</i> , 2020)
Volumes rechargés moyens (Mm³/an)	1.5-7.2	25-30	228	128	3	180	6	0.73
Pré-Traitement	i. Clarification ii. Décantation iii. Filtration charbon actif	i. Filtration physique ii. Charbon actif iii. Décantation iv. Floculation, filtration sable	i. Flottation ii. Filtres de sables	-	i. Ultrafiltration ii. Osmose inverse	-	-	Eaux usées traitées industrielles, domestiques
Post-Traitement	-	-	Traitement UV et chloration	Chloration	Etapas d'aérations, filtrations par sables, traitement UV et chloration	-	Adoucissent de l'eau (échanges d'ions, chloration)	-
Objectifs et utilisation finale	AEP	AEP	AEP	Irrigation	AEP	Irrigation	AEP	Irrigation

I.1.3.3. Les techniques de MAR

Il existe plusieurs systèmes d'infiltration/injection/récupération de MAR suivant les objectifs et besoins (Figure I-1). Dans cette partie, les différentes techniques de MAR, c'est-à-dire les systèmes de recharge et de récupération des eaux souterraines, sont détaillés. Une première synthèse des techniques a été réalisée par Dillon (2005). Stefan et Ansems (2018) et Zhang *et al.* (2020) séparent ces techniques en cinq catégories 1) infiltration de l'eau en surface (en anglais *spreading methods*) 2) modifications du parcours de l'eau (en anglais *in-channel modification*) 3) recharge par puits, conduits, forages 4) filtrations par berges (en anglais *Bank filtration/induced bank filtration*) 5) récupérations des eaux de pluies.

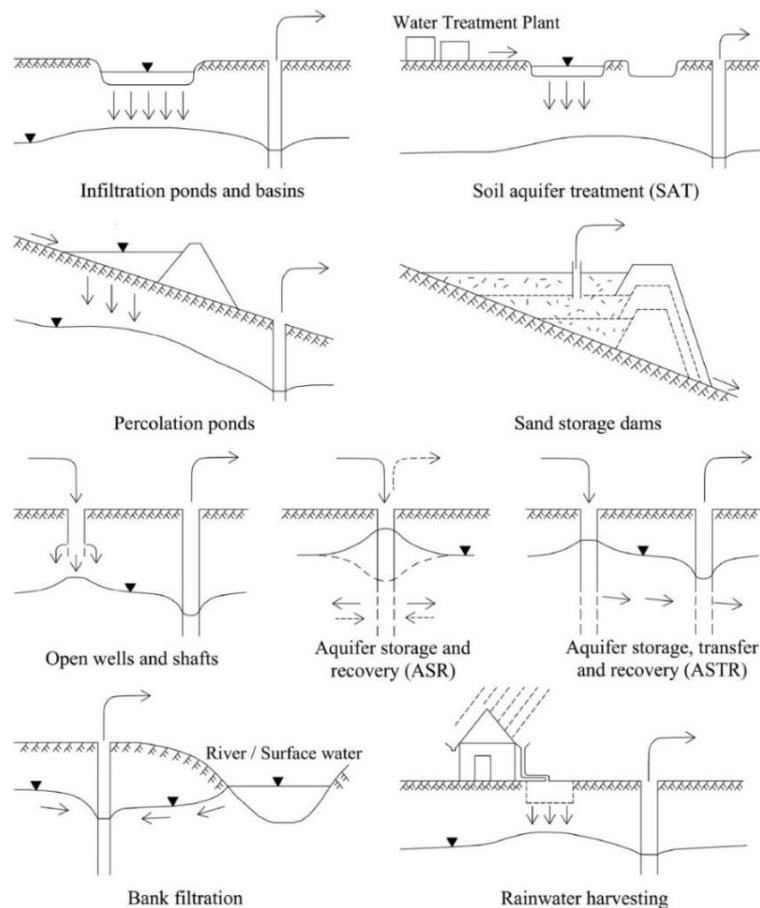


Figure 1 : Coupes schématiques de différentes techniques de MAR/SAT d'après Zhang *et al.* (2020), repris de Dillon (2005).

I.1.3.3.1. Inventaire des techniques existantes

1) Infiltration de l'eau en surface

Ces méthodes incluent les bassins d'infiltrations, le SAT (décrit dans la suite du document, I.1.4, p. 62), l'inondation contrôlée, l'irrigation excessive, etc... La technique la plus populaire est la recharge par bassins d'infiltration soit creusés dans le sol, soit en terrain ouvert pour stocker l'eau à recharger (*p.ex.* eaux naturelles, eaux pluviales) dans le but d'infiltrer cette eau dans l'aquifère (Artimo *et al.*, 2020; Casanova *et al.*, 2013). Cette technique est très populaire du fait de sa facilité d'implantation dans des aquifères qui le permettent (aquifères libres, fortement perméables...). Le SAT, également populaire, fait partie de ces techniques car l'eau (souvent de l'eau usée traitée) est répartie en surface par intermittence dans les bassins d'infiltration afin de profiter de l'effet épurateur du sol et de l'aquifère (Sharma and Kennedy, 2017).

2) Modifications du parcours de l'eau

Les techniques de modifications du parcours de l'eau font appel à un ensemble de structures qui permettent d'intercepter le ruissellement de l'eau afin de faciliter la recharge de la nappe ou de retarder le ruissellement vers l'exutoire du bassin versant. Ces techniques regroupent entre autres, des digues en surface, construites au travers de cours d'eaux éphémères par exemple, afin de favoriser une retenue d'eau et la recharge de la nappe (*p.ex.* Dashora *et al.*, 2020).

3) Recharge par puits, conduits, forages

Les techniques de recharge par puits ouverts et par conduits permettent de recharger de l'eau vers des nappes peu profondes là où les méthodes d'infiltration de l'eau en surface ne seraient pas efficaces ou possibles (*p.ex.* faible perméabilité en surface). Les techniques de recharge par forage sont amplement appliquées dans des régions où les aquifères profonds sont fréquents. La plupart

des exemples de systèmes de recharge par forage sont implantés dans des aquifères captifs et semi-captifs, souvent saumâtres, dans lesquels l'eau stockée génère une bulle d'eau douce exploitable par la suite (Pyne, 1995). Deux techniques sont principalement utilisées 1) le stockage et l'exploitation différée dans le temps (ASR, *aquifer storage and recovery*) en puit unique 2) le stockage et l'exploitation différée dans le temps et l'espace (ASTR, *aquifer storage, transfer and recovery*) ; dans ce cas, les points d'injection et de pompage sont différents et distants, permettant en complément une amélioration de la qualité de l'eau injectée par le passage dans l'aquifère.

4) Filtration par berges

La filtration par berges implique le pompage de l'eau d'un aquifère qui est hydrauliquement relié à l'eau de surface (rivières, lac), pour induire la recharge du réservoir d'eau souterraine. Ces techniques favorisent le transfert de l'eau entre une rivière, un lac et l'aquifère alluvial (berge), et permettent d'améliorer la qualité de l'eau prélevée par rapport au prélèvement direct en rivière, grâce au pouvoir épurateur de l'aquifère.

5) Récupération des eaux de pluies

La récupération des eaux de pluies implique de « récupérer l'eau où elle tombe ». Dans ces techniques, les eaux de pluies s'écoulant sur les toits, surfaces en milieu urbain sont acheminées vers un puit ou un réservoir rempli de sable ou de gravier, et on les laisse percoler jusqu'à la nappe phréatique où elles sont ultérieurement recueillies par pompage dans un puits. Des techniques de tranchées peuvent également être appliquées pour privilégier l'infiltration des eaux de pluie dans la nappe phréatique. Ces techniques sont efficaces pour augmenter l'infiltration naturelle de l'eau de pluie vers les aquifères dans les zones imperméabilisées.

I.1.3.3.2. Principales techniques MAR appliquées

a) Dans le monde

A partir de 783 sites recensés en 2022 dans la base de données IGRAC (Figure I-5), les plus méthodes les plus courantes sont les recharges par puits, conduits et forages (31.3%), l'infiltration de l'eau en surface (29.3%) et les modifications du parcours de l'eau (19.7%). Les techniques les plus utilisées sont l'ASR/ASTR (24.8%) les techniques d'infiltration par bassins d'infiltration (23.7%) et la filtration par berges (14.7%) (Figure I-5). Cette répartition des pratiques n'est pas homogène dans tous les pays du monde. Par exemple, la technique ASR/ASTR est beaucoup plus pratiquée en Amérique du Nord avec 140 sites par rapport aux autres continents : 58 sites en Océanie, 40 en Asie, 40 en Europe, 1 en Afrique, 1 en Amérique du Sud (IGRAC, 2022).

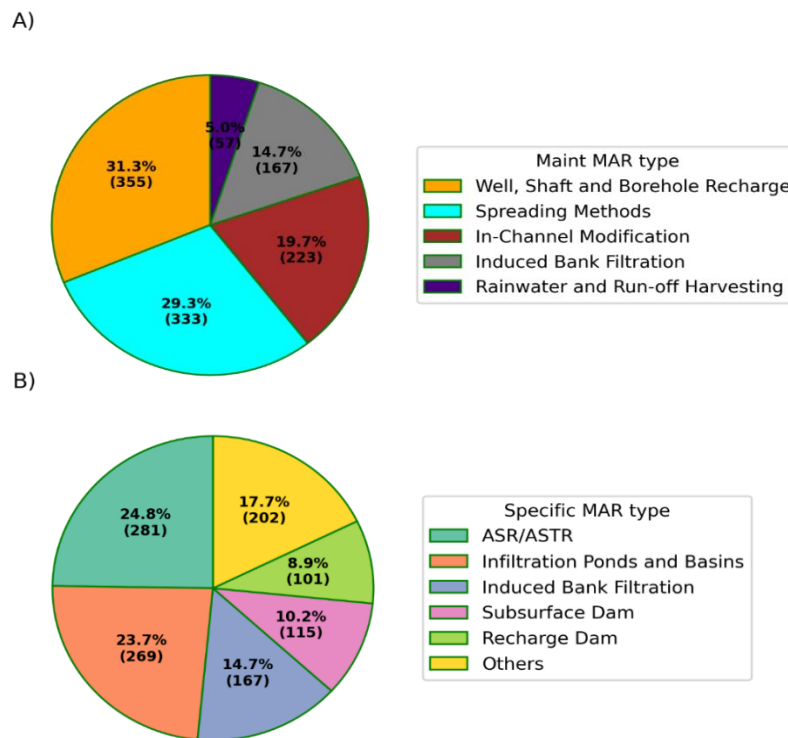


Figure I-5 : A) Proportions des principaux types de MAR dans le monde et B) principales techniques utilisées, recensées dans la base de données (1139 sites dans le monde) de l'IGRAC (IGRAC, 2022).

b) Principales techniques en Europe et en France

En Europe, depuis le 19^e siècle, le MAR a joué un rôle important dans le développement de l'approvisionnement en eau et a pour principal but jusqu'à maintenant de soutenir la production d'eau potable (Sprenger *et al.*, 2017). L'eau de rivière et l'eau de lac sont les types d'eau les plus fréquemment utilisés pour le MAR destiné à l'approvisionnement en eau potable domestique (Figure I-6), en faisant appel principalement à des techniques de filtration par berges ou des méthodes d'infiltration de l'eau en surface (bassins d'infiltrations).

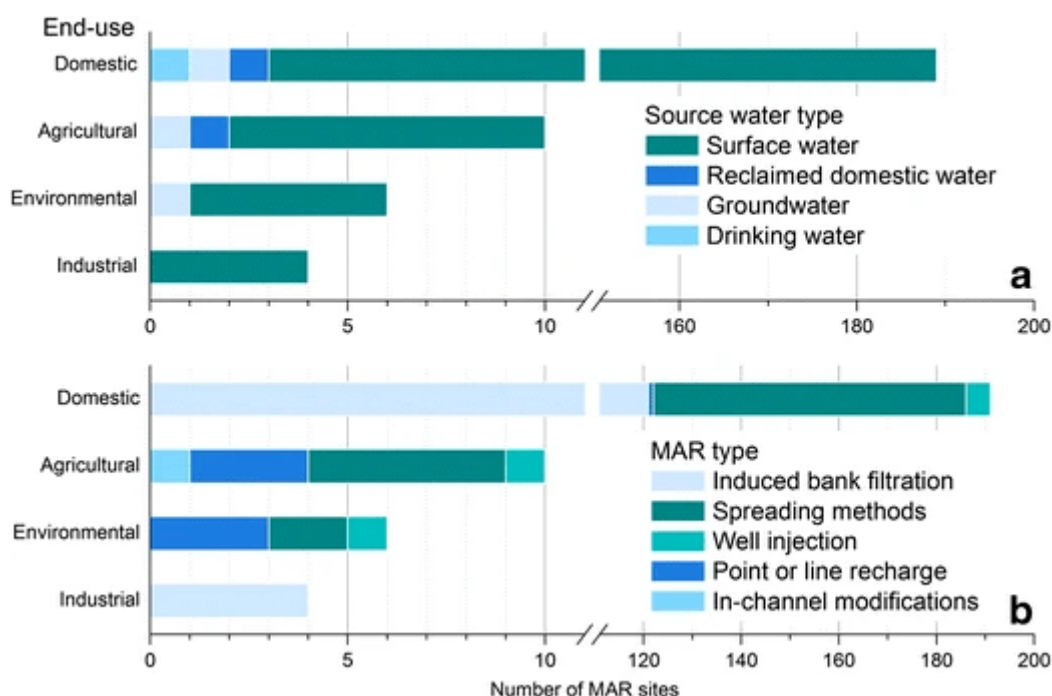


Figure I-6 : Utilisation du MAR et types d'eau utilisées pour le MAR d'après (Sprenger *et al.*, 2017), issu des données de l'IGRAC.

Les eaux usées traitées ne sont sollicitées que très faiblement pour le MAR en Europe où un total de 6 sites MAR de ce type est recensé (IGRAC, 2022). Parmi eux, deux sites MAR utilisent ce type d'eau à des fins environnementales en Espagne sur le site de Blanes en Catalogne (Ayuso-Gabella *et al.*, 2011) et en France sur le site d'Agon-Coutainville en Normandie (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020), deux autres sites ont pour usage final l'alimentation en eau potable sur le site de

Torrele/St-Andre en Belgique (Van Houtte and Verbauwhe, 2012) et en Grèce sur un site pilote à Giannitsa (Ferreira *et al.*, 2007). Néanmoins, on peut noter que les eaux usées traitées sont également utilisées de manière indirecte et de manière non maîtrisée dans certains systèmes de filtration sur berge, notamment en Europe, où les eaux usées traitées sont déversées dans les rivières puis puisées en aval dans les puits situés le long des berges pour l'alimentation en eau potable.

Le MAR en France est déjà mis en place et opérationnel depuis longtemps. A partir d'un inventaire exhaustif sur les sites de MAR en France (Casanova *et al.*, 2013; Wuilleumier and Seguin, 2008), sur 75 sites répertoriés, 72% ont une utilisation finale en AEP. On y retient des sites principaux de Croissy-sur-Seine et de Houille-Moulle (Tableau I-1). Beaucoup de champs captants, qui fonctionnent sur ce principe à proximité des cours d'eau, ne sont pas forcément considérés comme des systèmes de filtrations par berge et donc non comptabilisés.

De nombreux projets de MAR en France sont en cours ou en perspectives. Parmi ces projets, en Haute-Garonne une expérimentation « grandeur nature » pour réalimenter l'aquifère de la Garonne et diminuer le déficit du bassin durant la période estivale est entrepris dans le cadre du projet R'Garonne (Réseau31, 2021). Dans le sud-ouest également, un projet européen INTERREG (« Aquifer »), vise à améliorer les connaissances des aquifères pour accompagner la gestion de l'eau. Des solutions expérimentales dans la gestion des eaux souterraines avec une évaluation de la possibilité de recharger les aquifères par de l'eau usées ou eau de surfaces (Laperche, 2021).

I.1.4. Le Soil Aquifer Treatment (SAT)

Le traitement par le sol et l'aquifère (SAT) dans le cadre de la recharge maîtrisée des aquifères (MAR/SAT) offre un potentiel de réutilisation ou de recyclage des eaux usées traitées, souvent appelées eaux recyclées (en anglais *reclaimed water*). Le SAT permet d'améliorer la qualité de

l'eau rechargée (eaux pluviales, effluents de stations d'épuration) lors du passage dans le sol et l'aquifère (Sharma and Kennedy, 2017). En combinaison avec d'autres technologies disponibles de traitement de l'eau et des eaux usées (Figure I-7), le SAT peut produire un effluent de qualité acceptable pour une réutilisation non potable ou combiné avec pré- et post-traitement ou bien directement potable (Van Houtte and Verbauwhe, 2012). Le SAT est un moyen intéressant d'augmenter le volume des nappes et de remédier ainsi à l'épuisement des sources d'eau potable (Van Houtte and Verbauwhe, 2020) ou pour l'irrigation (Elkayam *et al.*, 2020).

Les eaux utilisées pour le SAT sont des eaux usées issues soit de traitement primaire, secondaire ou tertiaire. En France, le processus de boues activées (traitement secondaire) est le plus utilisé. Les eaux usées qui ont subi un traitement secondaire sont appelées eaux usées traitées secondaires (*Secondary Treated Wastewater, STWW*). Le traitement secondaire est un traitement biologique ou physico-chimique dont l'objectif est d'éliminer les matières organiques biodégradables (en solution ou en suspension) présentes dans les eaux usées. Le volumes des eaux usées collectées en France sont estimés à 4 km³/an dont 3.6 km³/an sont rejetés après traitement secondaire (AQUASTAT, 2022).

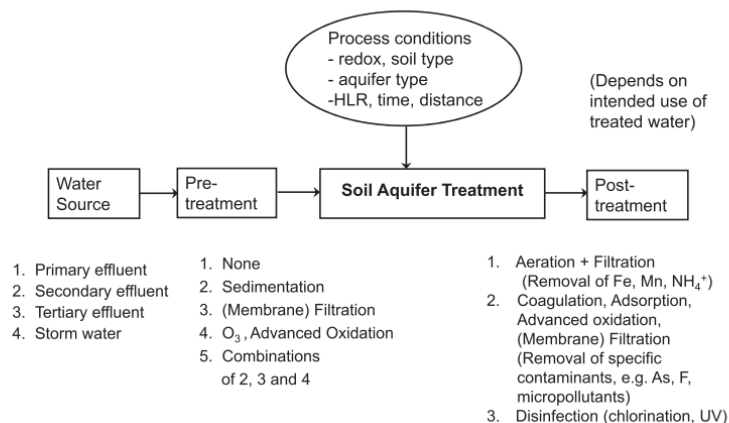


Figure I-7 : Les types d'eaux utilisées, pré-traitements et post traitements possibles utilisées, en fonction des besoins du SAT d'après (Sharma and Kennedy, 2017)

I.1.4.1. Fonctionnement général d'un SAT

Les eaux usées traitées sont infiltrées par bassins d'infiltration. Les bassins d'infiltration du SAT sont généralement inondés par intermittence afin d'alterner des périodes d'aération avec des périodes où le sol est saturé en eau, pour maintenir des bons taux d'infiltration (éviter le colmatage) et garantir une oxygénation régulière du sol et ainsi renouveler la capacité de traitement biologique et chimique du système (Sharma and Kennedy, 2017). L'infiltration se fait dans un aquifère libre et transmissif, permettant aux eaux recyclées d'être infiltrées puis stockées dans l'aquifère jusqu'à réutilisation. Différents mécanismes, à savoir la filtration, la biodégradation, la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange d'ions et la dilution contribuent à l'atténuation des contaminants (*p.ex.* matière organique, TrOCs, éléments traces) lors du passage dans le sol et l'aquifère (Appelo and Postma, 2005).

I.1.4.2. Diversité des systèmes SAT dans le monde

Une sélection non exhaustive de plusieurs sites systèmes SAT dans le monde et leurs principales caractéristiques est fournie dans le Tableau I-2 ; d'autres ressources sont accessibles dans l'IGRAC (IGRAC, 2022). Du fait de la nécessité d'avoir un aquifère transmissif, la plupart des SAT sont situés dans des aquifères sableux, situés en milieu côtier ou alluvionnaire. De nombreux SAT ont été installés dans des régions arides, où les précipitations annuelles sont faibles comme au Moyen Orient *p.ex.* Israël (Kloppmann *et al.*, 2009). En Europe, et d'autres régions tempérées les implantations de SAT sont encore rares mais on peut citer les sites d'Agon-Coutainville (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020) ou Torreele/St-André en Belgique (Van Houtte and Verbauwheide, 2012).

L'implantation des systèmes MAR dans le monde a un potentiel considérable pour renforcer la résilience climatique et présente les autres avantages sociaux, économiques et environnementaux (Zheng *et al.*, 2022), notamment quand ils font appel à l'utilisation des eaux usées traitées. En effet

l'avantage principal des eaux usées traitées sont les volumes disponibles considérables et assez stables dans le temps avec une qualité contrôlée. Néanmoins, les risques liés aux polluants émergents et aux composés organique traces (TrOCs) ne sont pas encore suffisamment compris pour assurer l'intégrité de la ressource, rechargée via des SAT par des eaux usées traitées.

Tableau I-2 : Sélection de sites SAT à l'échelle mondiale et leur principales caractéristiques.

SAT STUDY CASE	SHAFDAN, (ISRAEL)	ST-ANDRE (BELGIUM)	ALICE SPRING (AUSTRALIE)	ATLANTIS (SOUTH AFRICA)	AGON-COUTAINVILLE (FRANCE)	EXPERIMENTAL INFILTRATION BASSIN THESSALONIKI (GREECE)	MONTEBELLO FOREBAY (USA)
REFERENCES	(Arye <i>et al.</i> , 2011 ; Kloppmann <i>et al.</i> , 2009)	(Van Houtte and Verbauwheide, 2012)	(Miotlinski <i>et al.</i> , 2010)	(Department of Water Affairs (South Africa), 2010)	(Picot-Colbeaux <i>et al.</i> , 2020)	(Nham <i>et al.</i> , 2015)	(Laws <i>et al.</i> , 2011)
AQUIFERE	Horizons sableux et argileux	Sables fin-moyens côtiers, couches fines argileuses	Sables et graviers/couches argileuses	Sables	Dunes côtières	Dépôts sableux alluviaux	Aquifère sableux côtier
CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE	2 couches : 5·10 ⁻⁵ m.s ⁻¹ (sables) 9·10 ⁻⁶ m.s ⁻¹ (argiles)	1·10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	4.6 à 6·10 ⁻⁵ m.s ⁻¹		2.0·10 ⁻³ m.s ⁻¹	7·10 ⁻⁴ m.s ⁻¹ à 3·10 ⁻³ m.s ⁻¹	Conductivité verticale = 2.8·10 ⁻⁶ à 3.7·10 ⁻⁴ m.s ⁻¹ Conductivité horizontale = 9·10 ⁻⁵ à 1·10 ⁻⁴ m.s ⁻¹
EPAISSEUR DE L'AQUIFERE	200 - 0 m	30m	50m	60-25m	8-10m	30-120m	9.5m
ZNS	20 à 30 m	Pas de zone non saturée dans les bassins d'infiltrations	17-19m	Dépasse 35 m	0-1.5	2 et 2.5 m	2.4 m (varie)

I.2. LES MOLECULES ORGANIQUES TRACES (TROCS) DANS LES EAUX USEES ET LEUR COMPORTEMENT DANS LES SYSTEMES SAT

Les molécules organiques traces (*Trace Organic Compounds*, TrOCs) comprennent des molécules organiques telles que des produits pharmaceutiques (dont des hormones), des pesticides et des produits industriels... (cf. Introduction Générale). Dans cette partie nous allons montrer que les systèmes SAT permettent d'apporter un traitement complémentaire des TrOCs après les traitements classiques des eaux usées pour ensuite identifier les processus et facteurs clefs qui permettent ce traitement.

I.2.1. Les molécules organiques traces (TrOCs) dans les eaux usées traitées

Un nombre considérable d'études reportent la présence de nombreux TrOCs dans les eaux usées et eaux usées traitées. En Europe, Ternes (1998) est l'un des premier auteurs à montrer la présence de nombreux résidus pharmaceutiques (un total de 25) dans les effluents de stations d'épurations municipales. En effet, de nombreux contaminants ne sont pas totalement éliminés par des processus conventionnels de traitement des eaux usées (boues activées) (Petrie *et al.*, 2015; Tran *et al.*, 2018) ou même par des procédés plus poussés (bioréacteurs à membranes) (Tran *et al.*, 2018). L'efficacité du traitement des eaux usées peut même être négative pour certains composés ou métabolites qui peuvent alors être mesurés en plus fortes concentrations ou en concentrations équivalentes dans les eaux usées traitées *p.ex.* carbamazépine (Golovko *et al.*, 2021). L'occurrence des TrOCs dans les effluents des stations de traitements est variable (1) dans le temps (Li *et al.*, 2018; Thiebault *et al.*, 2019) selon l'efficacité du traitement (*p.ex.* effet de la température sur l'efficacité du traitement) ou selon des évènements sociaux (*p.ex.* vacances, weekend, (Thiebault *et al.*, 2019) et (2) dans l'espace selon les régions, pays, continents (Tran *et al.*, 2018).

Les eaux usées et eaux usées traitées sont clairement une source majeure des TrOCs dans l'environnement au niveau mondial (Lapworth *et al.*, 2012). Les effluents des stations d'épuration ont un impact marqué sur les milieux récepteurs notamment par leurs teneurs en TrOCs : certaines de ces molécules sont même utilisées comme traceurs de la présence d'eaux usées dans l'environnement (*p.ex.* Cary *et al.*, 2013; Golovko *et al.*, 2021). La présence des TrOCs dans les effluents de station d'épuration interroge sur leur devenir lors des rejets dans le milieu naturel que ce soit dans les eaux de surface (Petrie *et al.*, 2015; Ternes, 1998) ou dans les eaux souterraines (Lapworth *et al.*, 2012).

I.2.2. Le SAT comme traitement complémentaires des TrOCs

Il a été montré que le SAT a la capacité d'éliminer et/ou de diminuer la concentration de nombreux TrOCs présents dans les eaux usées (Amy and Drewes, 2007; Cabeza *et al.*, 2012; Drewes *et al.*, 2003; Laws *et al.*, 2011; Muntau *et al.*, 2017; Sharma and Kennedy, 2017). Ces études à l'échelle de sites SAT montrent que d'une manière générale le taux d'abattement des TrOCs dépend du temps de résidence de l'eau dans le sous-sol, c'est-à-dire un SAT est plus efficace lorsque le temps de trajet est élevé entre le rejet dans le bassin d'infiltration et le point de mesure en aval de l'écoulement. Néanmoins, quelques composés qualifiés de persistants ne sont pas ou peu abattus même lorsque le temps de résidence est élevé.

Même si le SAT permet d'apporter un traitement complémentaire, l'utilisation d'eaux usées pour la recharge peut être une source de contamination directe des eaux souterraines (Lapworth *et al.*, 2012). Les nombreux TrOCs présents dans les eaux usées traitées ne sont pas toujours tous identifiés et quantifiés. La compréhension du devenir des TrOCs dans le sol et l'aquifère est donc une question importante dans le cadre du SAT, notamment pour (1) l'évaluation des risques sur l'état qualitatif des nappes que ces pratiques peuvent présenter et (2) pour l'optimisation des

conditions opérationnelles d'un site SAT afin d'assurer une réduction efficace des TrOCs au point de prélèvement ou d'usage en-dessous des seuils fixés en fonction de l'usage, si ces seuils existent.

I.2.3. Transfert des TrOCs dans le SAT

Lors du passage des eaux usées traitées dans le sol et l'aquifère, les baisses de concentrations des TrOCs dans la nappe sont principalement liées (1) aux processus réactifs qui interviennent lors du parcours de l'eau dans la zone non-saturée et saturée (2) à la dilution de l'eau infiltrée par la nappe ambiante. Si la dilution réduit la concentration des contaminants chimiques individuels dans l'aquifère, les mécanismes d'atténuation les plus importants pour les TrOCs dans les systèmes SAT sont la biotransformation et la sorption (Amy and Drewes, 2007; Maeng *et al.*, 2011; Sharma and Kennedy, 2017).

La biotransformation (ou biodégradation) implique les micro-organismes (tels que des bactéries et/ou des champignons) qui assimilent, via des enzymes, des molécules carbonées comme les TrOCs pour le maintien de la biomasse, ce qui conduit à une transformation de la molécule en métabolite (produit de transformation). La sorption quant à elle implique des interactions physiques qui fixent ou ralentissent les composés dans les matériaux de la matrice du sol (minéraux, matière organique du sol, matière organique dissoute...), qui influencent finalement la mobilité des TrOCs dans les sols et l'aquifère.

L'élucidation des facteurs clefs permettant la dégradation et sorption des TrOCs en contexte SAT a suscité ces dernières années de vifs intérêts. Cet intérêt n'est pas uniquement lié au SAT mais aux techniques MAR en général. En effet, du fait de l'omniprésence des TrOCs dans les eaux de surface (cf. Introduction Générale) avec comme source principale les eaux usées ou eaux usées traitées, d'autres techniques MAR, notamment la filtration par berge (*p.ex.* Henzler *et al.*, 2014;

Sanz-Prat *et al.*, 2020) s'intéressent également à la diminution complémentaire des TrOCs que peut apporter le passage par l'aquifère.

I.2.3.1. Etudes de quantification de la réactivité des TrOCs

Afin d'étudier le devenir des TrOCs dans des systèmes MAR/SAT ou dans des systèmes reproduisant les conditions SAT à l'échelle d'un laboratoire, la quantification de la réactivité est un premier pas. A l'échelle du laboratoire, de nombreuses études existent, soit des expérimentations dans des systèmes dynamiques (colonnes) ou statiques (batch). Ces études permettent de se placer dans des conditions spécifiques pour ensuite identifier des facteurs clefs (notamment le rôle de la matrice solide, de la biomasse) de la dégradation et la sorption des TrOCs.

Pour quantifier la biodégradation des TrOCs lors du passage dans le sol et l'aquifère, les coefficients de dégradation de premier ordre (μ) et les coefficients de distributions linéaires (K_d) sont les plus utilisées car même s'ils apportent une description simplifiée des processus de biodégradation et de sorption, ils permettent une première quantification du devenir des TrOCs (Henzler *et al.*, 2014).

I.2.3.1.1. Quantification de la biodégradation

Dans une équation de cinétique de dégradation du premier ordre, la vitesse de réaction est fonction de la concentration C [$M L^{-3}$] du composé :

$$\frac{dC}{dt} = -\mu C \quad (1)$$

Avec μ le coefficient de dégradation du premier ordre [T^{-1}] et t le temps [T]. Le temps de demi-vie, défini comme celui au bout duquel la moitié de la concentration de départ a disparu :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\mu} \quad (2)$$

Ce modèle ne prend pas en compte la quantité des microorganismes responsables de la dégradation, la présence d'accepteurs d'électrons pour effectuer le processus de respiration microbienne (Chapelle, 1993), et néglige une population microbienne activement croissante ou décroissante. D'autres formalismes qui considèrent des paramètres comme les modèles de Monod (Monod, 1949) ou des approches thermodynamiques (Jin and Bethke, 2005) existent, mais ces formalismes se trouvent peu appliqués dans des études SAT. Ce sont les vitesses du premier ordre qui sont les plus largement utilisées (Greskowiak *et al.*, 2017) en première approche, pour quantifier la cinétique de dégradation des TrOCs.

I.2.3.1.2. *Quantification de la sorption*

Pour quantifier la sorption, des isothermes de sorption établissent la relation entre les concentrations de solutés sorbés et dissous à une température fixe. L'isotherme de sorption le plus simple est l'isotherme de sorption linéaire couramment utilisé dans les expériences en laboratoire (batch, colonne) (Appelo and Postma, 2005):

$$s = K_d \cdot C \quad (3)$$

Avec s la quantité absorbée [$M L^{-3}$], K_d , le coefficient de distribution [-] entre la phase solide et liquide et C [$M L^{-3}$] la concentration de soluté.

Lors du transport dans le sol et l'aquifère, le soluté est transporté à la vitesse de l'eau s'il n'y a pas de sorption du soluté. Si une partie du soluté est sorbé, alors la vitesse moyenne du soluté est plus faible et le soluté est retardé comparativement à la vitesse de l'eau. Un coefficient de retard (R , décrit p.72) est souvent calculé pour estimer le retard du soluté induit par les processus de sorption.

I.2.3.1.3. *Prise en compte de la dégradation et de la sorption lors du transport des TrOCs*

a) Transport non réactif du soluté

Lors du transport, on distingue classiquement trois mécanismes physiques principaux de migration du soluté: la convection, la dispersion cinématique et la diffusion (de Marsily, 1983). Basée sur la conservation de la matière, l'équation du transport qui comprend ces trois processus s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\partial(\theta_m \cdot C)}{\partial t} = \text{div}(\bar{D} \theta_m \overrightarrow{\text{grad}}(C) - \vec{q}C) \quad (4)$$

Avec C la concentration dans l'eau mobile [$M.L^{-3}$], θ_m la teneur en eau mobile [-], D le coefficient de dispersion [$L^2.T^{-1}$] et t le temps [T], \vec{q} la vitesse de Darcy [$L.T^{-1}$].

\bar{D} est appelé tenseur de dispersion hydrodynamique regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique avec D_L et D_T respectivement les coefficients de dispersion longitudinale et transversale :

$$D_L = d_m + \alpha_L |v|$$

$$D_T = d_m + \alpha_T |v|$$

Avec v la vitesse de l'eau dans les pores définie par $v = q/n_c$ où n_c est la porosité efficace [$L.T^{-1}$], α_L la dispersivité longitudinale et α_T la dispersivité transversale [L], d_m le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$]. Le terme d_m ne joue un rôle que si v est très petit, ce qui est le cas dans des milieux très peu perméables (*p.ex.* argiles) (de Marsily, 1983) ; dans les sites SAT, en général des milieux très perméables, ce terme peut donc être négligé.

b) Transport réactif du soluté

En 1D, en considérant une teneur en eau et une vitesse de l'eau constantes dans le temps et l'espace, l'équation de transport, d'advection dispersion : ADE (Parker and Van Genuchten, 1984) est la suivante :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C \quad (5)$$

Où μ [T^{-1}] est la constante de dégradation de premier ordre du soluté, et R [-] est le coefficient de retard du soluté. R et μ décrivent les processus de sorption et de biodégradation le long du chemin d'écoulement. Le facteur de retard, est relié au coefficient de partage K_d (Toride *et al.*, 1995):

$$R = 1 + \frac{\rho_a K_d}{\theta} \quad (6)$$

Avec θ [-] la teneur en eau et ρ_a [$M L^{-3}$] la densité apparente. L'équation ADE peut être résolue soit de façon analytique où les équations mathématiques sont résolues en se plaçant dans des conditions limites spécifiques (Parker and Van Genuchten, 1984), soit numériquement.

c) Utilisation de traceurs

L'utilisation de traceurs permet traditionnellement d'identifier les écoulements, les paramètres de transport (n_c, α_L) et les paramètres réactifs (R et μ). Les traceurs permettent de suivre ou de tracer l'écoulement de l'eau (Leibundgut and Seibert, 2011), et sont utilisés pour caractériser les propriétés des milieux aquifères poreux et la propagation des solutés réactifs et non réactifs à toutes les échelles d'investigation : de l'échelle du laboratoire au terrain. Les traceurs sont introduits dans le milieu à des concentrations suffisamment contrastées avec celles des eaux souterraines initialement présentes, et doivent être détectables quand ils sont fortement dilués. Les essais de traçage permettent d'obtenir une ou des courbes de restitutions (courbe de percée) du ou des traceurs permettant d'en dériver les paramètres de transport (Ptak *et al.*, 2004).

Les paramètres de transport sont calculés classiquement en utilisant des traceurs non-réactifs (conservatif). Ces derniers, considérés comme se déplaçant à la vitesse de l'eau, sont souvent des traceurs fluorescents tels que l'uranine, l'éosine, sulforhodamine et des traceurs salins comme le chlorure, lithium, bromure ou iodure (Dörfliger *et al.*, 2010). En contexte SAT, le brome (Chefetz *et al.*, 2008; Muntau *et al.*, 2017; Patterson *et al.*, 2011), le lithium (Muntau *et al.*, 2017; Scheytt *et al.*, 2006), ou le chlore (Scheytt *et al.*, 2006) sont couramment utilisés en colonne ou sur le terrain. Finalement, les paramètres de transport (D et v) sont identifiés par ajustement de la solution analytique ADE sur les courbes de restitution des solutés non-réactifs. Lorsque les courbes de restitutions sont réalisées dans le cadre de la même expérimentation pour des solutés réactifs (*p.ex.* TrOCs), les paramètres de réactivités, R et μ de chaque molécule, peuvent être également déduits par l'ajustement de la solution ADE à la courbe de restitution du soluté réactif mais cette fois-ci en se basant sur les paramètres de transport (D et v) quantifiés auparavant pour le soluté non-réactif.

I.2.3.2. Recherche des facteurs clef des processus réactifs en jeu dans le devenir des TrOCs

Une connaissance approfondie des paramètres clefs des processus de biodégradation et de sorption est souvent recherchée à partir des quantifications de la réactivité des TrOCs. Dans cette partie, à partir des ressources bibliographiques des expériences en laboratoire, de terrain, les facteurs clefs liés à la dégradation et à la sorption des TrOCs en contexte MAR/SAT sont présentés.

I.2.3.2.1. Facteurs clefs des processus de la biodégradation des TrOCs

Les principaux facteurs qui influencent la biodégradation des TrOCs sont le substrat primaire, la diversité microbienne, les conditions oxydo-réductrices (redox) du système et la température (Regnery *et al.*, 2017).

a) Substrat primaire

Plusieurs auteurs observent que la dégradation des TrOCs est effective lorsque la biomasse utilise la matière organique dégradable dissoute (BDOC) comme source d'énergie principale pour son maintien (Amy and Drewes, 2007; Rauch-Williams *et al.*, 2009). En effet, le métabolisme bactérien est un processus classique de dégradation de la matière organique et des TrOCs (Chapelle, 1993) pour le maintien de sa propre biomasse. Au vu des faibles concentrations en TrOCs retrouvées (en concentrations traces), et du fait que de nombreux TrOCs sont toxiques ou résistants aux microorganismes, il est peu probable que les TrOCs seuls soient suffisant pour le maintien de la biomasse (Tran *et al.*, 2013). C'est pour cela que le co-métabolisme est évoqué pour la dégradation des TrOCs, un terme qui fait référence à la transformation d'un substrat en présence obligatoire d'un autre substrat ou composé transformable (Dalton *et al.*, 1982; Tran *et al.*, 2013).

b) Diversité microbienne

La biodégradation des TrOCs, par métabolisme ou co-métabolisme pour les TrOCs dans les système SAT, dépend fortement de la quantité de biomasse présente dans le système et des types de bactéries présentes (Rauch-Williams *et al.*, 2009). La diversité bactérienne est un paramètre qui peut permettre d'augmenter la capacité du système de dégrader des TrOCs où elle peut être stimulée dans des conditions oligotrophes (milieu pauvre en matière organique) (Alidina *et al.*, 2014; Rauch-Williams *et al.*, 2009).

c) Les conditions d'oxydo-réduction et de température

Les conditions d'oxydo-réduction ont été identifiées comme l'un des facteurs clefs pour l'élimination des contaminants chimiques dans les eaux souterraines. Plusieurs études ont tenté d'élucider le rôle du potentiel redox sur la dégradation des molécules (*p.ex.* Burke *et al.*, 2017,

2014; Massmann *et al.*, 2006), les résultats diffèrent souvent d'une étude à une autre. Bien que de nombreux TrOCs soient atténués lors du passage SAT, en conditions oxiques ou anoxiques, le comportement d'autres TrOCs dépend clairement des conditions redox dans les eaux souterraines (Heberer *et al.*, 2008; Massmann *et al.*, 2006). A partir d'une compilation de nombreuses expérimentations de quantification de la dégradation, (Greskowiak *et al.*, 2017) montrent qu'en règle générale, les vitesses de dégradation en conditions oxiques dépassent les vitesses en conditions anoxiques.

L'effet de la température sur l'efficacité de l'élimination des contaminants chimiques est le résultat de son influence sur le métabolisme des communautés microbiennes et sur l'état d'oxydoréduction des eaux. Des températures plus fortes entraînent généralement plus rapidement des conditions réductrices en subsurface (Burke *et al.*, 2014). Burke *et al.* (2014) par exemple montrent que les changements de température ont un impact significatif sur les conditions redox et l'atténuation de TrOCs ; les constantes de vitesse de dégradation diminuent généralement quand la température baisse. Par exemple Burke *et al.* (2017) montrent que pour 7 sur 10 des TrOCs étudiés, les taux de dégradation étaient plus élevés à 21°C, probablement liés à une activité microbologique plus importante. Néanmoins sur trois micropolluants, la dégradation est plus efficace à plus basse température (6°C).

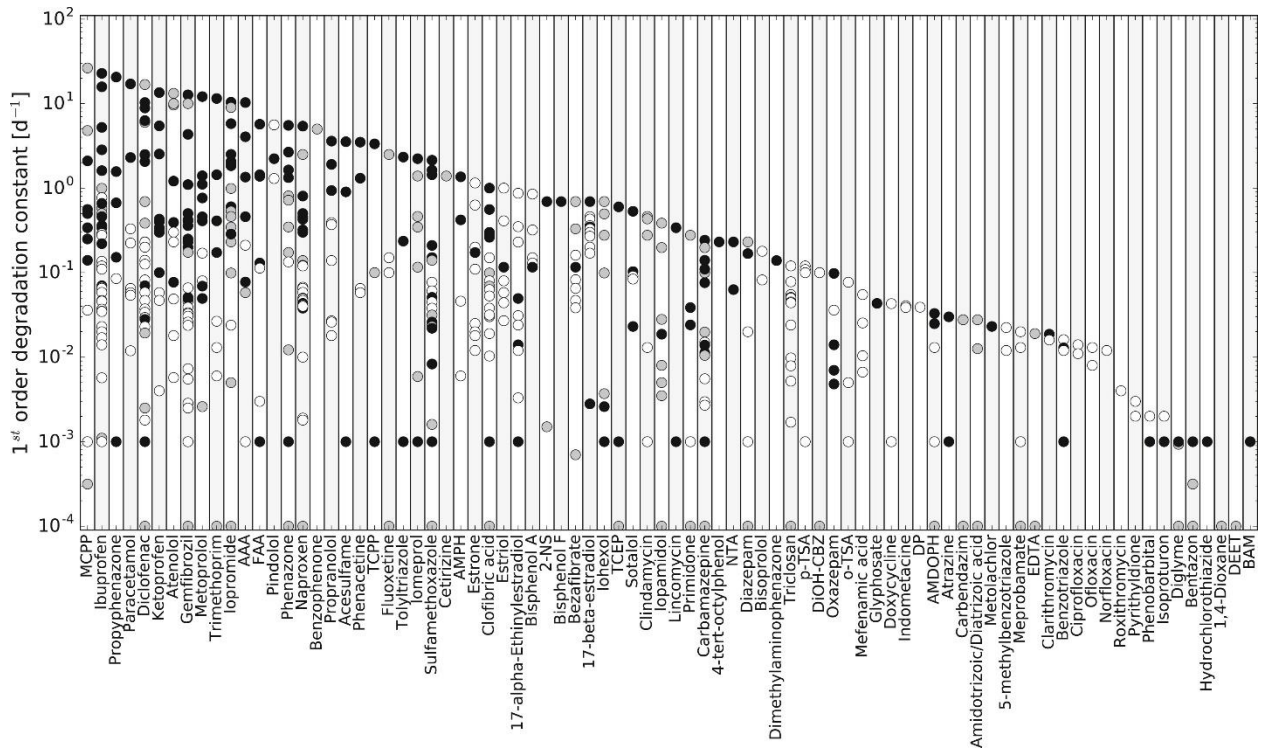


Figure I-8 : Gammes des coefficients de 1^{er} ordre de TrOCs souvent étudiées, sur la base d’une synthèse de plusieurs études en batch (indiqués par des cercles blancs), en colonne (cercles noirs) et sur le terrain (cercles gris). D’après Greskowiak et al, 2017.

I.2.3.2.2. Facteurs clefs des processus de sorption des TrOCs

La sorption des TrOCs peut se faire par attraction hydrophobe avec la matière organique des sédiments (hydrophobicité), ou par attraction électrostatique sur les surfaces minérales ou la matière organique chargée (Schaffer and Licha, 2015).

a) Interactions hydrophobes

Les interactions hydrophobes, entre deux entités apolaires, sont un des processus majeurs de sorption identifié dans les sols (Karickhoff *et al.*, 1979). Les substances hydrophobes ont une faible affinité avec la solution polaire (eau) et des forces d'attraction apparaissent entre deux composés apolaires. L’hydrophobicité est généralement caractérisée par le coefficient de distribution de la molécule entre un solvant polaire (eau) et un solvant non polaire (octanol) (Octanol/Water coefficient, K_{ow}) (Karickhoff *et al.*, 1979; Sabljic *et al.*, 1995). Le K_{ow} est déterminé classiquement

en laboratoire en mesurant la distribution entre la phase aqueuse et une phase hydrophobe (octanol). Une molécule avec $\log(K_{ow}) > 0$ est hydrophobe. Si $\log(K_{ow}) < 0$, la molécule est hydrophile.

Dans un contexte SAT, la sorption de nombreux TrOCs est donc liée entre autre à la proportion de matière organique (Chefetz *et al.*, 2008), à l'hydrophobicité des molécules (Chefetz *et al.*, 2008; Schaffer *et al.*, 2015) et aux caractéristiques de la matière organique (Amy and Drewes, 2007; Huang *et al.*, 2003; Laws *et al.*, 2011; Maoz and Chefetz, 2010).

Du fait de la forte relation entre la sorption des molécules hydrophobes et la matière organique, des relations empiriques sont utilisées pour tenter de prédire le coefficient de partage entre l'eau et la phase organique de la matrice solide (K_{oc}) avec l'hydrophobicité des molécules (K_{ow}). Ces relations entre K_{ow} et K_{oc} (Karickhoff *et al.*, 1979; Sabljic *et al.*, 1995) prennent la forme :

$$\text{Log } K_{oc} = a\text{Log}K_{ow} + b \quad (7)$$

Néanmoins, l'utilisation de corrélations pour prédire le comportement de sorption des substances faiblement hydrophobes est limitée (Kiecak *et al.*, 2019b; Schaffer *et al.*, 2012; Yamamoto *et al.*, 2009), notamment en contexte SAT où une hétérogénéité des propriétés du sol est importante (variation d'hydrophobicité, de la matière organique) et d'autre processus interviennent, comme la compétition avec la matière organique dissoute (Bertelkamp *et al.*, 2014; Chefetz *et al.*, 2008; Muntau *et al.*, 2017) et la variation de mobilité en fonction de la saturation des sols (Scheytt *et al.*, 2006).

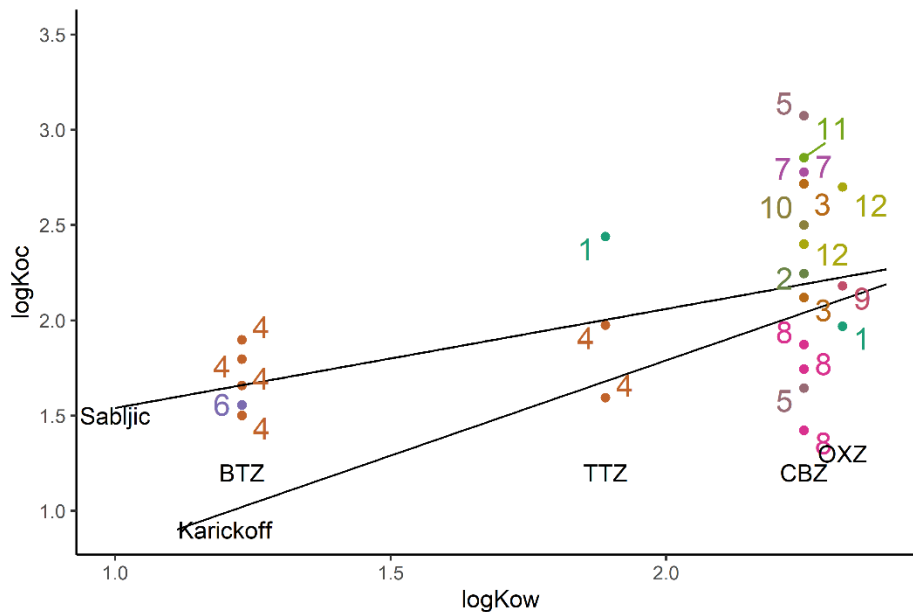


Figure I-9 : Log K_{ow} et $\log K_{oc}$ calculés dans la littérature, pour 4 molécules : Benzotriazole (BTZ), Tolyltriazole (TTZ), Carbamazépine (CBZ), Oxazepam (OXZ) et corrélations de Sabljic *et al.* (1995) avec $\log K_{oc} = 0.52 \log K_{ow} + 1.02$ et de Karickhoff *et al.* (1979) avec $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$. Les coefficients K_{oc} sont obtenus par 1) Burke *et al.*, 2013, 2) Chefetz *et al.*, 2008, 3) Drillia *et al.*, 2005, 4) Hart *et al.*, 2004, 5) Hebig *et al.*, 2017, 6) Jia *et al.*, 2007, 7) Kiecak *et al.*, 2019b, 8) Kiecak *et al.*, 2019a, 9) Löffler *et al.*, 2005, 10) Schaffer *et al.*, 2012, 11) Scheytt *et al.*, 2005, 12) Stein *et al.*, 2008.

b) Interactions électrostatiques.

Les hypothèses liées au concept de K_{oc} ne sont valables que pour les composés neutres et anioniques et dans des conditions où des interactions autres que la sorption hydrophobe peuvent être négligées (Schaffer and Licha, 2015). La sorption électrostatique entre une molécule chargée et le matériel du sol possédant des charges (*p.ex.* oxy-hydroxides, matière organique, argiles) est à prendre en compte dans l'étude du devenir des TrOCs.

Le pH, affectant les charges de la molécule et de la phase solide du sol, a donc également une influence significative sur la sorption des molécules chargées (Schaffer *et al.*, 2012). Des régressions linéaires, prenant en compte le pK_a de la molécule (Franco and Trapp, 2008) et le pH de la solution sont utilisées pour les molécules organiques chargées afin d'améliorer les prédictions

mais là encore, ces relations empiriques ne sont pas tout le temps vérifiées (Chefetz *et al.*, 2008; Schaffer *et al.*, 2012).

I.2.3.3. Facteurs liés aux propriétés des TrOCs et aux conditions environnementales

Le comportement des TrOCs est spécifique à chaque molécule étudiée, il dépend des propriétés physico-chimiques de la molécule (charge, hydrophobicité, groupements fonctionnels). Quelques études tentent de relier les paramètres physico-chimiques intrinsèques des molécules à leur capacité à être dégradées. Par exemple, Bertelkamp *et al.*, (2014), tentent de lier un coefficient de dégradation aux groupements fonctionnels des molécules. D'autres modèles (QSAR par exemple, Dimitrov *et al.*, 2011) permettent de prédire la dégradation des molécules selon leurs propriétés physico-chimiques, l'outil le plus populaire étant BIOWIN de l'EPI Suite™ (US EPA, 2012). Des incohérences entre ces prédictions et les données expérimentales, en laboratoire ou sur le terrain, sont courantes (Greskowiak *et al.*, 2017), le comportement des TrOCs étant également spécifique au site d'étude et aux conditions in-situ (état redox du système, quantité de matière organique, propriétés de matières organiques, saturations en eau...). Il semble difficile que l'on puisse développer dans un avenir proche un modèle théorique capable de prédire de manière fiable les constantes de vitesse de dégradation pour des conditions variables dans l'environnement naturel.

Pour la sorption, des relations empiriques (Franco and Trapp, 2008; Karickhoff *et al.*, 1979) tentent de prédire le K_{oc} de molécules mais il y a un manque de modèles mécanistiques permettant de reproduire les interactions hydrophobiques dans les milieux naturels (Schaffer *et al.*, 2012). Pour les molécules chargées, la prédiction du retard et la compréhension du rôle de la matière organique, des phases minérales restent encore très limitées (Kiecak *et al.*, 2019b; Schaffer and Licha, 2015).

I.3. INCERTITUDES SUR LE COMPORTEMENT DES TROCS A L'ECHELLE DE SITES SAT

Les essais en laboratoire ne sont guère en mesure de reproduire de manière réaliste à l'échelle d'un site, notamment celles liées à l'activité microbienne et à sa variabilité, principalement en raison de la différence entre les volumes élémentaires représentatifs considérés. En raison de la variabilité temporelle et spatiale ainsi que la diversité des facteurs qui influencent l'atténuation des TrOCs dans les systèmes SAT, la comparaison des résultats des différentes études de terrain et de laboratoire est difficile et les résultats souvent incohérents (Regnery *et al.*, 2017).

Dans la suite, les principaux facteurs qui complexifient l'étude du devenir des contaminants dans des systèmes SAT sont présentés.

I.3.1. Variabilité des processus lors du passage des TrOCs dans le sol et l'aquifère.

A l'échelle d'études d'un site SAT, la complexité de la prédiction du devenir des TrOCs est accrue par des conditions variables spatiales et temporelles qui affectent leur comportement.

I.3.1.1. Variabilité spatiale de la réactivité des TrOCs

A l'échelle des bassins d'infiltration d'un SAT, les conditions de dégradation et sorption présentent de fortes hétérogénéités spatiales dans les bassins d'infiltration de par une évolution le long des écoulements en teneur en matière organique, caractéristiques de la matières organique (Laws *et al.*, 2011), conditions oxydo-réductrices (Burke *et al.*, 2014). Lors de l'écoulement, les molécules vont rencontrer des zones et des périodes plus ou moins propices à la dégradation et/ou sorption. Par exemple, Stuyfzand (2011), montre que l'activité biologique est maximale immédiatement après l'infiltration. Les zones redox présentes dans les systèmes SAT comprennent généralement, dans le sens de l'écoulement, une zone aérobie et une zone anaérobie en milieu saturée, en fonction des accepteurs d'électrons mis en jeu lors des réactions d'oxydoréduction (Burke *et al.*, 2014;

Henzler *et al.*, 2016). Ces zones conditionnent fortement la dégradation de nombreux TrOCs (Burke *et al.*, 2014; Heberer *et al.*, 2008; Muntau *et al.*, 2017). Une zonation est également observée pour la sorption : la teneur en matière organique étant plus élevée dans les premiers horizons, la sorption y est plus importante (Chefetz *et al.*, 2008).

I.3.1.2. Variations temporelles de la réactivité des TrOCs

Les variations temporelles peuvent être liées aux variations dépendantes des conditions opérationnelles, aux facteurs climatiques (saisonniers ou ponctuels). Les conditions opérationnelles (*p.ex.* alternance de l'alimentation des bassins) peuvent modifier par exemple les conditions redox en subsurface et les conditions de colmatage du fond des bassins. Les facteurs climatiques (température, précipitations) sont également à prendre en compte. Hoppe-Jones *et al.*, (2010) par exemple, observent que pendant les mois d'hiver, un temps de résidence supplémentaire est nécessaire pour atteindre des abattements similaires à ceux observés en été. Concernant les précipitations, elles peuvent modifier directement la dilution des eaux souterraines, les conditions redox en subsurface, ou, dans certains cas, diluer les eaux usées traitées (Brunsch *et al.*, 2018).

Les conditions hydrodynamiques d'écoulement (de vitesse et donc temps de résidence) sont également soumises à des variations lors de l'étude à l'échelle d'un SAT. Par exemple on peut mentionner les variations de débits injectés dans le SAT, de l'alternance des rejets dans les bassins d'infiltration, d'évolution du colmatage, de température, viscosité de l'eau et de salinité... Par exemple, la température froide de l'eau dans le sol peut considérablement réduire le taux d'infiltration dans les bassins d'infiltration (Loizeau *et al.*, 2017).

Il existe encore peu d'études prenant en compte les variations hydrodynamiques à l'échelle d'un SAT et leurs effets sur l'efficacité d'un SAT sur les TrOCs. L'étude du devenir des TrOCs à l'échelle de sites SAT ajoute un degré de complexité par rapport aux études en laboratoire ; ces

systèmes dynamiques nécessitent une intégration de l'ensemble des variabilités pour pouvoir interpréter sur le long terme le pouvoir épurateur d'un SAT sur les TrOCs. Dans les applications à grande échelle, les conditions hydrologiques et de réactivité changent dans le temps, d'une échelle horaire, journalière jusqu'à l'échelle interannuelle.

I.3.2. Compréhension et modélisation du devenir des TrOCs à l'échelle de systèmes SAT.

Pour pouvoir interpréter les évolutions de concentrations en TrOCs l'échelle de sites SAT, les outils de modélisation permettent d'intégrer les variations hydrodynamiques et/ou de réactivité dans l'aide à la caractérisation voir à l'estimation du devenir des TrOCs. Le choix du modèle dépend de la complexité du système, de la question posée, des données et des ressources financières disponibles (Kloppmann *et al.*, 2012).

I.3.2.1. Solutions analytiques

L'utilisation de solutions analytiques est une des approches de modélisation utilisée pour caractériser le comportement des TrOCs. Le principal avantage des solutions analytiques est qu'elles sont simples et nécessitent peu de temps de calcul. Sur le terrain, leur principale restriction est qu'elles ne peuvent s'appliquer qu'à des situations où les conditions spécifiques peuvent être réduites à une configuration simple (par exemple, des aquifères homogènes et isotropes avec une géométrie simple dans des conditions à flux constant).

I.3.2.2. Modélisation numérique des écoulements et du transport

En contexte SAT, quelques modèles d'écoulement et de transport, simplifiés par l'utilisation de lois de premier ordre μ pour la dégradation et d'un coefficient de retard R pour la sorption permettent de reproduire le devenir des TrOCs. Par exemple, Nham *et al.* (2015) modélise, sur 700 heures, le comportement de 16 polluants organiques, avec un modèle numérique 1D du

transport transitoire en calibrant les paramètres de transport réactif R et μ , ce qui a permis de quantifier la dégradation et sorption et de reproduire le comportement des TrOCs où une telle simplification des processus réactifs à cette échelle s'est avérée suffisante.

A une échelle annuelle/pluriannuelle au regard de la complexité et des conditions hydrologiques et hydrogéochimiques, quelques travaux ont tenté de reproduire le devenir des TrOCs par la modélisation de la réactivité des TrOCs en utilisant de R et μ . Parmi eux, Sanz-Prat *et al.* (2020), à partir d'un modèle d'écoulement 2D, quantifient sur 3 années les paramètres μ et R dans le cadre d'un système de filtration par berges à partir de l'eau d'un lac. Les paramètres R et μ dans la modélisation permettent de représenter les variations annuelles de concentrations sur plusieurs molécules, mais, pour certaines, une modélisation avec des paramètres uniformes R et μ ne permet pas de reproduire le devenir des TrOCs de façon satisfaisante. Henzler *et al.* (2014) modélisent le devenir de 12 TrOCs sur 200 semaines à partir d'un modèle 2D également basés sur l'estimation des R et μ pour différents polluants, mais un tel modèle n'est pas capable de reproduire les concentrations observées sur certaines molécules du fait des modifications de la réactivité dans le temps liées aux variations de conditions redox/températures.

I.3.2.3. Modèle de transport réactifs et limites de leur application

Des modèles reproduisant les processus géochimiques, couplées à des modèles d'écoulement et transport existent par exemple pour reproduire les conditions redox (Rodríguez-Escales *et al.*, 2020), ou les modifications de la qualité de l'eau (Tzoraki *et al.*, 2018) en contexte de SAT. Peu de modèles de transport réactif permettent, par l'utilisation de modèles hydrodynamiques et de transport simplifiés (1D, 2D ou radial), couplés à un modèle biogéochimique (cinétiques de Monod, relations entre cinétiques et température), de reproduire le comportement des TrOCs dans des systèmes MAR/SAT (Greskowiak *et al.*, 2006). D'autres modèles simplifiés d'un point de vue

hydrodynamique, permettent de reproduire le comportement des TrOCs à partir de lois cinétiques de la dégradation (*p.ex.* Monod) ou de sorption (cinétiques, sorptions électrostatiques, hydrophobique) plus complexes sur la base de données thermodynamiques (Blanc *et al.*, 2016; Kloppmann *et al.*, 2012). Ces modélisations permettent d'apporter ou de vérifier des éléments de compréhension du devenir des TrOCs ; par exemple Greskowiak *et al.*, 2006, mettent en évidence que les cinétiques de dégradation d'un TrOC ciblé (phenazone) dépend principalement des variations saisonnières de températures à l'échelle d'un SAT.

La calibration de ces paramètres nécessite alors de nombreuses données, à la fois en lien avec la qualité des eaux, la composition géochimique de la matrice solide et toujours les écoulements. Dans la pratique, un ensemble complet de données hydrogéologiques et hydrogéochimiques à haute résolution (dans l'espace et le temps), n'est pas souvent disponible. De plus, pour reproduire les processus géochimiques, de nombreux paramètres (*p.ex.* paramètres des cinétiques de réactions, développement de la biomasse), dépendant des molécules et des conditions environnementales spécifiques, sont nécessaires pour la calibration de tels modèles ; les paramètres déterminés sur un site ne peuvent pas être transposés à un autre site.

I.4. OBJECTIFS DE LA THESE

A ce jour, la prédiction du devenir de TrOCs à l'échelle d'un site SAT est très complexe, d'autant plus lorsque le SAT est intégré dans un système dynamique. Malgré une connaissance des processus en jeu (dégradation, sorption), le nombre de facteurs est trop important pour pouvoir prédire quantitativement le devenir des TrOCs. Même dans des conditions contrôlées, leur prédiction est encore limitée. Seules quelques études ont permis à ce jour, en faisant appel à des outils de modélisation, de reproduire les concentrations observées des TrOCs entre les bassins d'infiltration et les points de mesure des eaux souterraines.

Du fait de la complexité des processus et du nombre de propriétés spécifiques du site d'étude et des molécules, lorsqu'il est question de les modéliser, les études nécessitent souvent de simplifier les processus réactifs associés aux TrOCs (des coefficients de distribution linéaire K_d ou de retard R et une constante de vitesse de dégradation du premier ordre μ) ou de simplifier les processus d'écoulement et de transport du SAT et de son hydrosystème (homogène, isotrope, flux constants). Actuellement, les informations sur les paramètres de biodégradation et de sorption à l'échelle du terrain sont limitées, ce qui souligne le besoin urgent de conduire des expériences sur le terrain pour l'évaluation quantitative de la réactivité d'un SAT.

La modélisation du devenir des TrOCs par des paramètres μ et K_d ou R est un premier pas pour caractériser la réactivité d'un SAT mais ne sont pas bien adaptés pour des systèmes SAT dynamiques et ne représentent pas les conditions hydrogéochimiques en constante évolution temporellement et spatialement. Les variations annuelles, interannuelles hydrodynamiques et des conditions de réactivité des TrOCs sont encore très peu prises en compte dans de tels travaux.

L'objectif général de cette thèse est de comprendre le devenir des TrOCs dans les systèmes SAT intégrés à des hydrosystèmes naturels côtiers, soumis à des forçages naturels (marée, climat) ou opérationnels (conditions opérationnelles, qualité et quantité d'eaux usées traitées).

I.5. ORGANISATION DE LA THESE

Pour répondre à l'objectif général, ces travaux reposent sur l'étude du système SAT opérationnel d'Agon-Coutainville.

Dans ce manuscrit, après une première partie sur la compréhension générale du système SAT de Agon-Coutainville (Chapitre II), sera présenté une expérimentation pour quantifier les paramètres réactifs R et μ de plusieurs TrOCs, à l'échelle du site dans des conditions expérimentales spécifiques sera présenté (Chapitre III). Enfin, un travail de quantification des variations hydrodynamiques et leurs effets sur le SAT (notamment les temps de résidence et la dilution des eaux usées traitées dans l'aquifère) par l'utilisation d'outils de modélisation numérique des écoulements et du transport sera présenté (Chapitre IV).

I.5.1. Etude d'un site SAT opérationnel (Chapitre II)

Le site SAT d'Agon-Coutainville dispose d'un suivi des eaux souterraines depuis quelques années avec de nombreuses données décrivant la quantité des eaux souterraines (niveaux piézométriques) et quantité des eaux de STEU alimentant le SAT (débits d'eaux usées traitées) ainsi que la qualité des eaux souterraines et des rejets de STEU (TrOCs, majeurs, traces). Dans la première partie de ce chapitre, le contexte général du système SAT (Géologie, système naturel, climat, marée) et le fonctionnement opérationnel seront présentés ainsi qu'une synthèse des données acquises sur le site, dans le passé et pendant la thèse.



Figure I-10 : Photo du site expérimental de Agon-Coutainville. Bassin d'infiltration des eaux usées traitées n°1, octobre 2020.

I.5.1.1. Caractérisation hydrogéologique du système SAT

A partir de ces données, une première caractérisation générale hydrodynamique du système SAT est proposée en 3 parties (1) la caractérisation des principaux écoulements, notamment sur la base des campagnes piézométriques disponibles et des gradients hydrauliques associés (2) l'identification des principaux pôles de mélanges sur le site SAT à partir de l'analyse des données en éléments majeurs dans les eaux souterraines et les rejets (3) la caractérisation de l'influence spatiale et temporelle des différents facteurs naturels (niveau de la mer, la recharge naturelle) et opérationnels (les débits d'eaux usées traitées), sur la qualité des eaux souterraines et sur les niveaux piézométriques du SAT.

I.5.1.2. Présence des TrOCs dans le système SAT

Une description spatiale et temporelle des concentrations en TrOCs mesurés dans l'hydrosystème (sur plusieurs années de mesures) sera présentée pour apporter les premiers éléments de compréhension sur le devenir des TrOCs dans le système SAT.

I.5.2. Quantification de la réactivité d'un SAT en conditions expérimentales opérationnelles (Chapitre III)

Pour quantifier l'efficacité du système SAT, une expérience d'infiltration des eaux usées superficielles a été réalisée pendant 34 jours d'utilisation opérationnelle du SAT, à l'échelle d'un bassin d'infiltration entre le point d'infiltration et un piézomètre distant de 35 mètres. Le protocole expérimental et l'interprétation des données acquises permet de quantifier (par les paramètres de transport D , v , R et μ) l'efficacité du système SAT d'Agon-Coutainville pour l'élimination des TrOCs par sorption et biodégradation.

I.5.2.1. Molécules ciblées

Sept TrOCs (oxazepam, carbamazépine, benzotriazole, tolyltriazole, caféine, paracétamol, ibuprofène) ont été sélectionnés pour le suivi analytique. A partir des premières données de terrain, le choix a été fait selon la présence observée des TrOCs dans les eaux usées traitées, selon leur propriétés physico-chimiques (Tableau I-3), selon l'intérêt de leur étude : notamment (1) la carbamazépine très étudiée pour son comportement très persistant pouvant être utilisée comme marqueur de rejets des eaux usées ou des activités anthropiques (Cary *et al.*, 2013; Massmann *et al.*, 2008) (2) le benzotriazole et le tolyltriazole, utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans de nombreuses applications industrielles, dans les agents de lavage de la vaisselle et dans les fluides de dégivrage des avions. Après le traitement des eaux usées par boues activées, les concentrations peuvent être élevées, de l'ordre de plusieurs $\mu\text{g/L}$ (Reemtsma *et al.*, 2010).

Tableau I-3 : Table des molécules étudiées dans l'expérimentation à l'échelle du système SAT

Molécule	Numéro CAS	Formule	Famille /Utilisation	pKa ^a		Charge (PH=7)	log K _{ow}
				basique	acide		
Oxazepam	604-75-1	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	Pharmaceutique/Psycholeptique	<1	10.61	neutre	2.923
Tolyltriazole	29385-43-1	C ₉ H ₉ N ₃	Industriel	<1	9.92	neutre	2.443
Benzotriazole	95-14-7	C ₆ H ₅ N ₃	Industriel	<1	8.63	neutre	1.301
Paracétamol	103-90-2	C ₈ H ₉ NO ₂	Pharmaceutique/Anti-inflammatoire		9.46	neutre	0.907
Caféine	58-08-2	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	Pharmaceutique/Stimulant	1.16		neutre	-0.546
Carbamazépine	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	Pharmaceutique/Antiépileptique	>13.5		neutre	2.766
Ibuprofen	15687-27-1	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Pharmaceutique/Antiphlogistique		4.85	négative	3.844

a: estimé à partir de <https://chemicalize.com>

I.5.2.2. Résolution analytique de l'ADE

L'interprétation a été réalisée à partir de la résolution de l'équation analytique de l'ADE (Toride *et al.*, 1995, *eq.* (5)). Des composés inorganiques majeurs sont utilisés (Cl⁻) en tant que traceurs intrinsèques dans les STWW et souterraines au cours de l'expérience. Les éléments majeurs permettent de s'assurer que lors de l'expérience, il n'y a pas/peu de contribution d'autres pôles de mélanges d'eau (*p.ex.* eau de mer).

I.5.3. Modélisation hydrodynamique des écoulements et du transport à l'échelle aquifère (Chapitre IV)

Après avoir quantifié dans des conditions spécifiques la réactivité du SAT à l'échelle d'un bassin d'infiltration et à l'échelle mensuelle, un outil de modélisation numérique a été cette fois-ci construit à l'échelle de l'aquifère pour reproduire les effets pluriannuels des forçages naturels et anthropiques qui influencent fortement le devenir des TrOCs ; notamment sur les variations de temps de résidence et les variations de dilution des eaux usées traitées par les eaux transitant dans le système via les marées, la recharge naturelle ...

I.5.3.1. Résolution numérique de l'équation d'écoulement et du transport

Un modèle conceptuel des écoulements et des principaux processus hydrodynamiques (Refsgaard and Henriksen, 2004) a été élaboré à partir des informations et des données disponibles sur le système SAT d'Agon-Coutainville. La résolution des équations différentielles d'écoulements et de transport (chapitre 4) est effectuée à l'aide des méthodes numériques qui proposent une solution approchée par approche itérative. Le code de calcul MARTHE (Thiéry, 2021, 2020) a été choisi, il permet le calcul des écoulements de fluides et de transferts de masse et d'énergie en milieu poreux tridimensionnels. La modélisation numérique prend en compte l'ensemble des forçages influençant l'hydrosystème du SAT de Agon-Coutainville.

I.5.3.2. Simulation temps résidence et dilution des eaux usées traitées

Les résultats de la simulation numérique permettent finalement de quantifier les variations journalières de dilution des eaux usées traitées infiltrées dans le SAT et les variations journalières de vitesses d'écoulement et donc du temps de résidence de l'eau sur plusieurs années et à l'échelle de l'aquifère. Ces informations sont importantes pour pouvoir interpréter les évolutions possibles des concentrations en TrOCs à l'échelle du site et du pouvoir épurateur du SAT à l'échelle de l'aquifère.

I.5.4. En conclusion et perspectives

L'approche réactive (quantification de la réactivité) et l'approche dynamique (variations de temps de résidence et dilution des eaux usées traitées) permettent alors de se projeter sur le devenir des TrOCs dans le système SAT et d'ouvrir à de nombreuses perspectives quant à l'identification des facteurs clefs qui contrôlent la mobilité et la dégradation des TrOCs et finalement améliorer la compréhension du devenir des TrOCs à l'échelle de sites SAT opérationnels.

Chapitre II. Caractérisation du système SAT d'Agon-Coutainville

II.1. INTRODUCTION

Agon-Coutainville (Normandie, France) est l'une des plus anciennes stations balnéaires du département de la Manche et la plus grande zone conchylicole - en termes de production et de stockage - de France. La commune possède une station de traitement secondaire des eaux usées (boues activées) depuis plus de 30 ans. Au départ, une première station d'épuration des eaux usées (STEU) située à moins d'un kilomètre du trait de côte rejetait les eaux usées traitées secondaires (*Secondary Treated Wastewater*, STWW) dans une zone d'infiltration non contrôlée (zone humide, enclave topologique). Réhabilitée en 2003, cette installation a augmenté sa capacité de traitement, en passant de 10 000 à 35 300 EH, afin de faire face à l'explosion démographique que connaît le secteur en période estivale.

Un système de SAT (*Soil Aquifer Treatment*, SAT) a alors été mis en place pour privilégier l'infiltration dans différents bassins d'infiltration suivant une alternance des rejets et ainsi bénéficier d'un traitement supplémentaire « naturel » des STWW lors du passage de l'eau dans le sol et l'aquifère. Le rejet direct des STWW dans les eaux de surface est alors évité pour permettre la durabilité des activités économiques du littoral. Enfin, le SAT mis en place à Agon-Coutainville, a également pour objectif de limiter la pénétration du biseau salé dans l'aquifère et d'augmenter la disponibilité en eaux douces de la nappe d'eau souterraine côtière pour l'irrigation (golf municipal de Agon-Coutainville).

Le site fait l'objet de nombreuses mesures et analyses des eaux souterraines principalement focalisées sur le devenir des molécules organiques traces (TrOCs) présentes dans les STWW depuis 2016 (Pettenati *et al.*, 2019; Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). Le devenir des TrOCs, dans un

système SAT opérationnel (= en fonctionnement) et intégré à un système naturel, dépend à la fois (1) de la réactivité des TrOCs lors du passage dans le sol et l'aquifère (2) du fonctionnement du site opérationnel (3) du fonctionnement hydrodynamique du système dans son environnement « naturel ».

L'étude du devenir des TrOCs dans des systèmes côtiers est d'autant plus difficile que le système est en milieu ouvert et donc soumis à des forçages « naturels » : forçages météorologiques et marées (Burnett *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2005). Sur les eaux de transition (entre eaux douces et eaux salées), la complexité du système est augmentée par le mélange entre l'eau de mer et l'eau douce qui entraîne des modifications des gradients physiques, chimiques et biologiques. A cela s'ajoutent les effets des forçages météorologiques et climatiques sur les eaux souterraines qui peuvent être importants (Anderson and Emanuel, 2009; Ferguson and Gleeson, 2012; Kløve *et al.*, 2014).

A Agon-Coutainville, site côtier, les eaux souterraines sont sujettes aux variations de qualité et de niveaux piézométriques induites par les forçages environnementaux (recharge naturelle, mer...) et forçages dits « opérationnels » liés au fonctionnement du système de rejets de la station d'épuration (débits de STWW, position des rejets...). Une connaissance approfondie du contexte général du site d'étude (situation géographique, hydrologie, géologie), du fonctionnement opérationnel, du fonctionnement hydrodynamique du SAT et des facteurs influençant ce fonctionnement sont nécessaires pour étudier le devenir des TrOCs dans de tels systèmes intégrés dans un environnement dynamique.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter les éléments permettant la compréhension du fonctionnement du système SAT d'Agon-Coutainville. Il s'organise autour des 4 parties suivantes :

- 1) Une description du contexte général de la zone d'étude (caractérisations géologique, hydrologique, hydrogéologique, environnementale) et une description du fonctionnement opérationnel du SAT ;**
- 2) Un état des lieux de l'ensemble des données disponibles sur le système SAT : les prélèvements et analyses géochimiques (majeurs, traces, TrOCs), mesures de niveaux piézométriques et de conductivité électrique, mesures réglementaires acquises par l'exploitant de la station d'épuration (SAUR) ;**
- 3) Une première compréhension du fonctionnement hydrodynamique à l'échelle du site avec i) la caractérisation générale des écoulements, ii) la caractérisation des différentes origines de l'eau du SAT iii) la caractérisation de l'influence des différents forçages (STWW, climat, mer) sur les eaux souterraines du SAT (qualité et piézométrie).**
- 4) Finalement, les résultats des analyses des TrOCs réalisés au cours des différents projets de recherche entre 2016 et 2021 sur le site sont présentés et les processus affectant les concentrations en TrOCs sur le site sont discutés à partir de l'ensemble des éléments de compréhension du site SAT.**

II.2. SITE D'ETUDE D'AGON-COUTAINVILLE

II.2.1. Contexte général du site SAT de Agon-Coutainville

II.2.1.1. Contexte général et géographie

Géographie et démographie

Le site d'étude est situé dans la commune d'Agon-Coutainville en Normandie (France) sur la côte ouest du Cotentin dans le département de la Manche. La commune est une station balnéaire où les principales activités économiques sont la conchyliculture et le tourisme. La population est d'environ 3000 habitants (2 796 habitants en 2019, INSEE) et fait face à de fortes augmentations de population en période estivale.

Enjeux environnementaux

Le long de la côte, une importante industrie conchylicole s'est implantée (Commune d'Agon-Coutainville, 2013). Cela implique des besoins en approvisionnement d'eau de mer pour la purification et le conditionnement des coquillages (bouchots à moules, huîtres), et donc une eau de mer de bonne qualité. Les enjeux environnementaux dans la zone d'étude sont également liés (1) aux zones de protection Natura 2000 (Code de l'environnement, 2022), situées à Agon-Coutainville et ses alentours, qui rassemblent des sites naturels ou semi-naturels de l'Union européenne ayant une grande valeur patrimoniale (Figure II-1) et (2) au maintien d'une bonne qualité des eaux de baignade pour lesquelles les modalités de surveillance et de gestion de la qualité des eaux de baignade sont définies dans la directive européenne 2006/7/CE du 15 février 2006 (Directive 2006/7/CE, 15 février), les paramètres principaux de surveillance étant les concentrations en bactéries pathogènes (Entérocoques intestinaux et Escherichia coli).

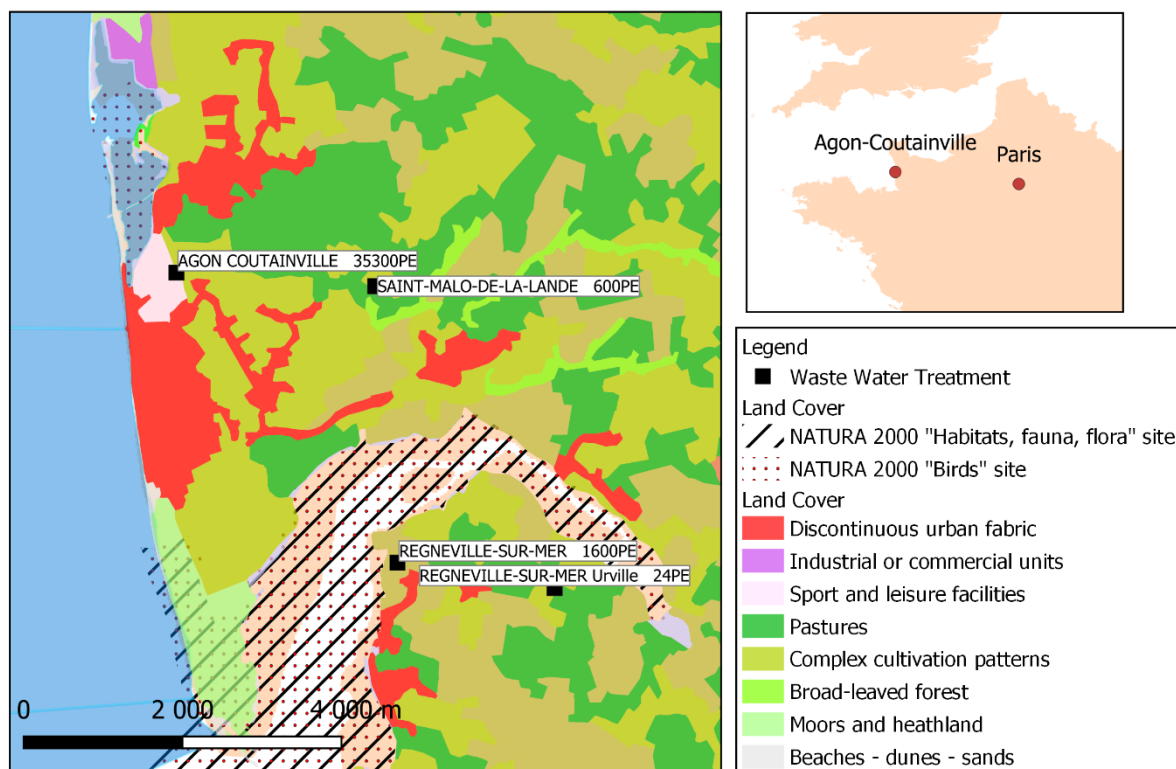


Figure II-1: Zones natura 2000, stations d'épuration et utilisation des sols Land Cover (Feranec, 2016).

Le système SAT d'Agon-Coutainville

Le système SAT comprend les bassins d'infiltration et l'aquifère jusqu'aux exutoires naturels de la nappe : les cours d'eau et la mer. Les rejets dans un système SAT permettent d'éviter le rejet direct des eaux usées traitées secondaires (STWW) dans les eaux de surface dans le but de préserver les activités économiques du littoral. Les STWW sont alternativement rejetées dans 3 bassins d'infiltration situés à 400-600 m du trait de côte pour s'infiltrer dans un aquifère dunaire. Un golf, situé sur l'aquifère dunaire à proximité des bassins d'infiltration utilise l'eau infiltrée en période estivale pour ses besoins d'irrigations. Des piézomètres situés à proximité des bassins d'infiltration, en aval et en amont des rejets, permettent d'accéder à l'eau souterraine.

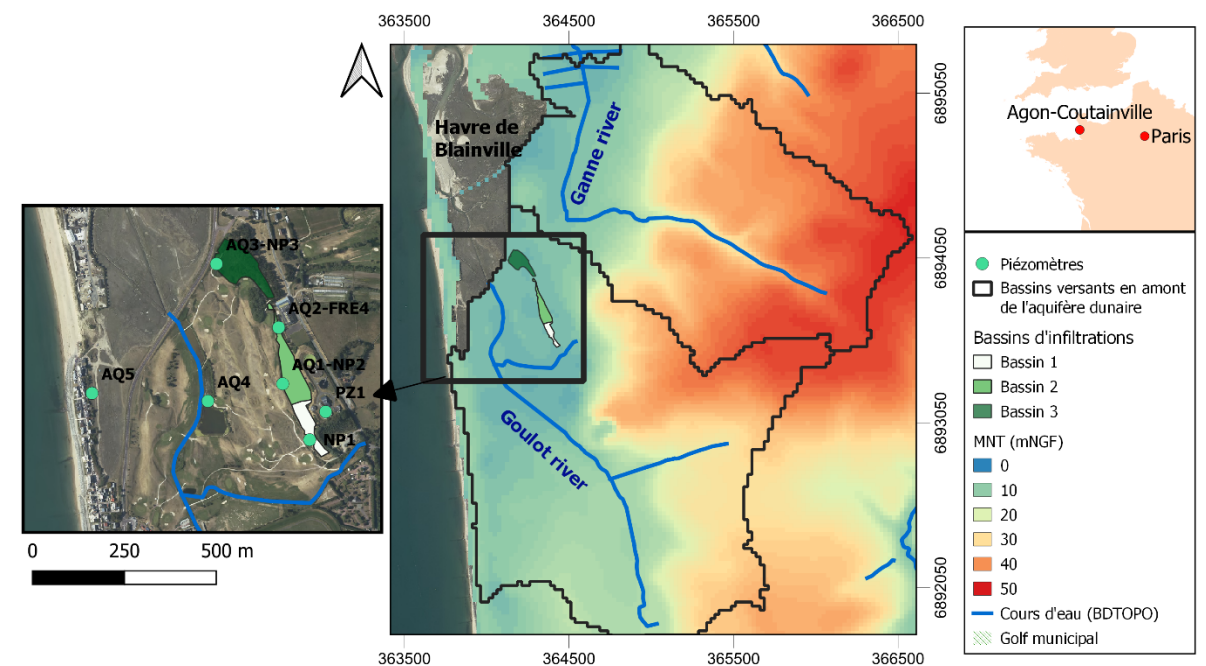


Figure II-2 : Carte de la topographie (MNT 1m) et des forages dans la zone du système SAT (gauche), topographie des bassins versants en amont calculés à partir du MNT 25m (droite). La position spatiale des cours d'eau est délimitée avec la base de données BDTOPO® (IGN).

Topographie

La topographie sur la zone d'étude est étroitement liée à la nature géologique du sous-sol. Le long de la côte, les reliefs sont assez plats, ce sont des dépôts sableux côtiers où l'altitude est proche du niveau de la mer : entre 0-10 mNGF. A environ 800 m du trait de côte, des reliefs formés de roches métamorphiques ou granitiques affleurantes peuvent atteindre des altitudes de 50mNGF à moins de 2km de la côte. La zone d'étude se situe sur la partie la plus basse des bassins versants hydrologiques, qui alimentent les cours d'eau du Ganne et du Goulot (Figure II-2). Plusieurs havres (anses, baie peu profonde), s'incrument à certains endroits le long de la côte (havre de Blainville, havre de Régneville). Le système SAT (Figure II-2) est situé dans une zone de faible pente d'altitude 5-6 mNGF. Une digue d'une altitude de 8-9mNGF (route départementale 651) construite dans les années 1970 sépare le Havre de Blainville, d'altitude comprise entre 3.0 et 6.8 mNGF, et la zone d'intérêt.

II.2.1.2. Géologie et aquifères

Les principaux faciès géologiques rencontrés au niveau des reliefs sont des formations de granites (tonalites de Coutances) entourées d'une ceinture métamorphique (schistes) (Figure II-3). Le long de la côte se trouvent des affleurements de dunes récentes, il s'agit de dépôts sédimentaires constitués principalement de sables siliceux ou sables coquillers (Vernhet, 2003), et des sables éoliens, dépôts sédimentaires fins constitués d'argiles et de sables (Figure II-3).

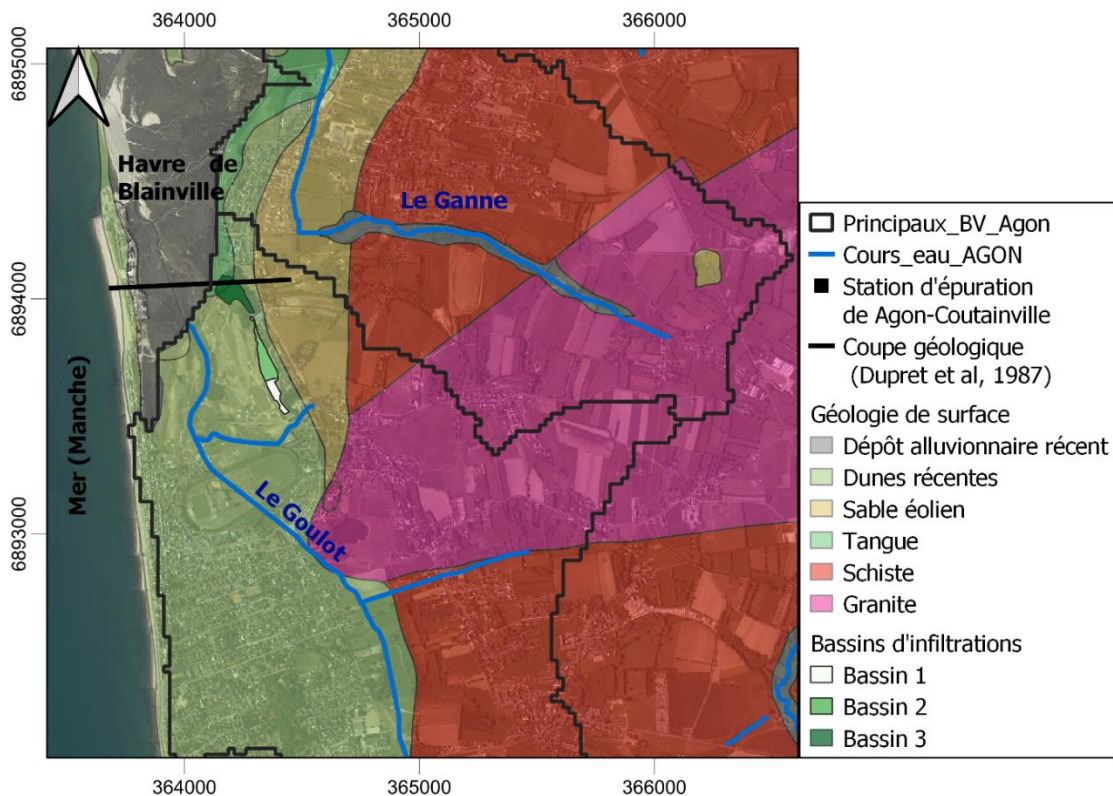


Figure II-3 : Carte descriptive de la géologie de surface, le réseau hydrographique situé proche de la zone d'étude. La description de la géologie est obtenue à partir de la géologie harmonisée du BRGM (Vernhet, 2003).

II.2.1.2.1. Formations de socle

Les roches de socle (schistes et granites) sont des roches à porosité de fissures, les valeurs de conductivité hydraulique sont variables, généralement inférieures à celles des milieux sédimentaires (de Marsily, 1983). La porosité d'interstices de ce type de formation est comprise

entre 0.02 à 1.8% pour le granite et entre 0.5 et 7.5% pour le schiste (de. Marsily, 1983). Sur les roches de socle présentes dans la région, l'eau souterraine circule dans les réseaux de fissures en général superficiels et donnent lieu à des émergences à faible débit (Dupret *et al.*, 1987), trop faibles pour l'alimentation en eau potable (AEP). L'alimentation en eaux potables dans la région est généralement fournie par les eaux de surface (rivière).

II.2.1.2.2. Formations sableuses

Dupret *et al.* (1987) ont fait une description géologique précise des formations sableuses dans le Havre de Blainville, situé légèrement au nord du site opérationnel (Figure II-3). La coupe géologique (Figure II-4) montre des superpositions de différentes couches de sables au niveau du havre de Blainville ; depuis des sables anté-saaliens jusqu'à des dunes récentes du quaternaire. La couche de dunes récentes se prolonge vers le sud où se trouve le SAT. Ces sables constituent l'aquifère dunaire dans lequel est mis en place le SAT.

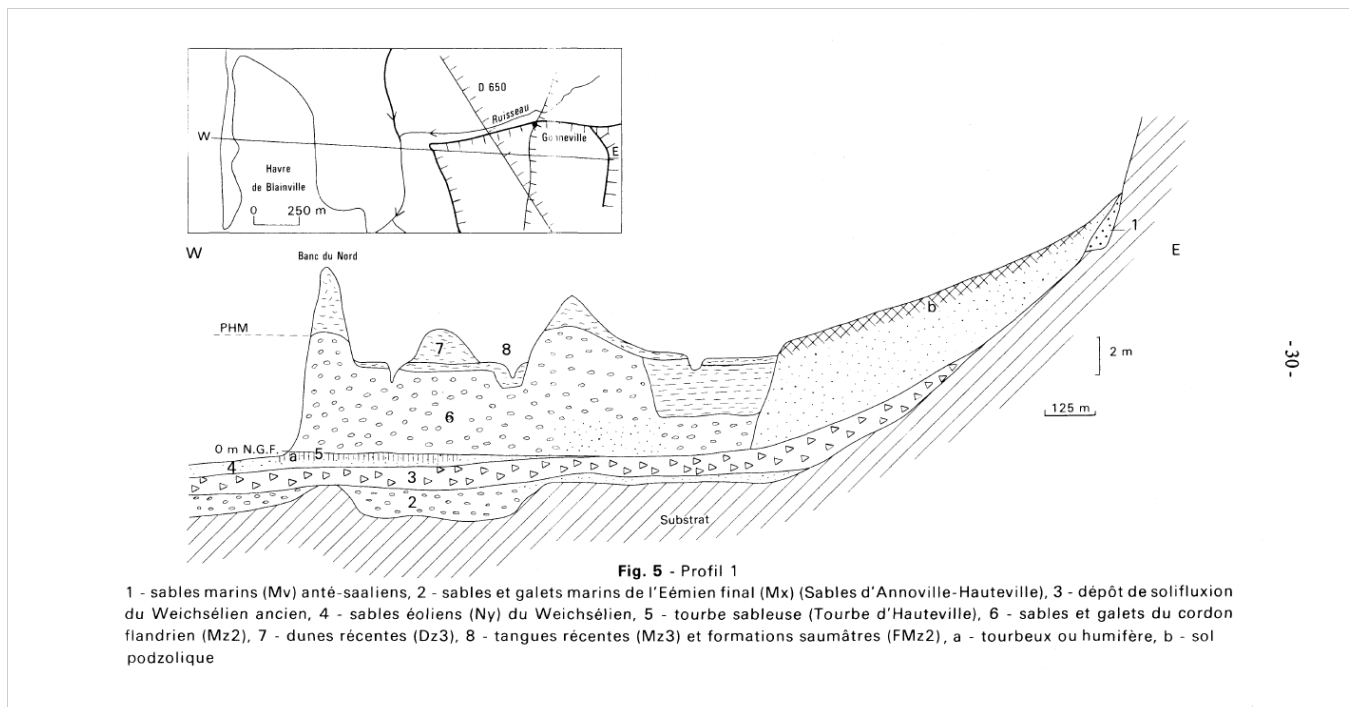


Figure II-4 : D'après Dupret *et al.* (1987) coupe géologique dans le havre de Blainville.

L'épaisseur de l'aquifère dunaire est plus importante à l'Ouest (9 m au piézomètre AQ5, proche de la mer) et la couche se biseaute vers l'Est pour atteindre des épaisseurs d'environ 5m au droit des bassins d'infiltration (Garceran, 2017; Lithologic, 2014) jusqu'à disparaître au pied des collines de terrain de socle. Les sondages à proximité du SAT montrent une superposition verticale de sables grossiers et coquillers et en profondeur la présence d'argiles vertes, indice d'érosion du substratum schisteux. Bien que non observée dans les différents sondages sur le site, de la tange (matériel fin argileux à tourbeux et peu perméable) peut être présente sous forme de lentilles discontinues déposées au sein des sables (Dupret *et al.*, 1987)

Propriétés hydrodynamiques de l'aquifère des sables

La conductivité hydraulique (K) des sables grossiers non argileux est estimée entre 10^{-2} et 10^{-5} m.s⁻¹, et entre 10^{-5} et 10^{-9} m.s⁻¹ pour des sables fins argileux (de. Marsily, 1983). La porosité totale des sables grossiers peut varier de 15 à 45% (de. Marsily, 1983). Pour les sables éoliens, avec une taille des grains plus petits, la porosité efficace peut fortement diminuer (de. Marsily, 1983). Une première interprétation de l'essai de pompage mené en 2019 (Lartigaut, 2019) a amené à des estimations approximatives de la conductivité hydraulique et de la porosité efficace respectivement de l'ordre $2 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹ et de 20 à 30%.

Exploitations ressources en eaux

La nappe des sables côtiers est exploitée par quelques forages à Gouville-sur-Mer situé au nord du havre de Blainville, l'été seulement pour faire l'appoint. L'exploitation de la nappe des sables a été progressivement abandonnée (Dupret *et al.*, 1987). D'après les exploitants du golf situé autour des bassins d'infiltration du SAT, le golf était auparavant irrigué par un forage dans l'aquifère dunaire mais l'exploitation a été arrêtée il y a plus de 10 ans ; le pompage dans les sables ayant progressivement favorisé la progression du biseau salé.

II.2.1.3. Hydrologie

Sur la zone d'étude (Figure II-3), deux principaux cours d'eau traversent l'aquifère dunaire ; le cours d'eau du Goulot qui passe à 200 m à l'ouest des bassins d'infiltration et le cours d'eau du Ganne, 350m au nord. De plus, lors des évènements pluvieux, du ruissellement sur les plateaux de socle vient alimenter les cours d'eaux ou bien s'infiltrer à la limite de l'aquifère dunaire. Ces cours d'eau se déversent dans le havre de Blainville (Figure II-3), situé au Nord des bassins d'infiltration.

Les cours d'eaux

Le cours d'eau du Ganne prend sa source dans les granites, traverse les affleurements de schistes puis l'aquifère dunaire au nord de la zone d'étude avant de se jeter dans le havre de Blainville. Quant au cours d'eau du Goulot, sa source est située au sud de la zone d'étude dans les roches métamorphiques pour s'écouler le long de la côte sur les dunes récentes.

Dans sa partie aval, le cours d'eau du Goulot repose directement sur l'aquifère dunaire avec un fond sur lequel un dépôt de matière organique et de sédiments fins a pu s'accumuler. Le niveau de l'eau du Goulot est de l'ordre de 4.7 mNGF et peut varier selon les saisons et les marées. La profondeur du lit du cours d'eau varie entre 30 cm et 60 cm et sa largeur entre 4.0 - 5.5 m. Le cours d'eau est localement artificialisé pour passer sous une partie de la ville (dans sa partie Sud) avant d'être retenu au niveau du rejet dans le havre par un seuil limitant son déversement. Des ruisseaux intermittents et moins larges alimentés principalement par le ruissellement provenant des zones de roches métamorphiques, alimentent le Goulot. Les observations de terrain indiquent un débit faible du Goulot estimé entre 500 et 5000 m³/j et des ruisseaux souvent assés suivant les conditions météorologiques et les niveaux de la nappe.

Les débits de ces cours d'eau ne sont pas mesurés en continu.

Ruissellement de surface

L'aquifère dunaire est placé dans la partie basse des bassins versants hydrologiques. Lors des épisodes pluvieux, le ruissellement généré en amont des bassins versants sur les zones de socle atteint alors l'aquifère dunaire via les ruisseaux et cours d'eau ou bien rejoint l'aquifère en s'infiltrant à la limite entre l'aquifère et les affleurements de socle.

II.2.1.4. Données météorologiques

Le climat est de type tempéré et océanique. Les données météorologiques produites par Météo France sont enregistrées sur la station météorologique de Gouville-Sur-Mer située sur la côte (7 m d'altitude) à 5.8 km au Nord du site d'Agon-Coutainville. Les données d'évapotranspiration (ETP) utilisées sont fournies par Météo-France sur une grille de résolution 12 km à partir des observations directes des 5 stations les plus proches. Sur la période de 2006 à 2021, l'ETP moyenne annuelle est de 812 ± 43 mm et les précipitations moyennes annuelles sont de 850 ± 113 mm et varient de 716 mm (2018) à 1056 mm (2014). Les températures moyennes annuelles sont de 12.0 ± 0.6 °C. Les températures les plus fortes sont observées en juillet (18.2 °C en moyenne) et les températures les plus basses en février (6.3 °C en moyenne).

Le climat est caractérisé par des variations saisonnières des précipitations (Figure II-5) avec des précipitations moyennes (mensuelles de 2006 à 2021) maximales en décembre (110 ± 54 mm) et minimales en avril (41 ± 25 mm). L'ETP suit également une variation saisonnière avec une ETP moyenne mensuelle (de 2006 à 2021) maximale en juillet (27 ± 9.2 mm) et minimale en janvier (22 ± 5.1 mm). Les années hydrologiques définies entre le 1^{er} octobre et le 30 septembre intègrent le cycle de recharge-vidange de la nappe : période de recharge naturelle d'octobre à mars à l'issue de laquelle la nappe est en situation de hautes eaux et une période de vidange naturelle d'avril à septembre à l'issue de laquelle la nappe est en situation de basses eaux (Figure II-5).

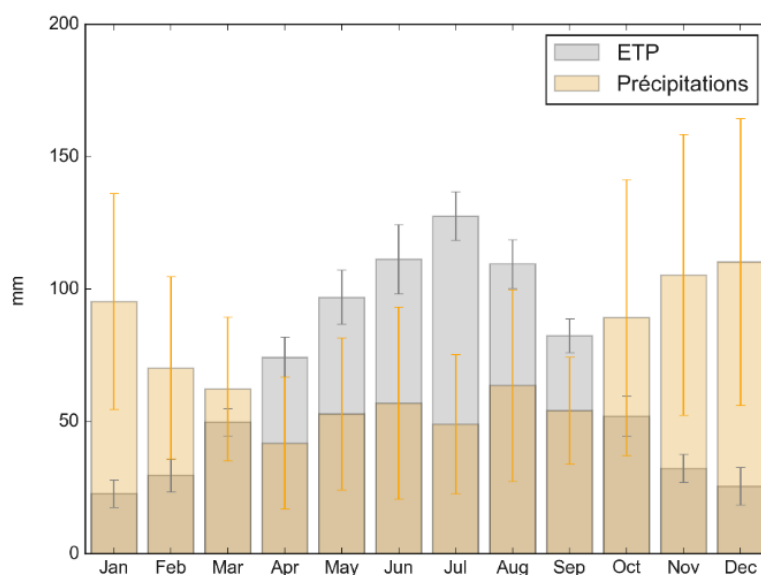


Figure II-5 : Moyennes des précipitations et ETP mensuelles sur la période de 2006 à 2021 à la station de Gouville-Sur-Mer.

II.2.1.5. Marées

Le site SAT est situé à proximité immédiate de la côte et du havre de Blainville. Le SAT est alors soumis aux cycles de marées océaniques pouvant influencer le fonctionnement du SAT via les variations de niveau marin sur le trait de côte ou la progression de la mer dans le havre de Blainville.

Le fonctionnement général des marées

Chaque bassin océanique constitue un système oscillant. La marée résulte principalement de la superposition d'une composante diurne (un maximum et un minimum par jour) et d'une composante semi-diurne (deux maxima et deux minima par jour) (Simon, 2007). Certaines fréquences vont être privilégiées selon le phasage entre les différentes ondes, ce qui impacte le régime général du système. La zone d'étude est placée dans une des zones où le marnage (différence entre le niveau de mer le plus bas et le niveau le plus haut) est l'un des plus important

au monde après le Canada (baie de Fundy, Pêches et Océans Canada, 2022), il peut atteindre 13m à Agon-Coutainville.

Tableau II-1 : Principales composantes de la marée semi-diurne (d'après (Simon, 2007) et amplitudes de ces ondes à partir de l'analyse de la marée à Brest (Pouvreau, 2008)

Composante Harmonique	Nom	Période	Origine	Coefficient relatif du potentiel	Amplitude (m)
M2	Lunaire moyenne	12h25	Mouvement moyen de la lune	1.000	2.1
S2	Solaire moyenne	12h	Mouvement apparent du soleil	0.466	0.21
N2	Elliptique majeure lunaire	12h39	Effet d'excentricité	0.192	0.42
K2	Déclinationnelle luni-solaire	11h59	Effet d'excentricité	0.127	0.21

La marée dans le secteur d'étude est en régime semi-diurne (Tableau II-1) ; l'onde lunaire moyenne M2 est prédominante. Ainsi toutes les 12h25, le niveau de marée passe par un maximum et un minimum. L'onde solaire moyenne S2 joue également un rôle, car lorsque les ondes M2 et S2 sont en phase (en pleine lune ou nouvelle lune) les amplitudes des marées sont amplifiées, ce qui génère les marées de vives eaux (marnages les plus importants) et de mortes eaux (marnages les plus faibles) d'une période de 14.8 jours.

Ces coefficients sont également soumis aux phasages de différentes autres ondes qui constituent le signal de marée (*p.ex.* K2, S2) qui provoquent (1) des marées importantes aux équinoxes (où le soleil est directement à la verticale au-dessus de l'équateur ; équinoxes de printemps et équinoxes d'automne) et plus faibles aux solstices (axe de rotation de la terre pointe vers le soleil) (2) des variations de ces coefficients d'une année sur l'autre.

Les niveaux de marées à Agon-Coutainville

Le site d'Agon-Coutainville ne disposant pas de marégraphe en place, les données de niveaux d'eau côtiers pour ce site ont été reconstituées par D. Idier (BRGM), suivant une méthode déjà utilisée sur le site de Gâvres dans le Morbihan (Idier *et al.*, 2020). Cette méthode s'appuie sur l'utilisation de la base de données des composantes de marées FES2014 (Lyard *et al.*, 2021), qui

a une couverture globale, avec une résolution spatiale de $1/16^\circ$. Cette base a été utilisée pour reconstituer et prédire le signal de marée (par rapport au niveau moyen) à environ 3 km du site sur la période 2010-2021, à un pas de temps de 10 minutes. Ces données sont ensuite converties en altitude (mNGF) par rapport au repère français IGN69 à partir des Références Altimétriques Maritimes (RAM, 2020) au niveau du marégraphe de Granville (situé à environ 25 km au sud), marégraphe le plus proche où l'information de niveau moyen par rapport au référentiel IGN69 est disponible. Les niveaux d'eau ainsi obtenus incluent donc uniquement la marée, sans prise en compte ni des effets des surcotes, ni des effets des vagues. Pour plus d'information sur les différents facteurs et mécanismes contrôlant les niveaux d'eau à la côte, voir (Idier *et al.*, 2019).

Les niveaux d'eau de la mer modélisés sur la période de 2010-2021 varient avec des altitudes minimales de -6.77 mNGF et maximales de 7.1 mNGF. Le marnage moyen est de 8.3 ± 3.1 m avec un marnage maximal de 13.83 m et minimal de 3.1m. A l'échelle mensuelle, les variations de mortes eaux, vives eaux et les marées journalières (Figure II-6) sont visibles.

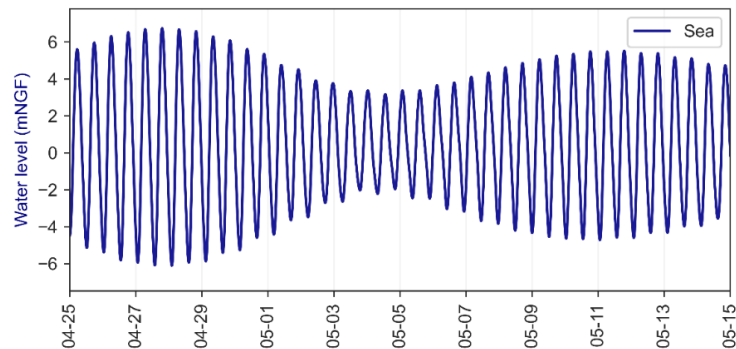


Figure II-6 : Données de niveau de la mer modélisées sur le site de Agon-Coutainville à l'échelle mensuelle sur la période de 25-04-2017 au 05-15-2017.

Progression de la mer dans le havre de Blainville

Sur le site de Agon-Coutainville, les périodes de forts coefficients (vives eaux) induisent un ennoisement du Havre de Blainville (Images du havre en fort coefficient, *Figure II-7*). Les altitudes seuils d'enneisement du Havre sont identifiées à partir de la comparaison du MNT Lidar (1m) sur le site de Agon-Coutainville et des variations de niveau de mer simulé. La *Figure II-7* présente l'altitude topographique du Havre suivant des classes de 1m pour identifier les seuils d'enneisement du Havre. Avec une altitude > 4 mNGF, la mer atteint déjà les cours d'eau creusés dans le Havre. Le havre se remplit graduellement jusqu'à atteindre une côte de 6-7 mNGF. La mer atteint des altitudes supérieures à 6 mNGF sur 11% des jours entre 2010-2021 et supérieurs à 7 mNGF sur 0.2% des jours entre 2010-2021. A cette altitude, le havre est totalement ennoyé et la mer atteint le bassin n°3 du SAT dans sa partie ouest (*Figure II-7*). Les bassins d'infiltration sont protégés par la digue (d'altitude 8.5-9 mNGF).

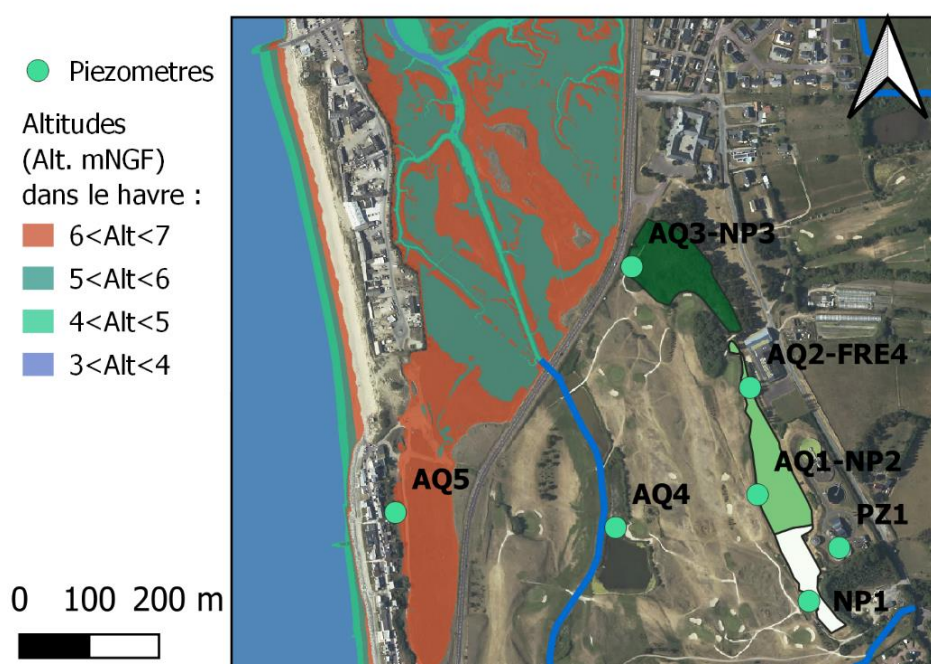


Figure II-7: Images (© Capture d'écran Facebook – JMP DRONE, © Capture d'écran TripAdvisor, Le Grand Herbet) du havre de Blainville non ennoyé (gauche) et havre ennoyé lors de forts coefficients de marée (haut). En bas est présenté les zones de topographie du havre de Blainville possiblement ennoyées lors de forts coefficients de marées.

II.2.2. Système opérationnel SAT de traitement et de rejets d'eaux usées traitées

Les eaux usées sont acheminées à la station d'épuration puis traitées par un traitement primaire et secondaire. Ainsi ce sont des eaux usées traitées, autrement appelées eaux usées secondaires (STWW), qui sont infiltrées dans le système SAT d'Agon-Coutainville. La description du suivi par l'opérateur de la station d'épuration (SAUR) de la quantité, la qualité, ainsi que la position des arrivées des STWW dans les bassins du SAT est présentée dans cette partie.

II.2.2.1. Fonctionnement général de la station d'épuration

Réseau d'assainissement séparatif

La station d'épuration d'Agon-Coutainville récupère les eaux usées des communes d'Agon-Coutainville, de Blainville-sur-mer, de Tourville-sur-Sienne et de Heugueville-sur-Sienne. Les eaux usées sont acheminées à la station d'épuration par un réseau d'acheminement collectif des eaux usées. Le réseau est de type séparatif : les eaux usées à traiter ne sont en théorie que des eaux domestiques : les eaux vannes (toilettes) et les eaux grises (douche, lavabo), sans les eaux pluviales urbaines. Le réseau séparatif permet en théorie de ne pas engorger le réseau d'acheminement des eaux usées lors d'évènements pluvieux importants et ainsi éviter de rejeter les eaux usées brutes sans traitement lorsque les volumes à traiter dépassent la capacité nominale de la station.

Eaux claires parasites

Néanmoins, des eaux claires parasites peuvent entrer dans le réseau d'acheminement des eaux usées par les anomalies du réseau (branchements incorrects, cassures, fissures). Comme beaucoup de réseaux, le réseau d'Agon-Coutainville récupère une proportion importante d'eaux parasites (*p.ex.* eau pluviale, eau de nappe, eau de mer), qui sont alors acheminées vers la station d'épuration et augmentent fortement les volumes à traiter par la station d'épuration. Pour l'année 2014 par

exemple, en 2014, le réseau de collecte des eaux usées a reçu un volume d'eaux claires parasites estimé à 350 000 m³, soit 53 % des eaux traitées par la station d'épuration (SAUR, 2014).

Fonctionnement général

La station d'épuration est une station d'épuration par boues activées avec une capacité de traitement de 33500 EH soit une capacité de traitement de 2010 kg/j de DBO5. La capacité nominale hydraulique de la station est de 5025 m³/j (SAUR). Un bassin tampon de 1500 m³ permet en cas de surcharge hydraulique du réseau, de soulager la station et d'éviter l'utilisation du système d'urgence de by-pass d'eaux brutes vers le milieu naturel. Les eaux usées sont traitées par un traitement primaire (dégrillage, désablage) ainsi qu'un traitement secondaire (boues activées). Le traitement par boues activées est un traitement biologique avec apport artificiel d'oxygène permettant une phase aérobie qui dégrade la matière organique, et transforme l'azote ammoniacal en nitrate. Un bassin d'aération est maintenu en conditions anoxiques pour permettre la dénitrification des eaux usées. Le long du traitement de l'eau usée, la station est composée d'un pré-dégrillage, d'une station de pompage, d'un bassin tampon, d'un dégrillage rotatif, d'un séparateur d'huile, d'un clarificateur à sable, de deux bassins d'aération (4000 m³) et d'un clarificateur de 470 m².

II.2.2.2. Les eaux usées traitées secondaires (STWW)

II.2.2.2.1. Débits de STWW

Les débits moyens issus de la station d'épuration de 2010 à 2021 sont de de 1525 ± 839 m³/j. Les variations de débit en sortie de la station sont fortes et liées à des facteurs anthropiques (variations du nombre d'habitants) et/ou naturels (impactant la proportion d'eaux parasites). Sur la période « hivernale » : d'octobre à mars, la moyenne des débits (en entrée et en sortie de STEU) est de 1728 ± 845 m³/j avec des maxima pouvant atteindre 5500 m³/j et des minima de 379 m³/j tandis

que sur la période « estivale » : d'avril à septembre, le débit moyen est plus faible, il est de $1235 \pm 299 \text{ m}^3/\text{j}$ avec des maxima de $3600 \text{ m}^3/\text{j}$ et des minima $174 \text{ m}^3/\text{j}$. Ces valeurs plus fortes d'Octobre à Mars sont principalement expliquées par l'infiltration d'eaux claires parasites dans le réseau d'acheminement des eaux usées, plus importantes en période de fortes précipitations et en période de hautes eaux en hiver.

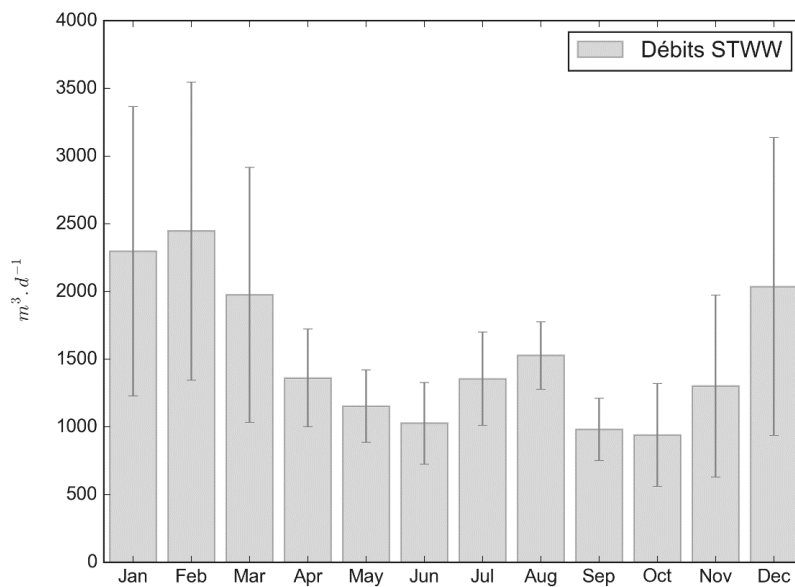


Figure II-8: Variations mensuelle inter-annuelles et écart types des débits journaliers acheminés par le réseau de collecte pour traitement par la STEU sur la période 2010-2021.

II.2.2.2.2. Qualité des STWW

Cette partie présente uniquement les données réglementaires de qualité acquises par la SAUR en entrée et en sortie de la STEU. Ces données concernent sur la période 2006-2021 les eaux usées brutes en entrée de station d'épuration et les STWW en sortie de station.

D'une manière générale, la station de traitement permet un bon abattement des paramètres règlementaires (Tableau II-2), en effet l'abattement est de 96 à 100% pour la MES, DCO, DBO5, azote, et pathogènes, seul le phosphore total a un plus faible abattement de 52%. Picot-Colbeaux *et al.* (2020) ont montré que dans les STWW d'Agon-Coutainville, 99 % des échantillons d'eau (sur 750 à 900 analyses entre 2006 et 2018) respectent les recommandations de qualité pour la plupart des substances inorganiques et organiques réglementées au cours des 13 dernières années. Il existe une exception pour les concentrations de phosphore total et la demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO5), pour lesquelles 86 % et 16 % des échantillons prélevés dépassent respectivement la valeur seuil réglementée (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). Une forte variabilité temporelle des concentrations dans les eaux brutes et STWW est observée sur les paramètres règlementaires (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Concentrations moyennes et écarts types des paramètres règlementaires mesurés par la SAUR sur les eaux brutes et STWW sur la période de 2006-2021 sur 370 mesures (DCO, MES) à 770 (autres paramètres).

Paramètres mesurés	Eaux brutes	STWW	Abattement %
pH	7.6 ± 0.2	7.8 ± 0.2	-
MES (mg/L)	353.7 ± 197.2	3.1 ± 16.3	99.1
DCO (mg/L)	665.4 ± 314.1	24 ± 34.6	96.4
DBO5 (mg/L)	266.8 ± 121.9	2.3 ± 1.6	99.1
Azote Kjeldhal (mg/L)	78 ± 29.6	2 ± 1.8	97.4
Azote en N-NH4 (mg/L)	54.5 ± 21.7	0.9 ± 1.6	98.3
Azote en N-NO2 (mg/L)	0.1 ± 0.2	0 ± 0.1	-
Azote en N-NO3 (mg/L)	0.3 ± 0.5	1 ± 0.8	-
Phosphore total (mg/L)	8.7 ± 3.6	4.2 ± 2.8	51.9
Escherichia coli (N/100ml)	3.4 · 10 ⁹ ± 2.8 · 10 ¹⁰	1.8 · 10 ⁵ ± 1.8 · 10 ⁶	100.0
Entérocoques (N/100ml)	1.8 · 10 ⁷ ± 4.3 · 10 ⁷	3.8 · 10 ⁴ ± 3.6 · 10 ⁵	99.8

Dans les eaux usées brutes

Les mesures de MES, DBO5 illustrent des variations temporelles importantes de qualité (Figure II-9). La DBO5 par exemple atteint des concentrations moyennes maximales en juillet (367 ± 77 mg/L) et minimales en février (115 ± 70 mg/L). Les fortes variations saisonnières de DBO5 (et MES, DCO) reflètent la contribution des eaux parasites dans les eaux usées brutes, qui est plus abondante en période hivernale, induisant une dilution des eaux brutes. Les variations saisonnières de qualité des eaux usées sont donc expliquées par (1) la dilution en période hivernale par la contribution d'eaux claires parasites de concentrations très faibles en matière organique et donc en MES, DCO, DBO5 et (2) une augmentation de la charge polluante (MES, DCO, DBO5) en période estivale par l'augmentation des flux de matière organique (augmentation due au tourisme).

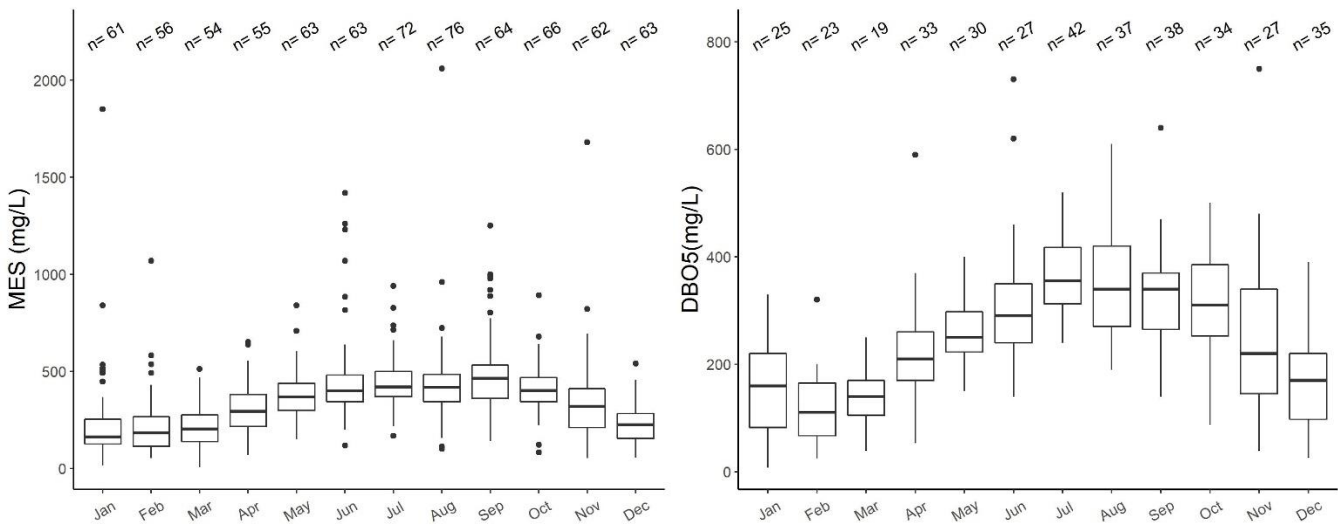


Figure II-9 : Boxplot des concentrations en nitrates et DBO5 total mesurés par mois dans les STWW entre 2006 et 2021. Les points sont les valeurs au-delà de 1,5 x les interquartiles 1 et 3.

Dans les STWW

Les paramètres règlementaires bien abattus (*p.ex.* DBO5, DCO, MES) mesurés par la station de traitement n'indiquent pas cette même tendance saisonnière de concentrations en sortie de station d'épuration (illustré sur les paramètres DBO5, Figure II-10). Seul le phosphore total présente une variation saisonnière de concentrations (Figure II-10), avec des concentrations moyennes maximales en septembre (7 ± 1.9 mg/L) et minimales en février (2.1 ± 0.9 mg/L).

En plus de variations ponctuelles, les paramètres règlementaires mesurés montrent clairement une variation saisonnière de la qualité des eaux usées. Cette variation est visible dans les STWW sur les paramètres peu abattus par la STEU (*p.ex.* phosphore, Figure II-9). Ces variations sont principalement causées par un effet combiné (1) de l'augmentation touristique d'août à septembre (2) d'une dilution par des eaux claires parasites de plus faibles concentrations (*p.ex.* phosphore, matière organique), ponctuellement ou saisonnièrement.

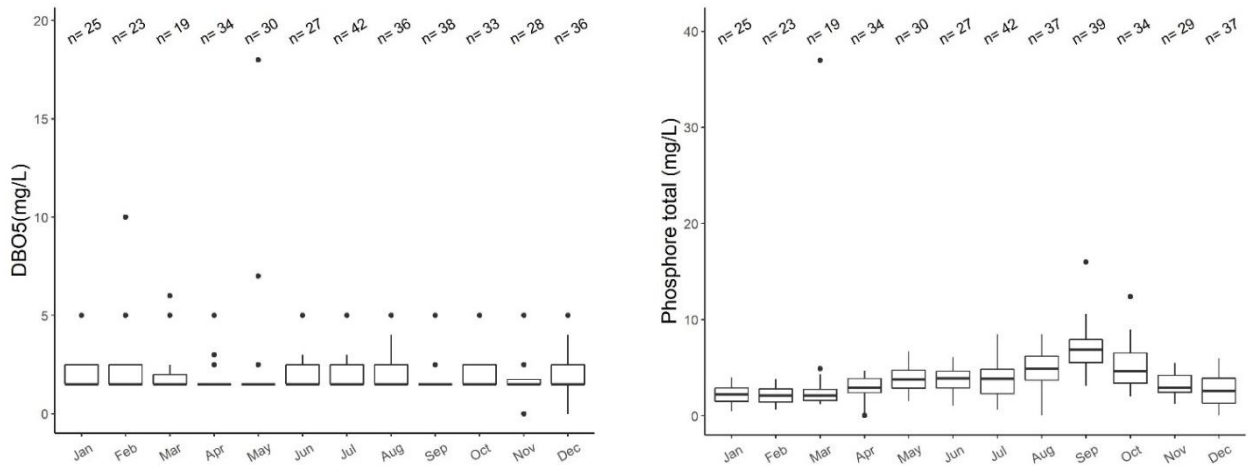


Figure II-10 : Boxplot des concentrations en nitrates et phosphore total mesurés par mois dans les STWW entre 2006 et 2021. Les points sont les valeurs au-delà de $1,5 \times$ les interquartiles 1 et 3.

II.2.2.2.3. Alternance des zones de rejets de STWW vers le SAT.

Les STWW sont rejetées alternativement dans les différents bassins d'infiltration du SAT (bassin 1, bassin 2 et bassin 3) par un système de vannes manuelles disposées le long des différents bassins et alimentant entre 4 et 8 points de rejet par bassin (*Figure II-11*). La position des points de rejets a été précisément mesurée par GPS différentiel au niveau des bassins 1 et 2 ; les positions sur le bassin 3 sont uniquement estimées.

Les dates de basculement des rejets de STWW d'un bassin à l'autre ne sont pas archivées rigoureusement, la connaissance précise de l'évolution des volumes infiltrés sur chaque bassin de 2010 à 2021 n'est pas non plus connue ; seul un calendrier théorique et les informations recueillies de mémoire auprès des techniciens de l'opérateur sont disponibles (Tableau II-3). En théorie les différents bassins d'infiltration sont alimentés suivant le calendrier suivant : d'avril en mai pour le bassin n°1, de juin à septembre pour le bassin 2, d'octobre à mars pour le bassin n°3. En période hivernale, les bassins d'infiltration sont parfois tous alimentés pour éviter une surcharge du réseau hydraulique et l'inondation de la station d'épuration, sans connaissance exacte de la répartition des volumes entre les trois bassins d'infiltration. A partir de janvier 2019, l'alternance des rejets des STWW dans les bassins d'infiltration est arrêtée pour des raisons techniques. Depuis cette date, toutes vannes ouvertes, le volume de STWW est infiltré en continu dans les trois bassins toujours sans informations précises. C'est à partir de juin 2021 que l'alternance des rejets est rétablie selon la planification théorique définie initialement.

Tableau II-3 : Calendrier de l'alternance théorique de rejets de STWW dans les trois bassins d'infiltration.

Période	Bassin 1	Bassin 2	Bassin 3
Avril à mai	100%	0	0
Juin à septembre	0	0	100%
Octobre à mars*	0	100%*	0
*dont possibilité de décembre à février	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>
Janvier 2019 à juin 2021	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>

* : adapté, en période hivernale, le débit rejeté dans les bassins est réparti sur les différents bassins.

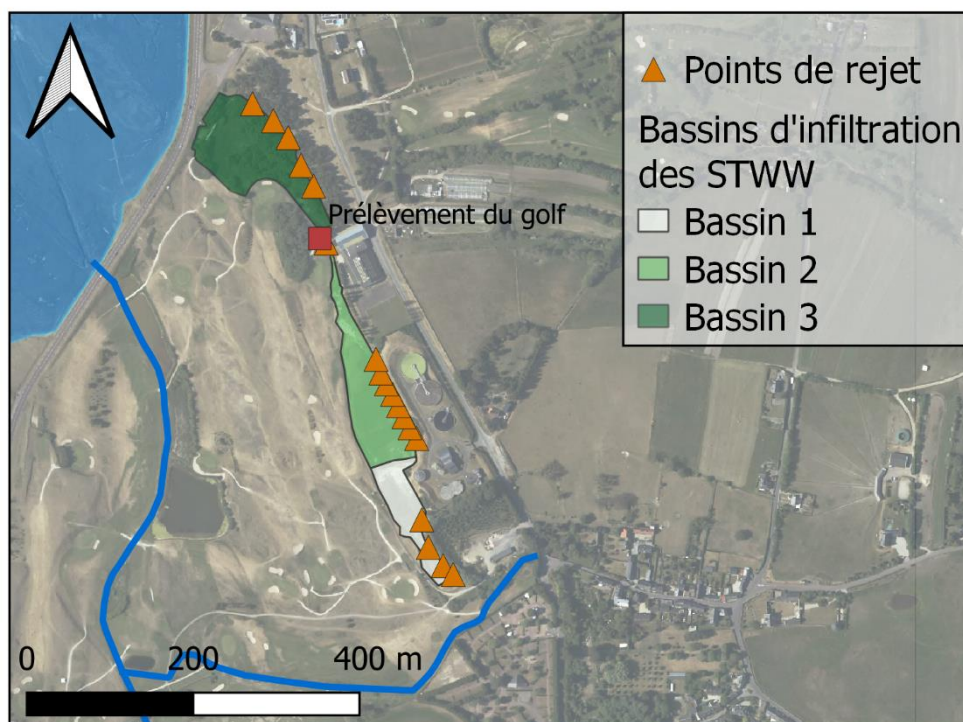


Figure II-11 : Présentation du système SAT ; les bassins d'infiltration, points de rejets et prélèvements pour l'irrigation du Golf.

II.3. DONNEES ACQUISES ET UTILISEES DANS LA THESE

Les données disponibles sur le site d'Agon-Coutainville sont acquises soit dans le cadre réglementaire par l'exploitant de la station d'épuration, soit lors de projets de recherche (le projet H2020-AQUANES, le projet interne recherche BRGM PEPITHIDE et le projet Européen JPI-WATER EVIBAN associé à ces travaux de thèse) avec des objectifs différents. Les données sont acquises dans et aux alentours du SAT (Figure II-12), avec des paramètres (qualité et quantité), dates et fréquences de suivi, variables suivant les sites.

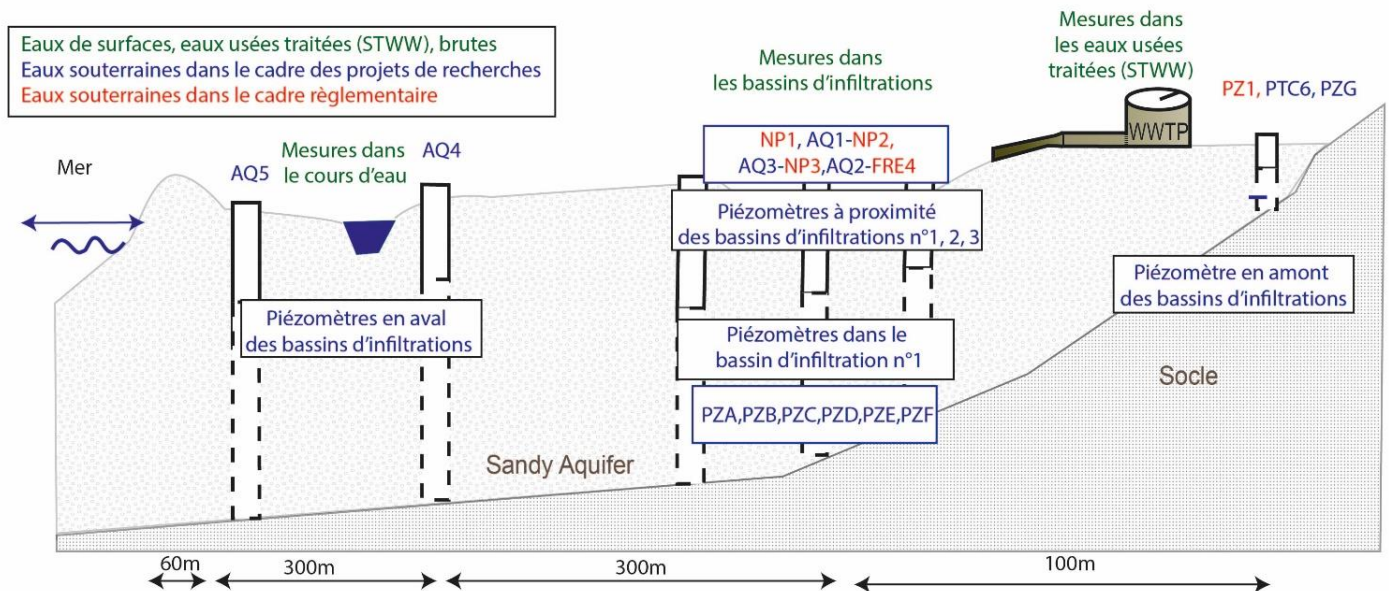


Figure II-12 : Coupe schématique verticale du système SAT de Agon-Coutainville et mesures effectuées sur les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de station d'épuration (STWW ou eaux usées brutes).

Données réglementaires

Dans le cadre réglementaire selon l'arrêté préfectoral (Préfecture de la Manche, 2001), les données acquises concernent la qualité (1) des eaux en entrée et sortie de station d'épuration (2) des eaux souterraines de la nappe des sables sur plusieurs piézomètres situés à proximité des bassins d'infiltration (Figure II-12).

Données acquises dans le cadre des projets de recherches

Dans le cadre de projets de recherches, les données acquises concernent (1) le suivi de la qualité et de la quantité des eaux sur le site (2) l'acquisition de données de haute fréquence lors d'une expérimentation sur le terrain (3) des données de sol prélevés sur le site. Le suivi des eaux sur le site dans le cadre des projets de recherche comprend (Figure II-12) (1) les eaux souterraines de la nappe des sables dans et autour du SAT avec le suivi d'un total de 18 piézomètres placés : en amont des bassins d'infiltration, à proximité des bassins d'infiltration et plus en aval entre les bassins d'infiltration et la mer, (2) les eaux de surface, et (3) les eaux en sortie de station d'épuration (STWW). Le suivi de ces eaux est réalisé soit par des campagnes de mesures ponctuelles ou des enregistrements automatiques en continu.

Présentation de l'ensemble des mesures et prélèvements sur le site d'Agon-Coutainville

Les coordonnées géographiques des différents points de suivi ont été obtenues avec un GPS différentiel. La position des points de mesures des eaux souterraines et eaux de surface est présentée dans la Figure II-13. Du fait de leur proximités, couples de piézomètres AQ1 et NP2, AQ2 et FRE4, AQ3 et NP3 sont regroupés pour plus de clarté.

La nomenclature des piézomètres utilisées ici se réfère à celle faite par les foreurs lors de la mise en place des premiers piézomètres (Lithologic, 2014). Cette nomenclature diffère par rapport l'opérateur SAUR (PZ1= PZ1, NP1= PZ2, NP2 = PZ3, FRE4 = PZ4 et NP3 =PZ5).

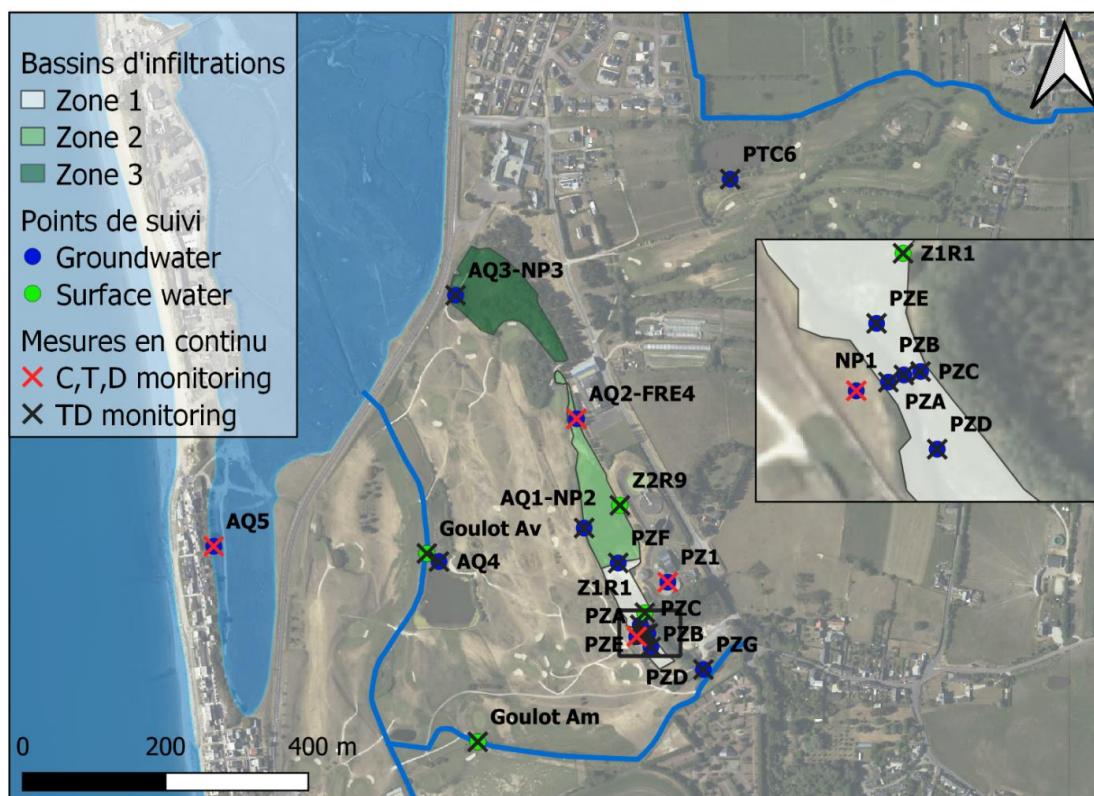


Figure II-13 : Ensemble des points suivi sur le site de Agon-Coutainville et mesures en continu de conductivité, température, niveau (CTD) ou température, niveau (TD) installés pour le suivi des eaux de surface et des eaux souterraines.

II.3.1. Historique de suivi du site

Suivi réglementaire des eaux de station d'épuration et des eaux souterraines

Le site d'Agon-Coutainville est suivi depuis plus de 20 ans dans un cadre réglementaire. Les mesures réglementaires de l'exploitation de la station d'épuration s'inscrivent dans le cadre de (1) l'arrêté du 22 juin 2007 (Arrêté du 22 juin 2007, 2007) relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5, (2) l'arrêté préfectoral autorisant et réglementant la station d'épuration et l'épandage des boues de la commune d'Agon-

Coutainville (Préfecture de la Manche, 2001) qui préconise la mise en place de surveillance adaptée des eaux souterraines à proximité des bassins d'infiltration afin de s'assurer de l'absence de détérioration de la qualité de l'eau souterraine réceptrice. Initialement 7 piézomètres étaient surveillés dans le cadre de cet arrêté. Ces piézomètres ont été réhabilités/rebouchés et nouvellement installés en 2014 (Lithologic, 2014) à côté des anciens piézomètres existants. Ainsi, depuis 2014, 5 piézomètres (NP1, NP2, NP3, FRE4 et PZ1) sont suivis par l'exploitant de la station d'épuration.

Suivi dans le cadre des projets de recherche AQUANES

Dans le cadre du projet européen AQUANES (2016-2018) dont les objectifs étaient de démontrer la synergie entre les solutions naturelles et ingénierées (STEU) et mettre en évidence l'efficacité du MAR/SAT (Pettenati *et al.*, 2019), le site a fait l'objet d'investigations de (1) la qualité des eaux à proximité des bassins d'infiltration par des analyses chimiques avec une attention particulière sur les TrOCs, (2) du suivi du biseau salin par l'implantation de systèmes d'enregistrement en continu (niveau d'eau, température, conductivité électrique). Dans l'objectif d'évaluer en continu l'effet du système SAT sur l'aquifère dunaire, des piézomètres (AQ1-AQ2-AQ3-AQ4-AQ5-PTC6) ont été installés en 2017, soit directement aux côtés des anciens piézomètres ou sur des points plus éloignés des bassins d'infiltration jusqu'à la mer. Pour les mesures de la qualité des eaux, 6 campagnes d'analyses chimiques ont été réalisées entre 2016 et 2018 sur les piézomètres NP1, NP2, NP3, PZ1, PTC6.

Suivi dans le cadre de la thèse

Dans le cadre de la thèse, un transect de piézomètres sur cette zone et des piézomètres aux alentours de la zone 1 ont été installés (PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF, PZG) pour un suivi annuel de la qualité des eaux et des écoulements proches des bassins d'infiltration. Des points de surveillance des eaux de surface (Goulot Av, Goulot Am, Z1R1, Z2R9) ont été instrumentés pour la mesure du

niveau d'eau des cours d'eau et de niveaux de l'eau en surface des bassins d'infiltration. Des campagnes d'analyses chimiques ont été réalisées entre 2020 et 2021 sur un suivi sur les piézomètres existants et des nouveaux piézomètres installés.

II.3.2. Description des données disponibles sur les eaux.

Dans la suite du document, sont détaillés (1) le matériel, les paramètres des mesures acquis en continu, (2) les analyses, fréquences des mesures ponctuelles réglementaires, (3) les prélèvements et analyses pour l'acquisition des mesures ponctuelles des campagnes spatiales (2016-2021).

Une synthèse de ces données est présentée dans les tableaux 4, 5 et 6 : les mesures de qualité et de quantité acquises dans le cadre des projets de recherche dans le Tableau II-4, les données réglementaires de qualité des eaux dans le Tableau II-5 et les mesures en continu dans le Tableau II-6.

Tableau II-4 : Synthèse des données retenues parmi celles acquises dans le cadre des campagnes d'analyses chimiques et de campagnes de mesures piézométriques sur le site d'étude de Agon-Coutainville.

Points de mesures	Paramètres mesurés		Période	Dates des campagnes	Sources
	quantité	qualité			
STWW		Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.+	2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
Eaux souterraines					
PZ1	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2016-2021	mai 2017 aout 2020 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
			2016-2021	mai 2017 avr 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2020 juin 2021	AQUANES - Thèse
NP1	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 jan 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
			2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 jan 2018 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
NP2	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
			2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
NP3	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2006-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
			2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 fev 2021 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
FRE4	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2006-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
			2016-2021	oct 2016 mai 2017 sep 2017 avr 2018 oct 2018 oct 2020 mars 2021 juin 2021	AQUANES - Thèse
PTC6	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + Température +pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2006-2021	mai 2017 sep 2019 avr 2018	AQUANES
			2006-2021	mai 2017 sep 2019 avr 2018	AQUANES
PZA	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZB	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZC	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZD	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZE	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZF	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
PZG	Piézométrie	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Eh + O ₂ + Conduct.	2020	oct 2020 mars 2021 juin 2021	Thèse/EVIBAN
RU1-3-4-5-6	Niveau d'eau	Majeurs, + traces + TrOCs + COT, COD, CID + Température + pH + Conduct.	2020	mars 2021	Thèse/EVIBAN

Prélèvements pour analyses BRGM + EPHE/METIS

Prélèvements pour analyses BRGM

Prélèvements pour analyses EPHE/METIS

Tableau II-5 : Données règlementaires de la qualité des eaux acquises sur les eaux brutes, sorties de stations d'épuration (STWW) et dans les eaux souterraines

	Paramètres mesurés	Période des mesures acquises	Nombre d'analyses par an
Eaux usées brutes et STWW	Demande chimique en oxygène (DCO)	2006-2021	52
	Matières en suspension (MES)	2006-2021	52
	pH	2006-2021	52
	NH ₄ ⁺	2006-2021	24
	Azote Kjeldahl (NTK)	2006-2021	24
	Phosphore total	2006-2021	24
	Pathogènes (E.Coli, Entérocoques)	2006-2021	24
	Demande biologique en oxygène (DBO5)	2006-2021	24
Eaux souterraines : PZ1, NP1, NP2, NP3, FRE4	NH ₄ ⁺	2006-2021	12 à 14
	NO ₃ ⁻	2006-2021	12 à 14
	Phosphore total	2006-2021	12 à 14
	Cl ⁻	2006-2021	12 à 14
	E.Coli	2006-2021	12 à 14

Tableau II-6 : Synthèse des mesures en continu disponibles sur le site d'étude de Agon-Coutainville ; mesures de Conductivité (C), Température (T), Niveaux (D) et matériel installé.

Données en continu

Points de mesures	Matériel	Type d'eau	Paramètres mesurés	Période	Fréquences de mesures	Sources
PZ1	CTD Diver	Eau souterraine	CTD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
	Reefnet	Eau souterraine	TD		15 minutes	
NP1	CTD Diver	Eau souterraine	CTD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
NP2						
AQ1	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	TD	2017-2021*	15 minutes*	SAUR
FRE4						
AQ2	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	CTD	2017-2021*	15 minutes*	SAUR
NP3						
AQ3	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	TD	2017-2021*	15 minutes*	SAUR
AQ4	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	TD	2017-2021*	15 minutes*	SAUR
AQ5	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	CTD	2017-2021*	15 minutes*	SAUR
PTC6	<i>SAUR (Imageau)</i>	Eau souterraine	TD	2017-2017*	15 minutes*	SAUR
PZA	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZB	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZC	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZD	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZE	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZF	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
PZG	Reefnet	Eau souterraine	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
Z1R1	Dipper-PT	Eau de surface	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
Z2R9	Dipper-PT	Eau de surface	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
Goulot Av	Dipper-PT	Eau de surface	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
Goulot Am	Dipper-PT	Eau de surface	TD	2020-2021	15 minutes	Thèse/EVIBAN
Données du niveau de la mer	Modélisation du niveau de mer			2010-2021	Horaire	BRGM
Données de précipitations et ETP	Mesures aux stations météorologiques			2010-2021	Horaire	Météo-France
Débits de STWW	Mesure radar, canal Venturi			2017-2021	Horaire	SAUR
	Mesure radar, canal Venturi			2007-2021	Journalier	SAUR

* nombreuses lacunes et modifications des fréquences de mesures.

II.3.2.1. Mesures en continu

Sondes en continu depuis 2017 dans la nappe des sables

Les sondes de niveau d'eau et température sont installées dans les piézomètres AQ1-AQ2-AQ3-AQ4-AQ5 (Garceran, 2017) où les données sont gérées par l'entreprise SAUR (IMAGEAU). La fréquence de mesure est de 15 minutes avec une précision centimétrique des mesures piézométriques. Les mesures de pression sont couplées à des mesures de conductivité électrique aux piézomètres AQ5, AQ2. Les mesures sont acquises en continu depuis avril 2017, néanmoins, des difficultés ont été rencontrées pour obtenir des données complètes (télétransmission, maintenance du matériel) et des fréquences de mesures stables. Au piézomètre PTC6, des mesures de pression sont acquises temporairement entre mai 2017 et septembre 2017 au pas de temps horaire.

Sondes en continu installées pendant la thèse dans la nappe des sables en dans les eaux de surfaces

Des sondes Reefnet (Sensus Ultra, Reefnet®) de mesure de pression, température sont installées dans les piézomètres PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF, PZG et des sondes CTD-Diver (Van Essen®) de mesure pression température et conductivité sont installées dans les piézomètres PZ1 et NP1. Les mesures sont couplées à une mesure de la pression atmosphérique pour la compensation en niveau d'eau. Des sondes Dipper-PT (SEBA Hydrometrie ®) sont installées sur les points de mesures d'eau de surface : cours d'eau du Goulot Av, Goulot Am et sur les points de rejets en zone 1 (Z1R1) et zone 2 (Z2R9). Les sondes sont couplées à une compensation atmosphérique pour les mesures du niveau d'eau dans les bassins d'infiltration et les cours d'eaux. Les mesures sont acquises en continu depuis octobre 2020, avec une fréquence de mesure de 15 min.

Données de débits de la STEU, climatiques et de marées.

La station de traitement dispose d'un dispositif de mesure et d'enregistrement des débits amont et aval de la station. Les débits sont mesurés par un laser dans un canal Venturi. Les données horaires de débits de STWW sont transmises par l'opérateur (SAUR) entre 2017 et 2021 et les données journalières entre 2006 et 2021.

Les données climatiques : précipitation et ETP horaires, acquises depuis 2010 ont été présentées en partie Données météorologiques (p.102). Les chroniques de niveau d'eau de mer modélisées (D.Idier, BRGM) sur la côte de Agon-Coutainville sont disponibles depuis 2010 (cf II.2.1.5, p.103).

II.3.2.2. Données ponctuelles

II.3.2.2.1. *Données chimiques dans le cadre de la surveillance réglementaires des STWW et des eaux souterraines*

Les mesures règlementaires sont transmises par la SAUR entre 2006 et 2021. Les données concernent à la fois les débits en entrée/sortie de station d'épuration, les paramètres chimiques règlementaires en entrée/sortie de station d'épuration et les paramètres chimiques règlementaires dans les eaux souterraines réceptrices aux piézomètres NP1, NP2, NP3, FRE4, PZ1.

Les paramètres règlementaires mesurés dans les eaux en entrée et sortie de STEU (Tableau II-5) sont : l'azote ammoniacal (NH_4^+), l'azote Kjeldahl (NTK), phosphore total, bactéries pathogènes notamment *E. Coli*, demande biologique en oxygène en 5 jours (DBO5) et la demande chimique en oxygène (DCO). La fréquence des mesures est bimensuelle pour la DCO et les MES et hebdomadaire pour les autres paramètres.

Les paramètres réglementaires mesurés dans les eaux souterraines (Tableau II-5) sont : NH_4^+ , NO_3^- , Pt, Cl⁻, Escherichia coli. La périodicité des mesures est mensuelle de septembre à juin et bimensuelle de juillet à août, soit 12 à 14 mesures/an.

II.3.2.2.2. *Données chimiques acquises dans le cadre des projets de recherche*

Les prélèvements sont analysés par les laboratoires BRGM et EPHE/METIS. Lors des prélèvements, les paramètres physico-chimiques : pH, potentiel redox (Eh), conductivité électrique et température ainsi que le niveau d'eau, sont mesurés.

a) Description des prélèvements

Les prélèvements pour les analyses réalisées au laboratoire BRGM concernent les piézomètres : PZ1, NP1, NP2, NP3, FRE4, PTC6 et les STWW. Entre 2016 et 2021, sept campagnes de prélèvements ont été effectuées (Tableau II-4) sur ces piézomètres, dont une supplémentaire uniquement au piézomètre NP1.

Les prélèvements pour les analyses réalisées au laboratoire EPHE/METIS concernent les piézomètres : PZ1, NP1, NP2, NP3, FRE4, ainsi que sur les piézomètres PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF, PZG et les STWW. Entre 2020 et 2021, quatre campagnes de prélèvements ont été effectuées (Tableau II-4). Cinq points supplémentaires dans le cours d'eau du Goulot ont été prélevés pour analyses lors de la campagne de prélèvement de mars 2020 (RU1, RU3, RU4, RU5, RU6).

Les prélèvements et analyses (BRGM et EPHE/METIS) n'ont pas pu être effectués aux piézomètres FRE4, PZA, PZB, PZC, PZE, PZF en février 2021 du fait du niveau d'eau trop important dans les bassins d'infiltration. De plus les prélèvements (destinés aux analyses BRGM) au piézomètre PZ1 en octobre 2016, septembre 2017, janvier 2018 et octobre 2018 n'ont pas pu

être effectués en raison du manque d'eau dans le piézomètre et uniquement 3 campagnes de prélèvements sont faites sur PTC6 (Tableau II-4).

b) Analyse des majeurs et éléments traces inorganiques

Les éléments majeurs et traces sont synthétisées dans le Tableau II-7. Dans les deux laboratoires, les éléments Na, Ca, Mg, K, Fe, Si sont mesurés par ICP/AES et les éléments Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ par chromatographie ionique. Les éléments traces sont mesurés par ICP-MS. Les éléments NO₃²⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄²⁻ sont analysés avec une méthode colorimétrique par spectrophotométrie. L'alcalinité est mesurée par potentiométrie ; les concentrations en CO₃²⁻/HCO₃⁻ sont calculées à partir des valeurs de l'alcalinité. Le carbone inorganique dissous (CID) est mesuré par acidification et détection infra-rouge. Le phosphore total est mesuré par méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. Le carbone organique dissous (COD) et carbone organique total (COT) sont mesurés par une oxydation chimique au persulfate de sodium à chaud. Les analyses de DCO et DBO5 sont sous-traitées au laboratoire SYPAC.

c) Analyse des TrOCs

Le protocole analytique pour les analyses BRGM est détaillé par Togola *et al.* (2014) et au laboratoire EPHE/METIS par Le Gaudu *et al.* (2022). Au laboratoire BRGM, 32 TrOCs sont analysés et au laboratoire EPHE, 58 TrOCs sont analysés (Tableau II-7).

Préparation des échantillons.

Les échantillons pour les analyses de TrOCs sont filtrés au laboratoire avant analyse (GFF, 0.7µm). Une première étape d'extraction sur cartouche d'extraction SPE (en anglais *Solide Phase Extraction*, cartouche et colonne d'extraction sur phase solide) permettant la concentration des

échantillons avant analyse est effectuée. Les analyses sont effectuées dans les jours qui suivent³ les prélèvements pour limiter la dégradation des composés.

Principe de l'analyse des TrOCs

Une méthode séparative est ensuite utilisée pour l'analyse des composés présents dans les extraits : chromatographie en phase liquide (LC) couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS). Une courbe de calibration permet la quantification des molécules à partir de l'aire des pics du chromatogramme. Pour prendre en compte les effets de matrices et de pertes liés à la méthode (extraction et analyse), la quantification des molécules est corrigée par l'utilisation d'étalons internes, ajoutés avant l'extraction sur cartouche SPE. Les étalons internes sont des composés marqués isotopiquement ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que les composés ciblés. La correction de la quantification est calculée à partir du ratio entre la concentration mesurée et la concentration connue de l'étalon interne. Les limites de quantification sont fournies par les différents laboratoires (Le Gaudu *et al.*, 2022; Togola *et al.*, 2014), et estimées à partir d'un ratio signal/bruit chromatogramme supérieur à 10.

³ Les analyses au laboratoire EPHE/METIS lors de la campagne d'octobre 2020 ont été réalisées à plus de 1 mois après les prélèvements.

Tableau II-7 : Liste des éléments majeurs, traces et TrOCs analysées lors des campagnes BRGM et dans la thèse.

Majeurs	Traces	TrOCs (BRGM)	TrOCs (IPHE/METIS)	TROCS (IPHE/METIS) suite
Cl (Chlorures)	Al (Aluminium)	2_Hydroxyibuprofene	Paracétamol	Irgarol
Ca (Calcium)	As (Arsenic)	1_Hydroxyibuprofene	Aténolol	Fluoxétine
Na (Sodium)	Ag (Argent)	4_nonylphenol ramifié	Carbendazim	Isoproturon
K (Potassium)	B (Bore)	Acide fenofibrique	Codéine	3,4-dichloroanilline
SO4 (Sulfates)	Ba (Baryum)	Alprazolam	Déisopropylatrazine	Fluméquine
Mg (Magnésium)	Br (Brome)	Atenolol	Hydroxyatrazine	Kétoprofène
NH4 (Ammonium)	Be (Béryllium)	Benzotriazole	Triméthoprim	Propranolol
NO2 (Nitrites)	Cd (Cadmium)	Bezafibrate	Amoxicilline	Metazachlore
NO3 (Nitrates)	Cr (Chrome)	Bisphenol A	Enoxacine	Bezafibrate
PO4 (OrthoPhosphates)	Cu (Cuivre)	Bromazepam	Norfloxacine	Terbutylazine
PTOT (Phosphore)	F (Fluorures)	Caféine	Ofloxacine	Diazépam
SiO2 (Silice)	Fe (Fer)	Carbamazepine	Imidaclopride oléfine	Penoxsulam
CO3 (Carbonates)	Li (Lithium)	Clotrimazole	Ciprofloxacine	Prosulfuron
HCO3 (Bicarbonates)	Mn (Manganèse)	Cyclophosphamide	Imidaclopride urée	Ibuprofène
Carbone organique total COT	Ni (Nickel)	Diclofenac	Sulfaméthazine	Tébuconazole
Carbone organique dissous COD	Pb (Plomb)	Ethylparabene	Métoprolol	Diclofenac
Carbone inorganique dissous CID	Sr (Strontium)	Fenofibrate	Tetracycline	Métolachlore
	Zn (Zinc)	Furosemide	Déséthylatrazine	Tébufénozide
	Co (Cobalt)	Gemfibrozil	Tramadol	Diflufénican
	I (Iodure)	Ibuprofene	Enrofloxacine	Oxadiazon
		Ketoprofene	Imidaclopride	Pendiméthaline
		Lorazepam	Sulfaméthoxazole	Tébuconazole
		Methylparabene	Venlafaxine	Diflufénican
		Metoprolol	Terbutylazine	
		Naproxene	déséthyl	Oxadiazon
		Oxazepam	Propranolol	Pendiméthaline
		Paracetamol	Simazine	
		Propranolol	Acide Oxolinique	
		Sulfamethoxazole	Erythromycine	
		Tolyltriazole	Metolachlor OXA	
		Triclocarban	Carbamazépine	
		Triclosan	Clatihromycine	
		Trimethoprim	Oxazepam	
			Atrazine	

II.3.3. Données haute fréquence pour un essai de traçage opérationnel.

Un jeu de données a été acquis en octobre 2018, concernant les STWW et le piézomètre NP1 dans le cadre du projet de recherche interne BRGM PEPITHIDE. Un total de 17 prélèvements et analyses sur la période de 34 jours a été réalisé dans le cadre d'une expérience de traçage à l'échelle du site SAT de Agon-Coutainville. Le détail du protocole expérimental et des mesures sont présentés dans le chapitre 3. Ces travaux font l'objet d'un article dans le journal Science of Total Environment (Guillemoto *et al.*, 2022).

II.3.4. Données sur les sols.

Deux campagnes de prélèvements de sols ont été réalisées sur le site de Agon-Coutainville, dans le cadre du projet AQUANES et dans le cadre de cette thèse (Projet EVIBAN).

Prélèvements de sols.

Dans le cadre de AQUANES, des prélèvements ont été effectués en avril 2018 tous les 40cm de profondeur dans les sables proches du piézomètre NP1 et du bassin d'infiltration n°1. Dans le cadre de la thèse, des prélèvements de sables ont été réalisés lors de la création des nouveaux piézomètres PZA, PZB, PZC. Au PZA, les prélèvements ont été réalisés à la tarière tous les 30cm jusqu'à 150cm de profondeur. Aux PZB et PZC les prélèvements ont été réalisés tous les 20cm jusqu'à 80cm de profondeur, correspondant à la profondeur de la nappe (il n'est possible de prélever à une profondeur précise, une fois la zone saturée atteinte). Une grande partie des prélèvements ont été effectués dans des conditions de saturation en eau proche de 100%, le mélange des horizons prélevés lors des prélèvements est envisagé.

Analyses de la matière organique.

Les analyses de matière organique ont été faites sur les prélèvements de sols PZA (60-80cm), PZC (0-20, 20-40, 40-60, 60-80cm) et proche du NP1 (0-40, 40-80, 80-120, 120-160cm). Les analyses ont été réalisées au laboratoire BRGM par dosage du carbone organique et du carbone total par combustion sèche. Le carbone organique est analysé après élimination des carbonates par acidification. L'analyse est réalisée sur la fraction séchée à 38°C.

II.4. PREMIERE CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE DU SYSTEME SAT D'AGON-COUTAINVILLE.

Le système SAT de Agon-Coutainville est intégré dans un système naturel côtier soumis à des forçages environnementaux (météorologique, marée) mais également à des forçages opérationnels des rejets de la STEU (débits et qualité de STWW, alternance des zones de rejets). L'objectif de cette partie est de présenter une première caractérisation du fonctionnement hydrodynamique de la nappe des sables d'Agon-Coutainville autour des points suivants :

- L'identification des écoulements à l'échelle site d'Agon-Coutainville à partir des données piézométriques,
- L'identification des principaux pôles de mélanges qui caractérisent les eaux souterraines à partir des données des éléments majeurs mesurés dans les eaux souterraines et les STWW,
- Une caractérisation spatio-temporelle des forçages environnementaux et opérationnels qui influent sur le fonctionnement hydrodynamique du SAT et la contribution des différents pôles de mélanges avec (1) l'identification de ces forçages à travers une description des chroniques de niveaux piézométriques et de conductivité électrique, (2) l'identification dans le temps et dans l'espace de la contribution des différents forçages sur les eaux souterraines.

II.4.1. Caractérisation générale des écoulements.

Les principales directions d'écoulement, les principaux gradients hydrauliques de la nappe des sables et leurs variations temporelles sont identifiées à partir de quatre campagnes de mesures des niveaux piézométriques. Pour cela, deux campagnes de mesures en période de basses eaux (septembre 2017 – octobre 2020) et hautes eaux (avril 2018 – février 2020), sur deux années hydrologiques sont choisies (Figure II-14). Les niveaux piézométriques sont mesurés ponctuellement aux piézomètres NP1, NP2, FRE4, NP3, PTC6, auxquels s'ajoutent les données acquises en continu aux piézomètres AQ1-AQ2-AQ3-AQ4-AQ5. Les mesures sont regroupées au

sein des couples de piézomètres AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3 de par leur très proche proximité.

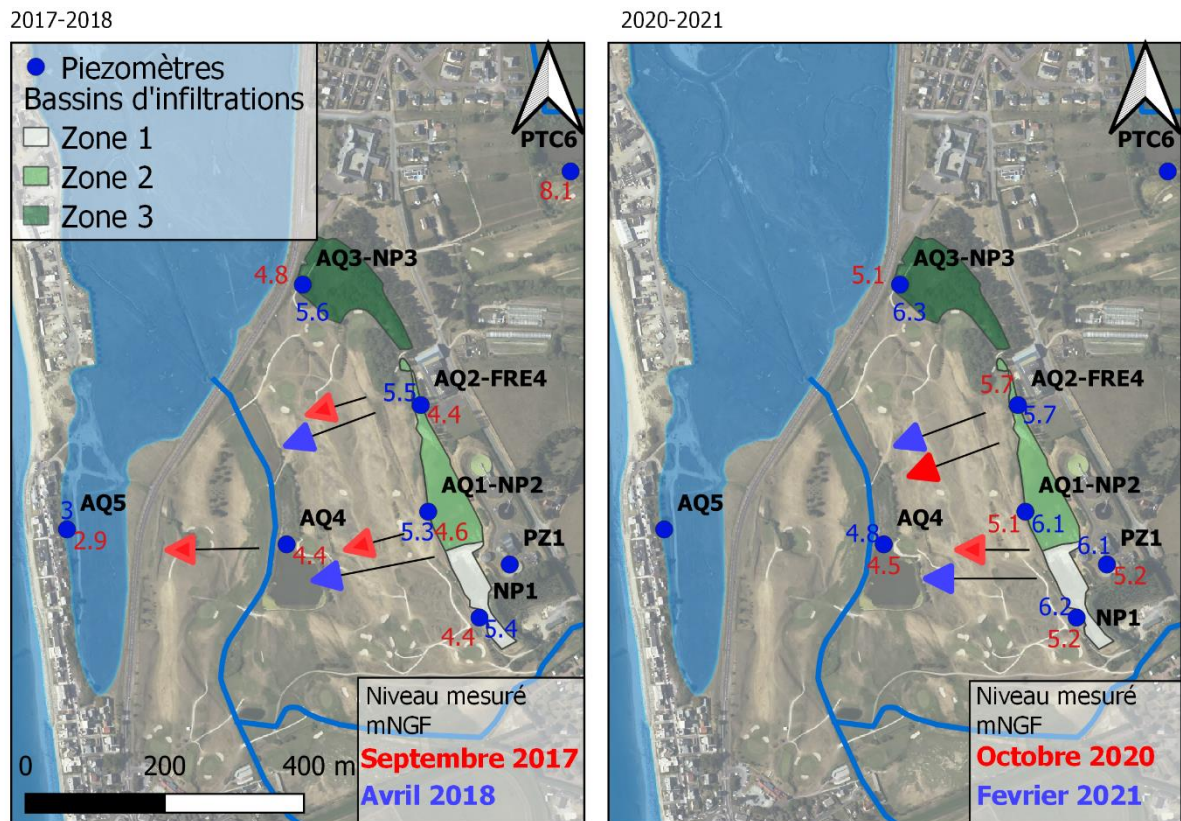


Figure II-14 : Carte des niveaux piézométriques (en mNGF) des campagnes spatiales de septembre 2017-avril 2018 (gauche) et octobre 2020 - février 2021 (droite) sur le site de Agon-Coutainville. Les principales directions d'écoulement sont indiquées par les flèches.

D'une manière générale, les écoulements principaux sont dirigés depuis les bassins d'infiltration vers le cours d'eau du Goulot et la mer, les niveaux piézométriques étant plus élevés autour des bassins d'infiltration (NP1, AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3) que proche du Goulot (AQ4) ou la mer (AQ5). Les gradients varient de $9,7 \cdot 10^{-4}$ à $6,0 \cdot 10^{-3}$ entre les bassins d'infiltration (au AQ1-NP2) et le cours d'eau du goulot ou la mer (AQ4 ou AQ5) selon les différentes campagnes. Des écoulements sont toutefois possibles entre bassins d'infiltration, par exemple entre le AQ3 et AQ2-

FRE4 en février 2021 (gradient de $2.5 \cdot 10^{-3}$) ou entre AQ2-FRE4 et AQ1-NP2 (gradient de $2.5 \cdot 10^{-3}$) en février 2021.

Variation temporelle des gradients hydrauliques

La comparaison des niveaux entre années hydrologiques (Figure II-14) montre des variations temporelles importantes des gradients entre le AQ1-NP2 et AQ4, notamment en septembre 2017 où le gradient ($9.7 \cdot 10^{-4}$) est environ 3 fois plus faible qu'en octobre 2020 ($2.9 \cdot 10^{-3}$). Des variations sont également identifiées entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux (*p.ex.* $2.9 \cdot 10^{-3}$ contre $6.5 \cdot 10^{-3}$ entre octobre 2020 et février 2021).

Battement de nappe et épaisseur de ZNS dans les bassins d'infiltration

A partir des différentes campagnes, les battements de nappe au niveau des bassins d'infiltration sont de l'ordre de 1m. En période de hautes eaux, la nappe peut déborder, le niveau piézométrique atteint alors des niveaux supérieurs à l'altitude du sol des bassins (5.4 mNGF en moyenne) ce qui induit qu'il n'y ait parfois plus de ZNS en hautes eaux. En basses eaux, l'épaisseur de la zone non saturée peut atteindre 1 m.



Figure II-15 : Photos du bassin d'infiltration n°1 (piézomètre NP1) en conditions de hautes eaux (février 2021) et basses eaux (octobre 2020).

II.4.2. Caractérisation des pôles et contributions des forçages sur le SAT

II.4.2.1. Caractérisation géochimique des eaux : apport des éléments majeurs.

L'analyse des éléments majeurs permet de caractériser les signatures géochimiques des eaux souterraines de la nappe des sables, comparée aux STWW (rejets de la STEU) et ainsi identifier les différents pôles de mélanges caractéristiques du site d'étude et la variation de contribution de ces pôles dans le temps (sept campagnes de 2016 à 2021) et dans l'espace sur les piézomètres à proximité des bassins d'infiltration NP1, NP2, NP3, FRE4 et en amont des bassins d'infiltration PZ1. Le diagramme de Piper (Figure II-16) présente les caractéristiques géochimiques des eaux souterraines et des STWW pour ces campagnes.

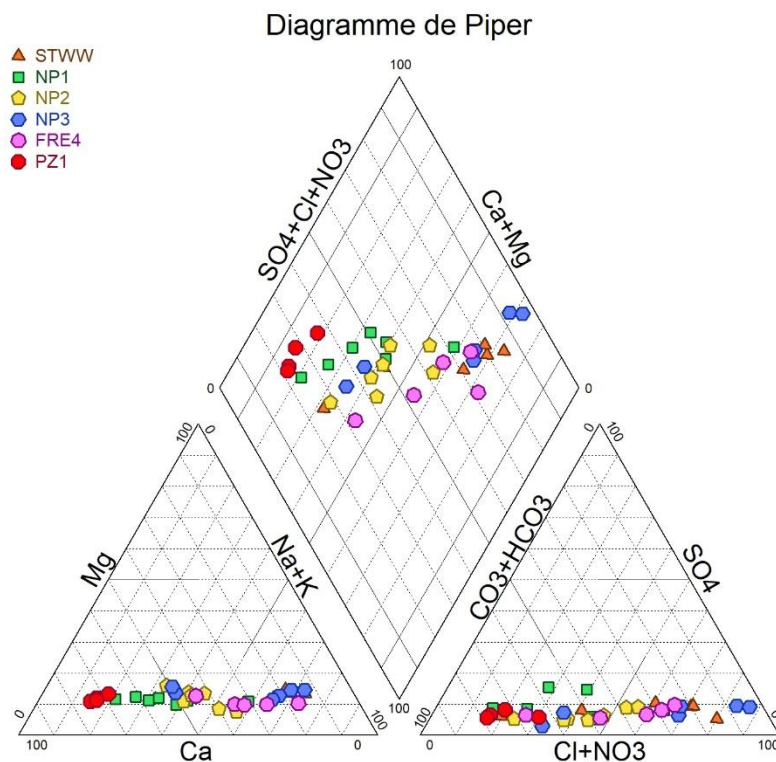


Figure II-16: Diagramme de Piper des eaux souterraines et des STWW (7 campagnes entre 2017 et 2021)

Eaux de STWW

La caractéristique géochimique des STWW est principalement chlorée-sodique et évolue selon les campagnes vers une caractéristique géochimique carbonatée. Ces eaux sont caractérisées par des concentrations fortes en Cl^- (404 mg/L en moyenne) et Na^+ (239 mg/L en moyenne). Une mesure montre en février 2021 une caractéristique carbonatée où la concentration en Cl^- et Na^+ sont plus faibles à 36 mg/l et 74 mg/L respectivement, ce qui déplace la caractéristique de cette eau vers un pôle plus carbonaté.

Eaux souterraines en amont hydraulique

Les eaux souterraines en PZ1, en amont hydraulique des rejets, sont des eaux calciques/carbonatées. Ses caractéristiques géochimiques constantes, avec très faibles concentrations en Cl^- (53 mg/L en moyenne) et Na^+ (24 mg/L en moyenne), montrent que ces eaux sont peu influencées (voire non influencées) par les STWW. Ces eaux seront donc appelées « eaux souterraines natives » qui sont naturellement des eaux carbonatées (concentration de HCO_3^- de 358 mg/L en moyenne).

Eaux souterraines à proximité des bassins d'infiltration

Aux piézomètres NP1, NP2 et FRE4, localisés à proximité des bassins d'infiltration, les eaux souterraines se situent entre les pôles de STWW et d'eau souterraine native. Une évolution de la qualité des eaux souterraines est observée du sud vers le nord. Les eaux souterraines s'approchent du pôle chloré-sodique jusqu'à un maximum au NP3, avec des concentrations pouvant atteindre 5041 mg/L en Cl^- et 2519 mg/L en Na^+ (des concentrations bien supérieures aux STWW) ce qui montre une forte contribution d'eau de mer à la nappe dans cette zone.

Cette analyse permet d'observer les variations temporelles et spatiales de mélange entre les différents pôles. Trois principaux pôles sont identifiés :

- Un pôle eaux souterraine « native » : naturellement carbonatée, qui correspond à la nappe des sables non impactée par les rejets de STEU. La présence de carbonates est possible par la dissolution de sédiments marins (sables coquillers) dans l'aquifère, favorisé par les échanges avec le CO₂ de l'atmosphère (Appelo and Postma, 2005),
- Un pôle d'eau de STWW, principalement chlorée sodique (en moyenne 239 mg/L de Na⁺, 404 mg/L de Cl⁻) qui peut évoluer vers une eau d'avantage carbonatée en période de recharge hivernale, lié à la contribution des eaux claires parasites (cf. II.2.2.2.2, p.111),
- Un pôle d'eau de mer, qui provient des eaux de mer avec une caractéristique géochimique chlorée-sodique plus riche en Cl⁻ et Na⁺ (ponctuellement 5041 mg/l de Cl⁻ et 2519 mg/L de Na⁺) que les STWW.

Dans la suite du document, nous allons tenter d'identifier les effets des différents forçages dans le temps et dans l'espace à partir des observations des niveaux piézométriques et de conductivité électrique.

II.4.2.2. Variations des niveaux piézométriques et de la conductivité électrique

A partir de l'ensemble des données en continu et des données ponctuelles (Figure II-17), l'écoulement général a toujours la même direction générale : de l'est vers l'ouest (des bassins d'infiltration vers la mer) ; avec des mesures piézométriques moyennes plus élevées à l'est (5.1 ± 0.50 mNGF au PZ1 ; 5.1 ± 0.46 mNGF au NP1) qu'à l'ouest (4.5 ± 0.17 mNGF au AQ4 et 3.1 ± 0.32 mNGF au AQ5) avec un gradient principal moyen (NP1-AQ4-AQ5) de l'ordre de 10^{-3} . Néanmoins, ces niveaux piézométriques sont soumis à des variations infra-annuelles ou saisonnières.

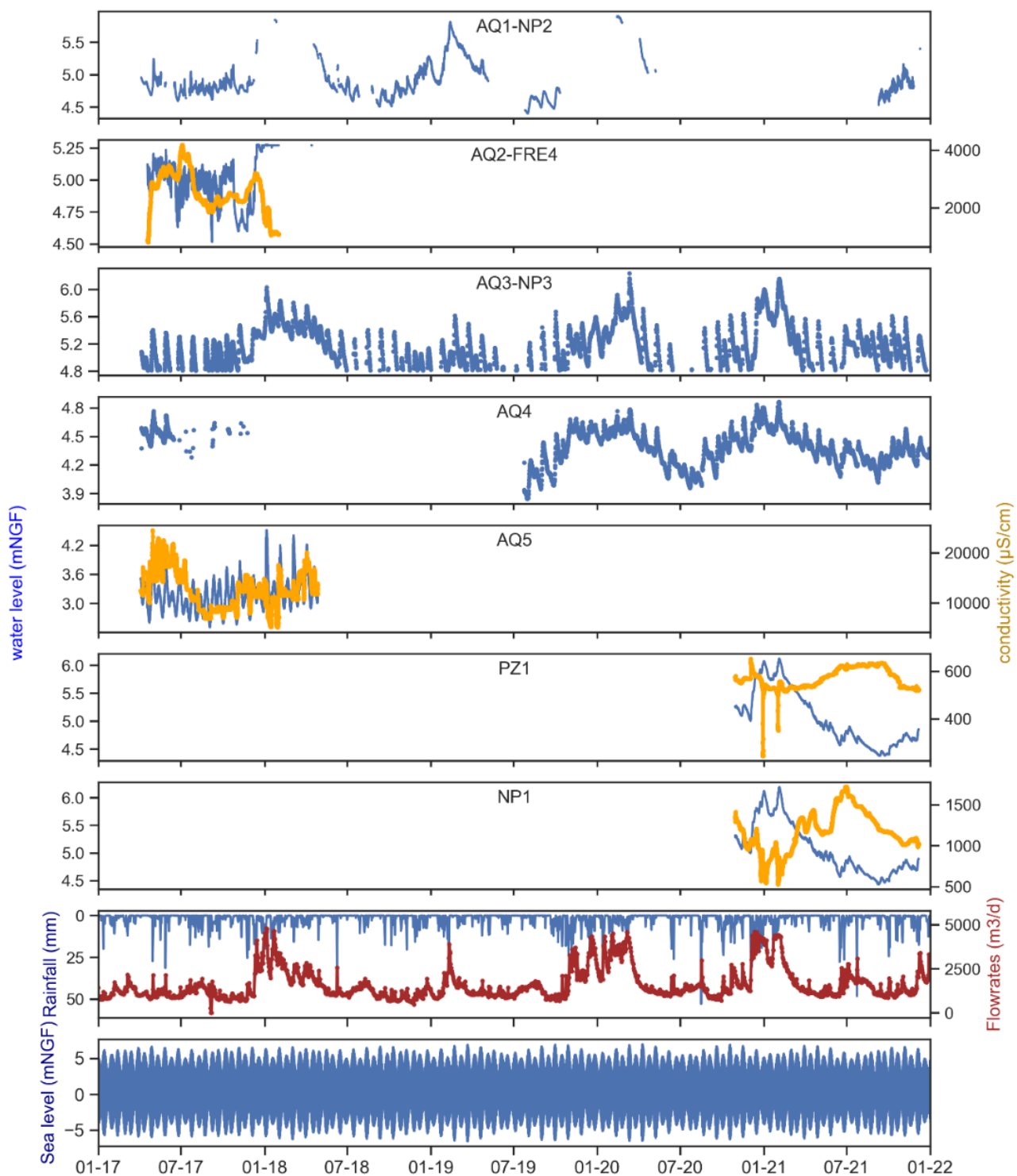


Figure II-17 : Chroniques sur les eaux souterraines : niveau piézométrique et conductivité électrique en AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5, PZ1 et NP1 et sur les forçages : précipitations, débits de STWW et niveau de la mer. Période de janvier 2017 à janvier 2021.

La Figure II-17 présente les chroniques piézométriques et de conductivité électrique enregistrées aux piézomètres AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5, PZ1, NP1 ainsi que les chroniques de précipitations, niveau de la mer, et débits de STWW ; les chroniques piézométriques de l'ensemble des piézomètres PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF et NP1 du bassin d'infiltration n°1 étant très similaires, seules les données de NP1 sont présentées ici. D'une manière générale, des cycles saisonniers sont observés sur les niveaux piézométriques et les conductivités électriques des piézomètres, associés aux périodes de basses eaux (de juin à octobre) et périodes de hautes eaux (de décembre à mai) de la nappe. Les débits de STWW présentent ces mêmes cycles saisonniers, où les STWW sont fortement impactées par la contribution d'eaux claires parasites, ceci est visible lors des périodes de fortes précipitations (période hivernale) ou bien ponctuellement sur des épisodes de forte précipitation (visible en septembre 2020 ou juin 2018 dans la Figure II-17). Des cycles infra-annuels visibles aux piézomètres AQ3-NP3, AQ4 et de manière plus prononcée au AQ5 sont également visibles.

Variations saisonnières dans les eaux souterraines

Les variations saisonnières d'une période de basses eaux à hautes eaux sont de l'ordre de 1-1.5 m selon les piézomètres. Un lien direct est observé entre les augmentations piézométriques en période hivernale et les précipitations ; une plus faible augmentation des niveaux piézométriques en période de hautes eaux est causée par de faibles précipitations en période de recharge de la nappe (*p.ex.* plus faible augmentation piézométrique au NP3 en hautes eaux de l'année hydrologique 2018-2019, Figure II-17). Sur les piézomètres PZ1 et NP1, les cycles annuels de niveaux piézométriques sont associés à des cycles annuels de conductivité, avec une augmentation en période estivale de la conductivité en NP1 (de 500 et 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et en PZ1 (de 200 et 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Aux piézomètre AQ5, sur les périodes d'avril 2017 à avril 2018, les variations de conductivité

électrique ne sont pas liées aux cycles annuels de basses eaux/hautes eaux mais à un effet de cycles de marée notamment aux équinoxes.

Variations infra-annuelles dans les eaux souterraines

Aux piézomètres AQ5, AQ3-NP3, AQ4 proches de la mer, du havre de Blainville et du cours d'eau du Goulot, des variations piézométriques mensuelles d'amplitudes d'environ 1 m, 40-60 cm, 20-30 cm sont respectivement observées, causées par les cycles de vives-eaux (forts coefficients de marée), mortes eaux (faibles coefficients de marée) de la marée. Ces mêmes cycles sont également observés pour la conductivité électrique au piézomètre AQ5.

A partir d'une description générale des chroniques piézométriques et de conductivité, l'effet du forçage météorologique est observé modifiant les niveaux piézométriques saisonnièrement soit directement par la recharge naturelle de l'aquifère dunaire, soit indirectement par l'augmentation des débits de STWW infiltrés dans le SAT induite par la contribution des eaux claires parasites. Les cycles infra-annuels identifiés à cette échelle sont causés par les variations du niveau de la mer sur les zones proches du front de mer ou du havre de Blainville.

II.4.2.3. Synthèse

Les eaux souterraines s'écoulant à travers le SAT sont un mélange de trois pôles (1) un pôle d'eau souterraines natives provenant de la recharge naturelle et du ruissellement sur les bassins versants en amont du SAT, (2) un pôle de STWW, (3) et un pôle d'eau de mer. Les proportions de ces trois pôles varient dans le temps et dans l'espace en fonction des différents forçages opérationnels et naturels (Figure II-18).

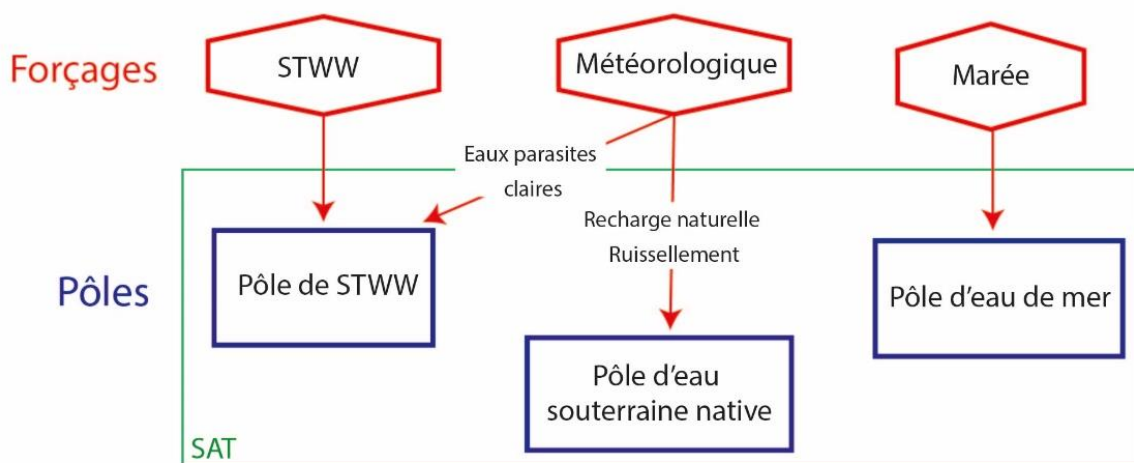


Figure II-18 : Schéma de l'effet des forçages sur la contribution des différents pôles sur les eaux souterraines du SAT

Dans la suite, on propose de caractériser plus finement l'impact de chacun des forçages sur les eaux souterraines du SAT d'Agon-Coutainville notamment :

- la part des précipitations qui atteignent l'aquifère dunaire,
- les impacts du forçage de marée sur les eaux souterraines spatialement et temporellement,
- les impacts du forçage de STWW sur les eaux souterraines.

II.4.3. Forçage météorologique ; estimation de la recharge naturelle

Sur le site de Agon-Coutainville, le forçage météorologique induit pour certaines périodes, la recharge de la nappe de l'aquifère dunaire, créant une augmentation des niveaux piézométriques

et modifiant la qualité des eaux du SAT. L'estimation de la recharge naturelle est difficile à mesurer directement, mais il existe de multiples méthodes pour calculer la recharge de la nappe telles que des méthodes de bilans hydrologiques, de relations entre la recharge et les niveaux piézométriques, des méthodes spatialisées de la recharge (via topographie, utilisation des sols...), ou des méthodes numériques... (Scanlon *et al.*, 2002; Seguin, 2015). Il est proposé ici d'estimer la recharge en un premier temps, à partir du calcul de pluie efficace avec la méthode de Thornthwaite (Thornthwaite, 1948).

II.4.3.1. Méthode de Thornthwaite

La pluie efficace, P_{eff} , est la part d'eau qui est disponible après abstraction de l'évapotranspiration ETP ($P - ETR$), où P correspond aux précipitations et ETR à l'évapotranspiration réelle. Le terme de P_{eff} est important car il conditionne la disponibilité en eau pour soit un transfert rapide en surface (ruissellement) soit un écoulement vers la nappe (recharge).

Thornthwaite propose un bilan hydrologique afin d'estimer une pluie efficace à partir des données de pluies et ETP. Cet algorithme est classiquement utilisé pour estimer une pluie efficace sur des bassins versants à partir de pluies journalières ou mensuelles (Seguin, 2015; Thiéry, 1977; Vittecoq *et al.*, 2010). La pluie efficace peut être ensuite partitionnée selon un modèle de répartition entre le ruissellement et la recharge de la nappe (*p.ex.* IDPR, Mardhel *et al.*, 2020). Le calcul est réalisé selon un bilan de réservoir entre les précipitations (P) et l'évapotranspiration potentielle (ETP). Lorsque la pluie est supérieure à l'ETP, le surplus de pluie par rapport à l'ETP permet le remplissage d'un réservoir S (d'un niveau maximum de réserve utile du sol, RU_{max}).

Si $P > ETP$ et que la limite du réservoir est atteinte alors le surplus d'eau est égal à P_{eff} soit :

$$P_{eff} = P - ETR + (S - RU_{max}) \quad \text{et} \quad ETP = ETR$$

Si $P < ETP$, l'eau nécessaire pour l'ETP est puisée dans le réservoir S :

$$S = S - (ETP - P) \quad \text{et} \quad ETR = ETP \quad \text{et} \quad Peff = 0$$

Si $P < ETP$ et qu'il n'y a pas assez d'eau dans le réservoir alors :

$$ETR = P + S; S = 0 \quad \text{et} \quad Peff = 0$$

La notion de réserve utile (RU_{max}) a une signification précise en agronomie associée aux capacités du sol à stocker l'eau, mais ne correspond pas nécessairement au RU dans les modèles hydrologiques et souvent ce paramètre est un paramètre de calibration (Seguin, 2015).

II.4.3.2. Recharge naturelle sur l'hydrosystème

Sur le site d'étude, on considère qu'une très forte partie de la pluie efficace atteint l'aquifère dunaire (recharge), du fait des faibles pentes et du faible ruissellement présent sur l'aquifère dunaire. Une autre méthode d'estimation de la recharge naturelle, à partir d'un modèle réservoir GARDENIA (Thiéry, 1977) sera présentée dans le chapitre IV.

II.4.3.2.1. Recharge naturelle de la nappe des sables

Le calcul de pluie efficace par la méthode de Thornthwaite est effectué pour une valeur de $RU_{max} = 100$ mm en l'absence de mesures locales, valeur souvent utilisée sur des grandes échelles d'études en France (Seguin, 2015). Les pluies efficaces calculées par le modèle de bilan hydrologique de Thornthwaite pour la période de 2006 à 2021 (Figure II-19) sont en moyenne de 285 mm/an, soit 34% des précipitations cumulées, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la recharge naturelle en France métropolitaine (Seguin, 2015). Les années hydrologiques de plus faibles pluies efficaces calculées sont 2011-2012 (91 mm) et 2016-2017 (86mm), 2018-2019 (153mm) et les plus fortes sont 2019-2020 (444 mm), 2012-2013 (419mm) et 2013-2014 (420mm). Les pluies efficaces correspondent le plus souvent aux périodes d'octobre à mars (Figure

II-20) avec un maximum en décembre (valeur mensuelle de 75mm). La recharge naturelle contribue sur cette période à un apport d'eau sur l'ensemble de l'aquifère.

La recharge naturelle apporte une eau faiblement minéralisée à la nappe pouvant alors diluer ponctuellement ou de manière saisonnière les eaux de plus fortes proportions de STWW ou de mer, présentes dans les eaux souterraines.

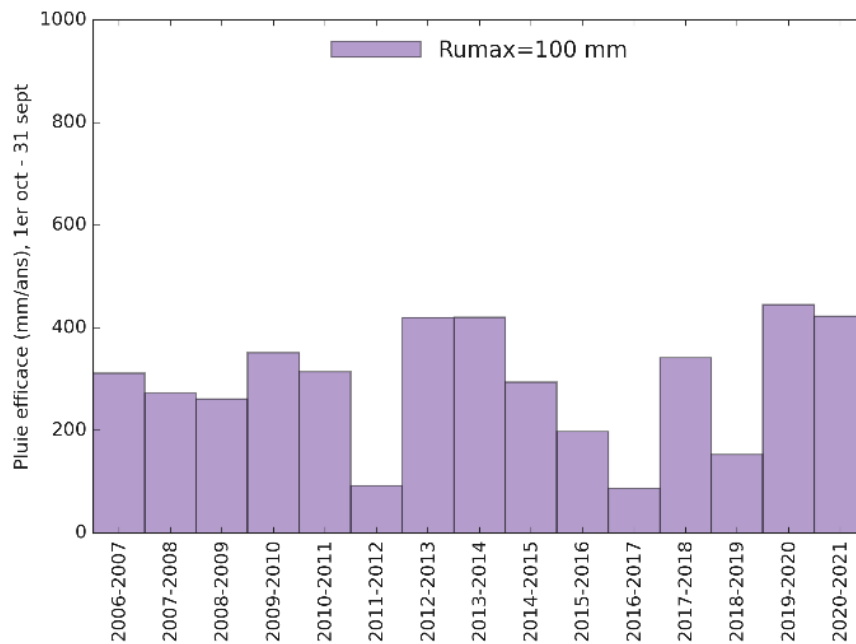


Figure II-19 : Pluies efficaces annuelles calculées sur les années hydrologiques (31 septembre au 1er octobre) sur la période de 2006 à 2021 avec la méthode de Thornthwaite avec $R_{Umax}=100$ mm.

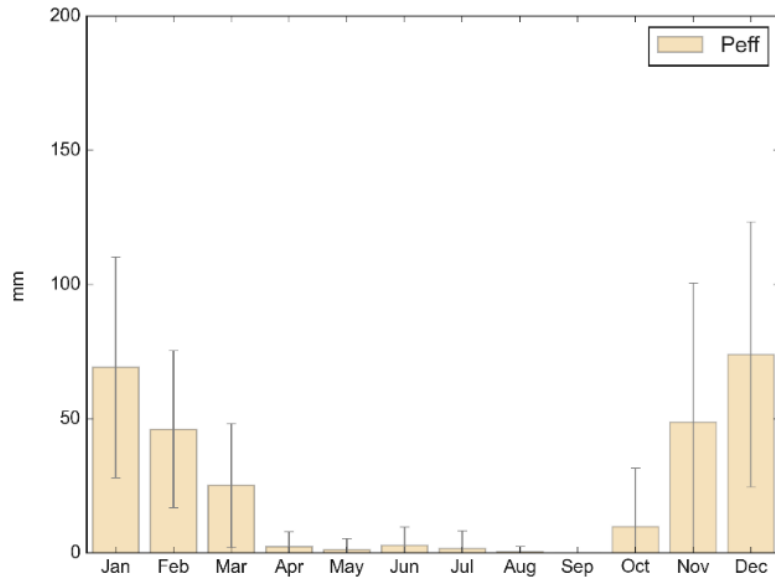


Figure II-20 : Pluies efficaces mensuelles calculées par la méthode de Thornthwaite sur la période de 2006 à 2021.

II.4.3.2.2. Recharge indirecte

Les bassins versants en amont du SAT (les reliefs sur le socle), vont aussi contribuer de manière indirecte à la recharge du SAT. La pluie efficace sur ces bassins rejoint l'aquifère dunaire soit via le réseau de cours d'eau, soit via la bordure à l'est de l'aquifère. Cette hypothèse est retenue de par la très faible concentration en Cl^- mesurée au PZ1 (53mg/L en moyenne) ; l'infiltration locale du ruissellement provenant des bassins versants en amont empêcherait la progression des STWW infiltrées dans le SAT vers le PZ1. Cette hypothèse sera approfondie dans le chapitre 4.

II.4.4. Forçage de marée ; influence spatiale et temporelle de la marée sur les eaux souterraines.

Les aquifères côtiers sont des environnements complexes caractérisés par des variations rapides de niveaux d'eau, de salinité et de densité de l'eau. Les effets du climat, des pompages des eaux souterraines, et les fluctuations du niveau de la mer imposent des conditions hydrologiques dynamiques, qui modifient la distribution des eaux salées le long de la côte (Figure II-21, Ferguson and Gleeson, 2012; Werner *et al.*, 2013). A l'inverse, l'infiltration des STWW dans l'aquifère côtier peut repousser le biseau salé et rend disponible une plus grande quantité d'eau douce le long de la côte (Vandenbohede *et al.*, 2009).

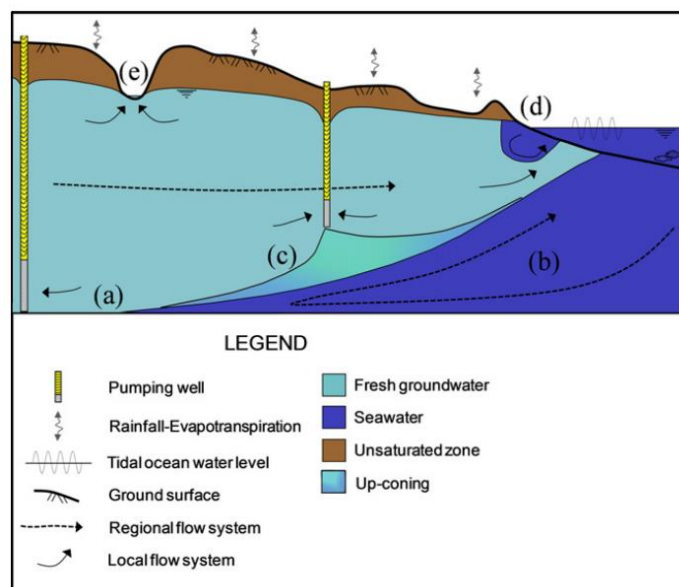


Figure II-21: schéma de l'interface entre eaux de mer (seawater) et eaux douces (freshwater) et ses interactions dans un aquifère côtier d'après (Werner *et al.*, 2013).

Le niveau des eaux souterraines par rapport au niveau moyen de la mer est un facteur important pour l'évaluation de l'intrusion d'eau de mer dans un aquifère (mise en évidence par une forte conductivité et des concentrations élevées en chlorures), principalement parce qu'il détermine la pression hydraulique disponible pour repousser le front de mer. La relation de Ghyben-Herzberg (Bear *et al.*, 1999) est une relation linéaire déterminant la profondeur de l'interface eau douce-eau

salée à partir du niveau piézométrique et du niveau de la mer. Cette relation montre que pour chaque mètre d'eau douce stockée au-dessus de l'élévation moyenne de la mer, 40 mètres d'eau douce sont stockés en dessous jusqu'à l'interface. Sur le système d'Agon-Coutainville, comme les variations des pressions hydrauliques sont associées à la fois aux variations du niveau des eaux souterraines et aux variations importantes du niveau de la mer (forts marnages) au le trait de côte ou dans le havre de Blainville, la position de l'interface peut être complexe à identifier. Il existe de nombreuses solutions pour la résolution du problème de l'interface entre les eaux douces et salées (Werner *et al.*, 2013). Ici on propose une description très simplifiée de l'identification spatiale des effets de la mer sur l'hydrosystème en différents piézomètres à partir des concentrations en Cl^- mesurées dans la nappe et par la recherche des fréquences de marées dans les chroniques piézométriques et de conductivité électrique dans la nappe.

II.4.4.1. Influence spatiale de la marée

L'influence spatiale de la mer et la progression du biseau salé sont identifiées à partir (1) des données de concentrations en Cl^- mesurés par la SAUR (216 à 253 mesures entre 2006 et 2021) aux piézomètres AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5 et (2) des données de conductivité électrique dans les eaux souterraines entre 2016 et 2021 aux piézomètres AQ2-FRE4, AQ5 (environ 1 an de mesures en continu au pas de temps 15 min en 2017-2018) et aux piézomètres PZ1, NP1 (environ 1 an de mesures en continu au pas de temps 15 min entre 2020-2021). Par ailleurs les données de concentrations et/ou de conductivités électriques de l'eau de mer mais aussi de celles des STWW et des eaux de recharge naturelle sont à considérer. L'ordre de grandeur d'une conductivité électrique de l'eau de mer est de $50000 \mu\text{S}/\text{cm}$ et l'ordre de grandeur d'une concentration en Cl^- d'eau de mer de environ $19000 \text{ mg}/\text{L}$ (Millero *et al.*, 2008). Dans les STWW la conductivité électrique mesurée est de $2889 \pm 760 \mu\text{S}/\text{cm}$ (moyennes sur 8 campagnes entre 2016 et 2021).

Les concentrations en Cl⁻ et en conductivité électrique dans les eaux souterraines varient fortement spatialement (Tableau II-8). Sur AQ5, à 80 m du trait de côte, l'eau est saumâtre avec une conductivité électrique observée de 12481 µS/cm en moyenne. AQ3, situé à 50m du havre de Blainville et proche du bassin d'infiltration n°3, subit des modifications importantes de concentrations en chlorures avec en moyenne 721 mg/L pouvant atteindre ponctuellement des valeurs de 11180mg/L liées à des épisodes d'intrusion saline. La conductivité à proximité des bassins d'infiltration est beaucoup plus faible avec des moyennes de 2545 µS/cm en AQ2-FRE4 et 1174 µS/cm en NP1, où la mer n'influence pas ou peu la nappe. Au PZ1 où la conductivité électrique mesurée est de 569 µS/cm et la concentration moyenne de 36 mg/L, les eaux assimilées aux eaux souterraines natives sont non influencées par la mer.

Tableau II-8 : Statistiques descriptives des mesures de conductivité électrique et de concentrations en chlorures dans les eaux souterraines du SAT.

Piézomètres	Conductivité électrique (µS/cm)				Concentrations en chlorures (mg/L)			
	Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum
AQ1-NP2					157	93	20	580
AQ2-FRE4	2545	697	813	4190	152	149	20	927
AQ3-NP3					721	1607	51	11180
AQ4								
AQ5	12481	3679	5110	25100				
NP1	1174	249	524	1716	174	121	21	521
PZ1	569	47	244	656	37	44	1	570

II.4.4.2. Analyse fréquentielle du niveau de la mer et des eaux souterraines

Les variations du niveau de la mer influencent également les niveaux piézométriques, identifiées auparavant (II.4.2.2, p.138 , cycles mortes-eaux, vives-eaux). Une analyse fréquentielle du signal de marée et de la réponse sur les niveaux piézométriques et de conductivité est proposée pour identifier spatialement les effets de la mer sur les eaux souterraines.

II.4.4.2.1. *Méthode d'analyse fréquentielle des signaux*

L'analyse des séries temporelles est un des outils, permettant d'identifier et de quantifier la relation entre les différents signaux d'entrée (forçages) de l'aquifère tels que le niveau de la mer, la recharge naturelle, les débits de STWW, et les signaux de réponse de la nappe tels que le niveau piézométrique et la conductivité électrique. Ces outils sont souvent appliqués en milieu côtier, pour déterminer le rôle de différents forçages (variations du niveau marin, pression atmosphérique, climat...) sur les niveaux piézométriques afin d'améliorer la compréhension de la dynamique des eaux souterraines et des principaux forçages (Lovrinović *et al.*, 2021; Srzić *et al.*, 2020) ou d'identifier les causes de progression du biseau salé ; variations de pression atmosphérique, recharge naturelle, prélèvements... (Lovrinović *et al.*, 2021; Vallejos *et al.*, 2015).

Décomposition des séries temporelles

Les séries temporelles sont séparées en 3 composantes pouvant être additionnées (Cowpertwait and Metcalfe, 2009), soit :

- Le contenu fréquentiel ; qui peut contenir (1) des variations saisonnières, terme généralement utilisé pour les cycles qui se répètent au cours d'une période donnée, (2) des signaux périodiques de fréquence ω et de période $T = \frac{1}{\omega}$. Ces cycles périodiques dans l'étude de données hydrogéologiques côtières, peuvent être provoqués par la marée, STWW, ou bien le climat si l'on possède plusieurs années de données (variations saisonnières).
- Une tendance ; une modification à long terme d'une série temporelle qui n'apparaît pas comme périodique. Pour les données hydrogéologiques, la tendance est souvent associée à des phénomènes anthropiques (augmentation des pompages) ou au changement climatique. A une échelle annuelle, la tendance peut également être associée aux variations météorologiques et aux périodes de recharge annuelle.

- Un résidu aléatoire ; en général, une séquence de variables aléatoires de moyenne zéro. Dans le cadre de données hydrologiques, les précipitations, modifications anthropiques (non périodiques) peuvent contribuer au résidu aléatoire.

Méthodes spectrales

Parmi les méthodes d'analyses des séries temporelles, les méthodes spectrales sont un large panel d'outils utiles pour révéler les principales échelles de temps de la variabilité des séries temporelles, et les forçages associés (Jalón-Rojas *et al.*, 2016). Ces méthodes sont appliquées dans la caractérisation de cycles de hautes fréquences (infra-annuelles) en milieu côtier par exemple (Jalón-Rojas *et al.*, 2016) mais également, pour des cycles de basses fréquences (pluri annuelles) pour expliquer les fluctuations long terme (Baulon *et al.*, 2022).

L'analyse du contenu fréquentiel est une technique d'analyse spectrale classique (Cowpertwait and Metcalfe, 2009), qui cherche à décomposer le signal observé en somme de fonctions sinusoïdales de la forme : $A \sin(\omega t + \psi)$ de fréquence ω [1/T], amplitude A [unité du signal] et phase ψ [rad]. En analyse temporelle, ce terme est associé à une harmonique. On cherche une fonction $x(t)$, de n harmoniques de la forme (Shumway and Stoffer, 2017) :

$$x(t) = a_0 + \sum_{\omega=1}^{(n-1)} a_j \cos(2\pi t \omega / n) + b_j \sin(2\pi t \omega / n) \quad (8)$$

Avec a_j, b_j appelés coefficients de régression (ou coefficient de Fourier). La densité spectrale de puissance (Power, Spectral Density, PSD) qui représente la répartition fréquentielle de la puissance d'un signal suivant les fréquences qui le composent est obtenue à partir de la recherche des harmoniques de x_t (et des coefficients de régression) du signal. Plusieurs estimateurs de la densité spectrale de puissance existent (Ghil *et al.*, 2002), classiquement performée par des techniques d'analyses du signal telles que la transformée de Fourier. Le périodogramme, carré du module de

la transformée de Fourier, représente l'estimation de la répartition de la variance de l'échantillon (PSD) pour les différentes composantes fréquentielles du signal. Les grandes valeurs de PSD indiquent les fréquences prédominantes dans la série temporelle, tandis que les petites valeurs de PSD peuvent être associées au bruit.

Ces méthodes exigent des données continues dans le temps sans lacunes (uniformes). Si le signal ne possède pas un échantillonnage régulier par période, il y aura un biais dans l'estimation des coefficients de régression (VanderPlas, 2018).

La méthode de Lomb-Scargle

La méthode de Lomb-Scargle (Lomb, 1976; Scargle, 1982) permet d'obtenir un périodogramme pour les séries non régulières (VanderPlas, 2018), elle est souvent utilisée pour des applications en astrophysique. La méthode fournit une solution analytique, à la fois pratique à utiliser et efficace (Zechmeister and Kürster, 2009), qui consiste au final à ajuster des harmoniques de la forme $y = a \cos \omega t + b \sin \omega t$ en utilisant la méthode des moindres carrés. Lomb-Scargle est particulièrement efficace pour reconnaître les forçages périodiques, même avec 70% de données manquantes (Jalón-Rojas *et al.*, 2016).

Stationnarisation des données ; Loess

Les méthodes d'analyse spectrale exigent la stationnarité (pas de variation de la variance dans le temps) des séries temporelles. Dans le domaine des géosciences, les séries temporelles sont souvent non-linéaires, non-stationnaires, tendancielle. Il convient alors de stationnariser la série temporelle afin d'obtenir une série temporelle de moyenne nulle pour le calcul du périodogramme de Lomb-Scargle. La série temporelle analysée est alors soustraite avec une régression de la tendance avant de calculer le périodogramme, ce qui permet également d'éviter les contributions de basse fréquence à la variance. Pour la régression, la méthode de Loess, une technique de

régression locale par polynôme de degré 1 ou 2 est utilisée. Le paramètre SPAN de la fonction permet de produire des ajustements plus ou moins lissés par rapport aux données.

La Figure II-22 présente la méthode utilisée et montre le cheminement étape par étape du traitement des séries temporelles piézométriques et des forçages :

- Etape 1 : régression de Loess sur les données horaires ou journalières
- Etape 2 : extraction de la tendance (soustraction des données et de la tendance) pour l'analyse de Lomb-Scargle.
- Etape 3 : la série temporelle filtrée est ensuite analysée avec des outils d'analyse spectrale du signal (Lomb-Scargle)

Dans ce travail, le package spectral (Seilmayer, 2019) compilé sur *R* est utilisé. La fonction `spec.lomb` utilise le formalisme du périodogramme Lomb-Scargle généralisé qui fournit des fréquences plus précises, est moins sensible au repliement du spectre et permet une bien meilleure détermination de l'intensité spectrale (Zechmeister and Kürster, 2009). Le PSD calculé est normalisé par rapport à la variance de l'échantillon. Il varie entre 0 et 1 ; représentant la proportion de variance par rapport à la variance de la série retirée de sa tendance.

II.4.4.2.2. Application sur les données d'Agon-Coutainville

Dans cette étude, par l'utilisation de méthodes spectrales, le contenu fréquentiel des chroniques piézométriques et de conductivité électrique est analysé. Cette analyse a pour objectif d'identifier (1) les variations cycliques de niveaux piézométriques et de conductivité sur les différents piézomètres et (2) la cause des variations des niveaux piézométriques et de conductivité (*p.ex.* les forçages de marée, météorologique, STWW). L'analyse est réalisée dans un premier temps sur les données de marées.

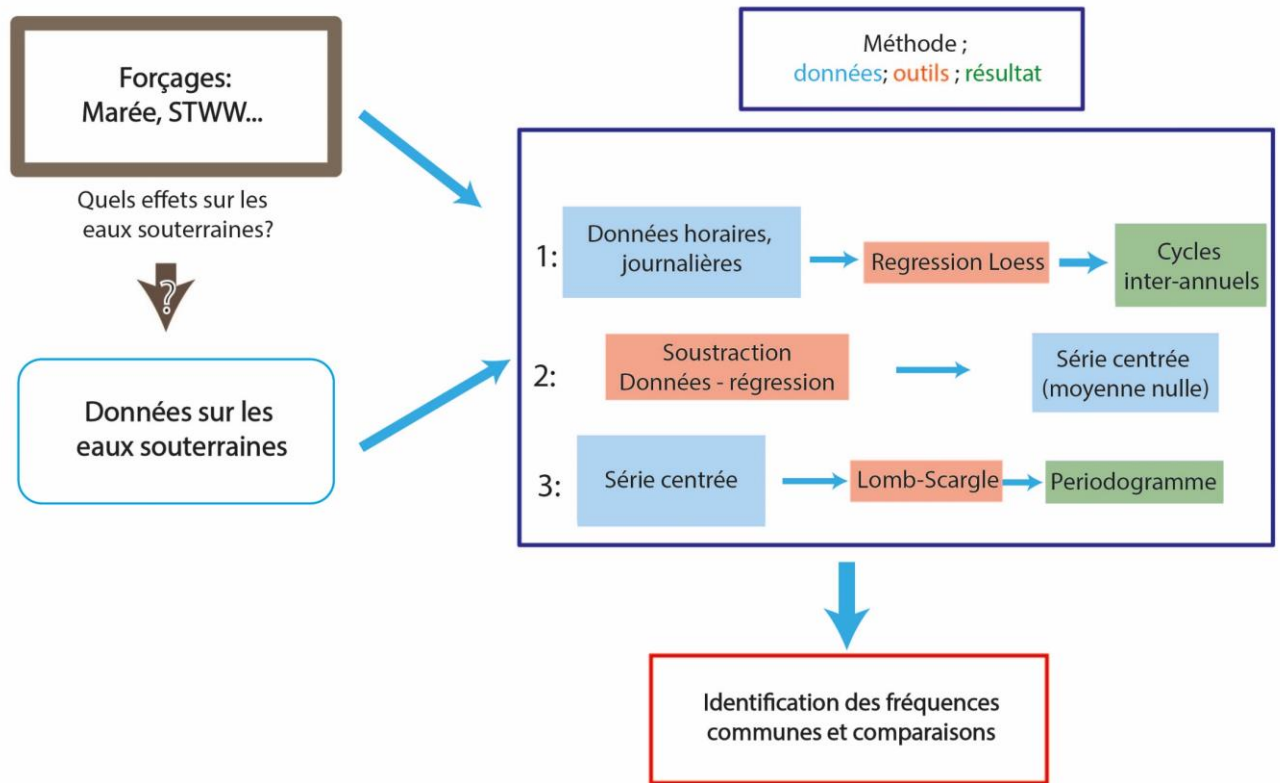


Figure II-22 : Schéma de la méthodologie appliquée dans l'objectif d'identifier les fréquences communes présentes dans le signal piézométrique et le forçage de marée.

Les données analysées sont (1) les données piézométriques et de conductivité électrique acquises en continu de 2017 à 2021 dans les eaux souterraines aux piézomètres AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5, PZ1 et NP1 (Tableau II-9), (2) les chroniques de marées. Pour les données piézométriques et de conductivité électrique, la fréquence de mesure est de 15 minutes initialement, mais les données présentent de nombreuses lacunes et modifications des fréquences de mesures. Sur la période de 2017 à 2021, 23% à 69% de jours possèdent au moins une mesure selon les différents points de mesures (Tableau II-10). Les données de piézométrie et de conductivité électrique en AQ5 et AQ2-FRE ne sont disponibles que d'avril 2017 à avril 2018. Pour les données de PZ1, NP1, les données sont acquises d'octobre 2020 à fin 2021. Les données en AQ3-NP3 sont disponibles sur toute la période mais sont seuillées par la position de la sonde

positionnée à 4.67 mNGF, les mesures de niveaux lorsque le niveau piézométrie est en dessous ne sont pas enregistrées. Les chroniques de marées utilisées sont le résultat d'une modélisation à partir de la base de données des composantes harmoniques de FES2014 (Lyard *et al.*, 2021) fournie par D.Idier (BRGM, cf.II.2.1.5, p.103).

Tableau II-9 : Chroniques disponibles sur les eaux souterraines (C= conductivité, D= niveau d'eau), en pourcentage le nombre de jours possédant au moins une mesure (entre 2017 et 2021).

Point de mesure	Paramètre suivi	Position sonde (mNGF)	Période	% de jours de mesures
AQ1-NP2	D	3.44	2017-2021*	44
AQ2-FRE4	CD	2.44	2017-2021*	17
AQ3-NP3	D	4.67	2017-2021	69
AQ4	D	3.53	2017-2021*	58
AQ5	CD	1.94	2017	22
PZ1	CD	4.178	2020-2021	23
NP1	CD	1.252	2020-2021	23

* nombreuses lacunes

II.4.4.3. Résultat de l'analyse des séries temporelles

II.4.4.3.1. Analyse de Lomb-Scargle sur le signal de marée

Une première analyse de Lomb-Scargle sur les données de niveau de mer permet de retrouver les fréquences déjà identifiées visuellement, mais aussi de quantifier leur contribution au signal marées :

- Les variations journalières (variations tidales), liées principalement aux composantes semi-diurnes et à la prédominance de l'onde M2, de période 12.25 h.
- Les passages de marnages maximums aux minimums, dites marées de vives eaux et mortes eaux, liés au phasage des ondes M2 et S2, de période 14.8 j environ.

Le périodogramme de Lomb-Scargle (Figure II-23) calculé sur le signal de marée, montre bien des pics de fréquences aux périodes de 12.5 h et 14.8 j. Avec un pas de temps d'échantillonnage horaire les pics significatifs de période de 12.5 h sont identifiés. Si le signal est échantillonné en fréquence journalière, le périodogramme indique une fréquence principale de période 14.8 j. Avec un échantillonnage en fréquence journalière, la variance associée aux fréquences de 12.5 h est retirée et la variation associée à la période de 14.8 j devient significative (repliement de spectre). Dans la suite, un périodogramme de Lomb-Scargle est calculé pour un échantillonnage journalier et horaire pour identifier des fréquences de 12.5 h ou 14.8 j.

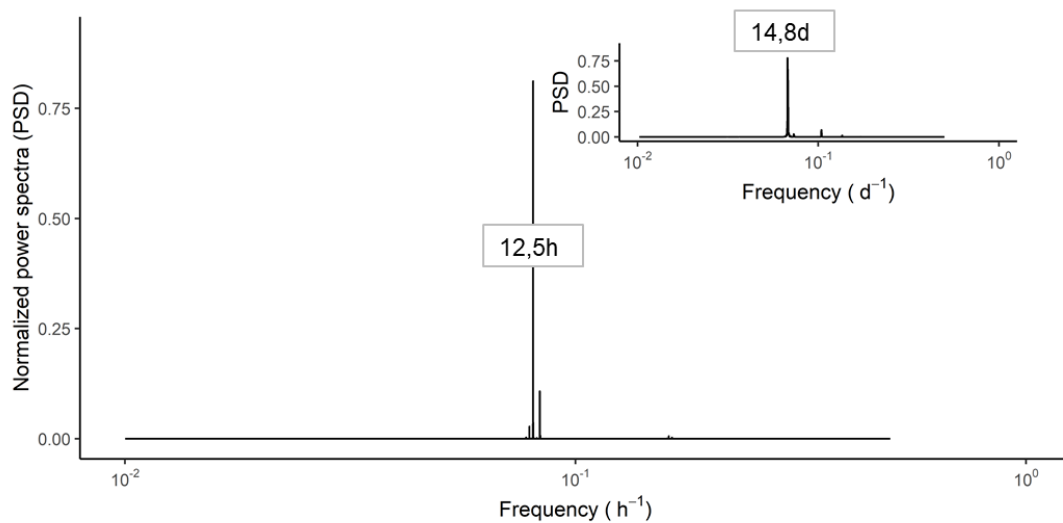


Figure II-23: Périodogramme de Lomb-Scargle sur les données horaires et journalières de niveau de la mer sur la période de 2017 à 2020.

II.4.4.3.2. *Analyse de Lomb-Scargle sur les données de piézométrie et conductivité*

Le calcul du périodogramme de Lomb-Scargle sur les chroniques piézométriques à un échantillonnage horaire ou journalier, montre la présence des fréquences de marées de périodes 12.5j et 14.8 j (Tableau II-10) sur l'ensemble des piézomètres sauf aux piézomètres (PZ1 et NP1) situés à proximité du bassin d'infiltration n°1 située au sud (NP1) et en amont des bassins d'infiltration (PZ1) où il n'y a pas d'effets de marée observés. Le cycle de période de 12.5 h est observé uniquement sur le piézomètre AQ5 mais avec une part de variance totale du signal piézométrique très faible (0.9%). Les cycles de périodes 14.8 j sont identifiés sur les piézomètres AQ1-NP2, AQ3-NP3, AQ4, AQ5. Le PSD de la période de 14.8 j aux AQ5, AQ4, AQ3 représentent une part importante de la variance du signal avec 54%, 27% et 20% respectivement.

Pour AQ1-NP2, l'analyse du signal est réalisée sur plusieurs périodes (hautes eaux, basses eaux) car les réponses sont modifiées selon l'état de la nappe. En effet, le PSD est de 20% et 51% en période de basses eaux (été 2017 et été 2018 respectivement) ; le PSD de période 14.8j est plus

fort en été 2018, période qui suit une recharge hivernale très faible. En période hivernale les cycles de périodes 14.8 j ne sont pas identifiés sur le AQ1-NP2.

Le calcul du périodogramme de Lomb-Scargle sur les données de conductivité électrique indique des cycles de 14.8 j uniquement en AQ5 ; les variations de pression sur les autres piézomètres ne sont pas liées à des variations rapides de conductivité.

Tableau II-10 : Tableau des périodes de marée identifiées dans le signal piézométrique et le signal de conductivité électrique et % de variance

Piézomètre	Périodes	PSD (%)	Période d'analyse
Données piézométriques			
	(14.8j)	5	Totalité
AQ1-NP2	(14.8j)	20	Été 2017
	(14.8j)	51	Été 2018
	Pas de fréquences	-	Hiver 2019
AQ2-FRE4	Pas de fréquences	-	Totalité
AQ3-NP3	(14.8j)	20	Totalité
AQ4	(14.8j)	27	Totalité
AQ5	(12.5h)	0.9	Totalité
	(14.8j)	54	Totalité
NP1	Pas de fréquences	-	Totalité
PZ1	Pas de fréquences	-	Totalité
Données de conductivités électriques			
AQ5	(14.8j)	5	Totalité
AQ2-FRE4	Pas de fréquences	-	-
NP1	Pas de fréquences	-	-
PZ1	Pas de fréquences	-	-

II.4.4.4. Synthèse de l'analyse fréquentielle sur le forçage de marée

Sur les niveaux piézométriques, les résultats montrent des différences spatiales sur le site par les cycles de marées mortes-eaux et vives-eaux de période 14.8 j (Figure II-24). Les effets sont plus importants au niveau des piézomètres proches de la mer (AQ5, AQ4 et NP3) avec une part importante de la variance des données expliquées par des cycles de marées de 14.8 j (20-50% de la part de la variance du signal sans tendance annuelle). C'est également le cas pour le piézomètre AQ1-NP2 en période de basses eaux ; selon l'état de la nappe, les cycles de marée de 14.8 j impactent les niveaux piézométriques sur des bassins plus éloignés du havre (bassin n°2). Sur le

NP1 situé dans le bassin n°1 aucune fréquence liée aux marées n'est identifiée par l'analyse fréquentielle.

Les cycles de marées, induisent aussi des cycles de conductivité uniquement au AQ5 situé proche de la mer. Sur les piézomètres à proximité des bassins, les variations piézométriques liées aux marées ne sont pas accompagnées de variations de conductivité. Le transfert d'eau de mer (identifié spatialement par les concentrations en Cl⁻, conductivité) est lié à un processus de transport des eaux saumâtres plus inertiel que celui d'un transfert de pression par variation des niveaux (*p.ex.* mer).



Figure II-24: Carte de l'amplitude de la fréquence de marée de 14.8 j dans les chroniques piézométriques de la nappe (sans tendances annuelles) par la méthode de Lomb-Scargle. Le piézomètre AQ1-NP2 possède deux période d'analyse : en été 2017 (haut) et en été 2018 (bas), le reste de l'année, aucune fréquence n'est identifiée sur ce piézomètre.

II.4.5. Le forçage des STWW ; influence spatiale et temporelle de l'infiltration dans le SAT.

II.4.5.1. Influence spatiale des infiltrations de STWW

Les STWW infiltrées dans le SAT modifient directement la qualité et les écoulements des eaux souterraines de l'aquifère dunaire. Les principales directions d'écoulement étant dirigées des bassins d'infiltration jusqu'au cours d'eau du goulot, les STWW influencent les eaux souterraines jusqu'au cours d'eau du Goulot et la mer. Cette influence sera approfondie dans la suite du manuscrit (chapitre IV).

Les variations temporelles des débits de STWW journalières et saisonnières peuvent influencer sur les variations temporelles d'écoulement des eaux souterraines du SAT. Ainsi les fréquences des débits de STWW pourraient être présentes dans les fréquences des chroniques des eaux souterraines.

II.4.5.2. Analyse fréquentielle des débits de STWW et des eaux souterraines

La méthode de l'analyse fréquentielle est la même que présentée en partie II.4.4.2 (p.149), appliquée ici aux débits de STWW pour identifier les fréquences communes entre les débits de STWW et les eaux souterraines du SAT.

II.4.5.3. Résultat de l'analyse des séries temporelles

II.4.5.3.1. Fréquences des STWW

Le périodogramme de Lomb-Scargle calculé sur les débits de STWW (*Figure II-25*) entre 2017 et 2021, montre des fréquences de 24 h et une variation semi-annuelle (181 j). Les fréquences de 24 h sont causées par le fonctionnement de la station d'épuration et les variations journalières de débits en sortie de station d'épuration. Le PSD du signal (sans tendance) associé aux fréquences de 24 h est de 17% de la variance. Le cycle de 181 jours est causé par les pics de recharge hivernale,

couplés à un pic d'eaux usées en entrée de la station d'épuration en raison de l'augmentation de l'activité touristique et été. L'analyse du signal piézométrique est réalisée à un pas de temps horaire pour identifier les périodes de 24 h.

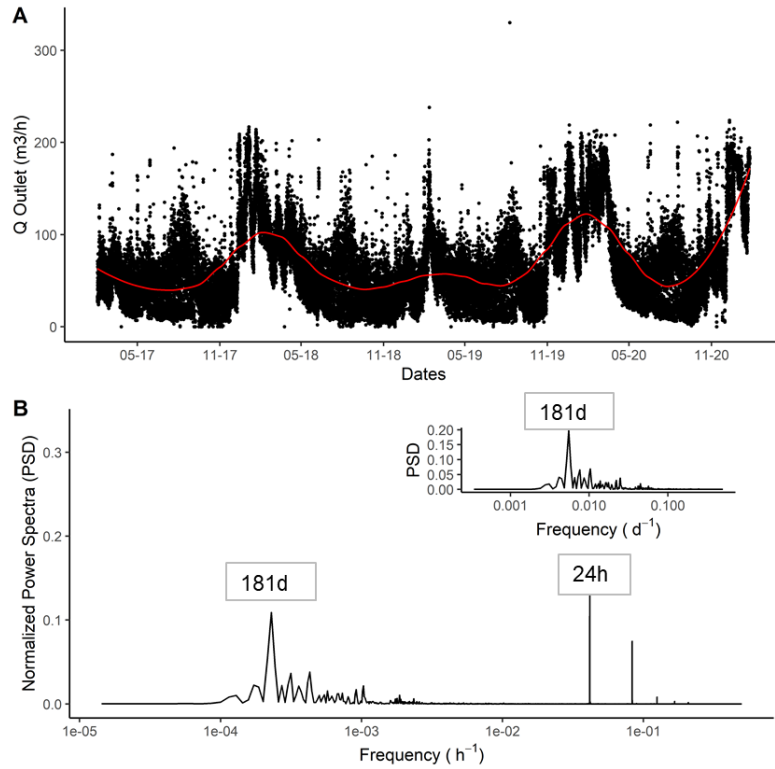


Figure II-25 : A) données de STWW et calcul de tendance (span=0.2) et B) Analyse fréquentielle du signal soustrait à la tendance calculée.

II.4.5.3.2. Effets sur les niveaux piézométriques et conductivité électrique

Le calcul du périodogramme de Lomb-Scargle sur les chroniques piézométriques et conductivité électrique montre, pour certains piézomètres du SAT, des fréquences de 24 h, correspondant aux fréquences identifiées dans les STWW. Les cycles de fréquence 24 h sur les niveaux piézométriques AQ1-NP2 et AQ2-FRE4 (Tableau II-4) montrent une part plus importante de la variance pour le AQ2-FRE4 (22%) contre une part très faible (1-3%) au AQ1-NP2 en période

estivale. Pour les données de conductivité, aucune fréquence de 24 h n'est identifiée et sur les chroniques piézométriques aux PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF, PZG.

Tableau II-11 : Ecart type (des séries auxquelles la tendance a été retirée)

Piézomètre	Fréquences	PSD (%)	Période d'analyse
	Pas de fréquences		Totalité
AQ1-NP2	24 h	3	Été 2017
	24 h	1	Été 2018
	Pas de fréquences	-	Hiver 2019
AQ2-FRE4	24 h	22	Totalité
AQ3-NP3	Pas de fréquences	-	Totalité
AQ4	Pas de fréquences	-	Totalité
AQ5	Pas de fréquences	-	Totalité
NP1	Pas de fréquences	-	Totalité
PZ1	Pas de fréquences	-	Totalité
PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF	Pas de fréquences	-	Totalité

II.4.5.4. Synthèse de l'analyse fréquentielle sur le forçage des STWW

D'un point de vue hydrodynamique, les variations de débits de STWW infiltrées ont un très faible impact sur les variations piézométriques à proximité immédiate des bassins d'infiltration, sauf au piézomètre AQ2-FRE4, possiblement expliqué par la proximité de ce point de mesure et les rejets. Les variations de STWW auraient pu être identifiées sur les piézomètres dans les bassins d'infiltration (PZA, PZB, PZC, PZD, PZE, PZF). L'absence de ces variations de 24h peut être expliquée par les conditions d'alimentation, modifiées sur toute la période de 2020-2021 où aucune alternance n'a été réalisée, ce qui a possiblement modifié les propriétés hydrodynamiques de subsurface (*p.ex.* colmatage), atténuant les variations de pression hydrauliques dans le bassin.

II.4.6. Synthèse de l'effet des forçages sur les eaux souterraines

La contribution des différents pôles (STWW, eaux souterraines natives, eau de mer) dans les eaux souterraines varie en fonction des différents forçages (de marée, STWW, météorologique) sur l'hydrosystème d'Agon-Coutainville ; une première caractérisation des contributions temporelles et spatiales a été effectuée.

Le climat, lors des périodes de recharge naturelle, a pour effet d'augmenter le niveau piézométrique et de diluer les eaux souterraines sur l'ensemble de l'aquifère dunaire. Une contribution supplémentaire est possible par les cours d'eau ou par le ruissellement apporté par les bassins versants en amont de l'aquifère.

Le forçage de marée impacte la qualité des eaux par des apports d'eaux riches en Na^+ et Cl^- et de forte conductivité, notamment à proximité du havre de Blainville et de la mer. Des variations piézométriques sont aussi observées (de 40 -100 cm), de cycles mensuels (périodes de 14.8 j) à proximité du havre, et du trait de côte. En période de hautes eaux, des variations des niveaux piézométriques peuvent être observées sur des zones plus éloignées de la mer (*p.ex.* bassins n°2).

Les débits de STWW infiltrées dans l'aquifère varient à l'échelle journalière (24 h) et contribuent, faiblement et uniquement au piézomètre AQ2-FRE4, à des variations piézométriques de 24 h. A l'échelle annuelle, les débits de STWW et le climat étant corrélés, les variations de niveaux piézométriques sous les bassins d'infiltration en période de hautes eaux sont expliquées par l'effet combiné des STWW et du climat. La qualité des eaux STWW est sujette à des modifications dans le temps causés par un effet cumulé d'augmentation de la charge polluante en période estivale (augmentation de population) et d'une dilution par des eaux parasites claires en période hivernale.

Les forçages induisent donc une variabilité de la qualité et des écoulements des eaux souterraines du SAT d'Agon-Coutainville qui impliquent donc des variations de temps de résidence, de vitesse

de transfert, de dilution des eaux souterraines. Il est donc important de pouvoir quantifier ces variations dans l'espace et dans le temps pour pouvoir interpréter la réactivité effective (par les processus réactifs uniquement) et donc l'efficacité du SAT vis-à-vis des TrOCs à partir de l'analyse chimique des eaux.

II.5. RESULTAT ET DISCUSSION DES ANALYSES LONG-TERME DES MOLECULES ORGANIQUES TRACES

Les analyses réalisées au BRGM de 2016 à 2022 (8 campagnes) sont utilisées pour présenter les concentrations des TrOCs sur le site d'Agon-Coutainville ; ces mesures concernent les STWW, les piézomètres à proximité des bassins d'infiltration NP1, NP2, FRE4, NP3 et en amont au PZ1.

II.5.1. Concentrations en TrOCs dans les STWW en sortie de STEU

La présence des TrOCs dans les eaux usées traitées en général est variable. La bibliographie montre que cela dépend de facteurs géographiques (région, pays, continents Tran *et al.*, 2018), de la charge de concentrations apportées à la STEU et de l'efficacité du système de traitement selon les différents composés (Petrie *et al.*, 2015).

Dans les STWW, le Tableau II-12 présente les 16 TrOCs parmi les 32 analysés qui sont retrouvés en concentration supérieure à 10 fois la limite de quantification (LQ de 20 à 50 ng/L suivant les molécules). Les composés non ou faiblement détectés (concentration <10x LQ) sont présentés dans le Tableau II-13.

Les TrOCs retrouvés en plus forte concentration dans les STWW d'Agon-Coutainville sont le stimulant, la caféine, et les pharmaceutiques paracétamol et oxazepam ; ces 3 molécules sont souvent retrouvées en sortie de STEU à des concentrations supérieures à 1 µg/L. Les concentrations en TrOCs varient dans le temps, comme le montre les écarts types (Tableau II-12) pour la caféine 1412.3 ± 3837.5 ng/L, le paracétamol 1672.5 ± 4917.7 ng/L ou encore le naproxène 312 ± 566.7 ng/L. Ces variations sont causées en partie par la dilution des eaux de STWW par les eaux claires parasites qui impliquent directement des baisses de concentrations en TrOCs des eaux rejetées par la station d'épuration.

D'autres dynamiques de concentrations dans les STWW peuvent être liées à des événements sociaux (*p.ex.* vacances, weekend, Thiebault *et al.*, 2019). La variabilité peut être observée à une échelle journalière, infra-journalière comme par exemple, des pics de concentrations entre 7:00 et 9:00 (Petrie *et al.*, 2015). Nelson *et al.* (2011), à partir d'un suivi de STWW, montrent des variabilités différentes selon les usages des différents composés où certains composés (*p.ex.* Naproxène) présentent de fortes variations dans une journée avec des écarts pouvant atteindre des valeurs supérieures à 100% par rapport aux moyennes journalières, et où d'autres composés présentent moins de variations journalières (*p.ex.* Carbamazépine). A Agon-Coutainville, site balnéaire, on s'attend alors à avoir potentiellement une forte variabilité en période estivale, par des dynamiques importantes de population (tourisme) mais également à l'échelle journalière.

Tableau II-12 : Table des concentrations moyenne analysées pour les TrOCs analysés en concentration supérieure à 10x la LQ dans les STWW et abattement moyen calculé à partir des données de 8 campagnes d'analyses BRGM entre 2016 et 2021. Les moyennes sont calculées pour les concentrations dans les eaux souterraines du SAT (NP1, NP2, NP3, FRE4). Les concentrations <LQ sont considérées comme LQ/2 pour le calcul des moyennes. Pour les abattements, si les moyennes de concentrations dans les eaux souterraines sont inférieures à la LQ, l'abattement calculé est fixé entre LQ/C_{STWW} et 100%.

Molécules	LQ (ng/L)	Eaux souterraines à proximité des bassins d'infiltration					Eaux souterraines natives	Moyenne dans eaux souterraines du SAT (ng/L)	Abattement moyen (%)
		STWW	NP1	NP2	NP3	FRE4	PZ1		
2_Hydroxyibuprofene	50	737.0 ± 679.9	56.4 ± 32.5	74.2 ± 49	62.5 ± 47.9	102 ± 20.5	50.1 ± 35.4	69	91
Acide_fenofibrique	40	513.7 ± 694.6	52.6 ± 32.8	69.3 ± 71.2	50.5 ± 41.4	58.4 ± 28.3	<LQ	50	90
Atenolol	20	251.3 ± 266.7	11.4 ± 3.8	<LQ	11.8 ± 4.5	<LQ	<LQ	-	93-100
Benzotriazole	20	926.0 ± 994.2	420.8 ± 299.9	92.6 ± 74.6	133.3 ± 80.9	302.7 ± 177.5	13.3 ± 5.8	305	67
Cafeine	20	1412.3 ± 3837.5	301.2 ± 592	73.8 ± 142.7	114.5 ± 192.1	26.3 ± 14.2	<LQ	105	93
Carbamazepine	20	531.5 ± 367.2	200.1 ± 132.7	281.3 ± 201.4	288.3 ± 198.2	421.4 ± 263.6	<LQ	282	47
Diclofenac	20	861.2 ± 627.8	187.6 ± 182.8	139.9 ± 97.1	252 ± 147.5	336.2 ± 202.6	<LQ	207	76
Metoprolol	20	312.2 ± 75	24.9 ± 1.2	44.7 ± 1.2	120.7 ± 14.1	14.4 ± 1.1	10.2 ± 1.4	43	86
Furosemide	20	766.2 ± 923.6	147.4 ± 164.5	69.6 ± 49.4	218 ± 181.1	227 ± 140.5	17.3 ± 9.1	136	82
Naproxene	20	312 ± 566.7	22 ± 24.6	22.1 ± 10.1	46.3 ± 94.5	21.3 ± 9.8	<LQ	26	92
Oxazepam	20	1638.8 ± 806.1	316 ± 6.7	220.3 ± 6.7	594 ± 53	585.4 ± 7.5	10.2 ± 10.6	372	77
Paracetamol	50	1672.5 ± 4917.7	87.9 ± 393	31.9 ± 233.4	45.7 ± 522.8	19 ± 451.4	13.8 ± 0	-	97-100
Propranolol	20	294.8 ± 129.9	11.8 ± 149.7	11.8 ± 31	24.8 ± 65.7	12 ± 8.2	11.3 ± 7.5	-	94-100
Sulfamethoxazole	20	174.3 ± 135.5	73.3 ± 79.2	12.7 ± 7.2	22.5 ± 30.6	72.8 ± 87	<LQ	38	78
Tolyltriazole	20	823.1 ± 180.3	377.2 ± 364.1	91.1 ± 58.1	206.5 ± 112.4	199.1 ± 104.5	<LQ	204	75
Ibuprofene	50	331.1 ± 612.2	<LQ	<LQ	43.8 ± 37.5	<LQ	<LQ	-	85-100

Tableau II-13 : Table des concentrations moyenne analysées pour les TrOCs analysés en concentration inférieur à 10x la LQ dans les STWW à partir des données de 8 campagnes d'analyses BRGM entre 2016 et 2021.

Molécules	LQ (ng/L)	WWTP OUTLET	NP1	NP2	NP3	FRE4	PZ1
1_Hydroxyibuprofene	50	<LQ	51 ± 68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Alprazolam	20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Bezafibrate	20	100.5 ± 95	10 ± 95	10 ± 95	10 ± 95	10 ± 95	10 ± 95
Bromazepam	50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Clotrimazole	20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cyclophosphamide	20	<LQ	15.7 ± 0	15.7 ± 0	16.7 ± 0	18 ± 0	10 ± 0
Ethylparabene	20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fenofibrate	50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Lorazepam	20	46.3 ± 15.8	13 ± 15.8	12.6 ± 15.8	19.3 ± 15.8	20.6 ± 15.8	10 ± 15.8
Methylparabene	60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	20			12.8 ±			
Ketoprofene		153.3 ± 134.3	16.2 ± 134.3	134.3	15 ± 134.3	10 ± 2.1	10 ± 134.3
Triclocarban	20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10 ± 125.8	<LQ
Triclosan	50	30.3 ± 2.1	10.0 ± 2.1	10 ± 2.1	10 ± 2.1	25 ± 612	10 ± 2.1
Gemfibrozil	20	62.1 ± 125.8	10.0 ± 125.8	10 ± 125.8	10 ± 125.8	25 ± 49.5	10 ± 125.8
Bisphenol_A	50	42.5 ± 49.5	35.2 ± 49.5	32.2 ± 49.5	25 ± 49.5	25 ± 49.5	51.3 ± 49.5

II.5.2. Concentrations en TrOCs dans les eaux souterraines

Les concentrations en TrOCs sont indiquées en moyenne pour les eaux souterraines du SAT mais aussi par piézomètre (PZ1, NP1, NP2, NP3, FRE4, Figure II-26) dans les tableaux Tableau II-12 et Tableau II-13. Une distinction s'observe entre les eaux souterraines du SAT (en aval de l'écoulement des STWW infiltrées) et les eaux souterraines dites natives (en amont de l'écoulement des STWW infiltrées).

TrOCs dans les eaux souterraines natives en amont de l'écoulement des STWW infiltrées dans le SAT

En amont des bassins d'infiltration, en PZ1, les TrOCs sont quasi absents, seules quelques molécules ont pu être détectées, mais à de faibles concentrations, *p.ex.* 2_hydroxyibuprofene à 50 ± 35.4 ng/L, benzotriazole à 13.3 ± 5.8 ng/L, ketoprofene 10 ± 134.3 ng/L. Ces observations sont bien en cohérence avec les interprétations sur la chimie des ions majeurs au piézomètre PZ1 qui montrent qu'en amont des rejets, la nappe est peu influencée par les STWW.

TrOCs dans les eaux souterraines du SAT en aval de l'écoulement des STWW infiltrées

Parmi les 16 TrOCs dont les concentrations dans les STWW sont supérieures à 10 fois la LQ, les concentrations en TrOCs dans les eaux souterraines du SAT varient de valeurs inférieures à la limite de quantification à des valeurs en moyenne élevées. Les plus fortes concentrations mesurées dans les souterraines du SAT sont les pharmaceutiques oxazépam (372 ng/l en moyenne) et carbamazépine (282 ng/L en moyenne), et un produit industriel le benzotriazole (305 ng/L en moyenne).

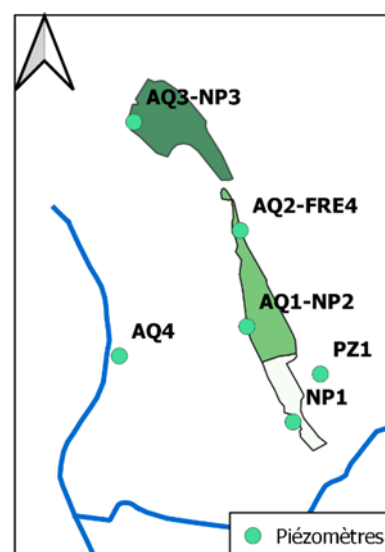


Figure II-26 : Position des piézomètres du site de Agon-Coutainville

Quatre des TrOCs (des molécules pharmaceutiques : aténolol, paracétamol, propranolol, et ibuprofène) bien que présents dans les STWW ne sont pas retrouvés dans les eaux souterraines. Le Tableau II-12 présente pour chaque molécule un pourcentage d'abattement entre la concentration dans les STWW et la concentration moyenne des eaux souterraines du SAT (NP1, NP2, NP3, FRE4, Figure II-26). Si la concentration moyenne dans les eaux souterraine est supérieure à LQ alors :

$$\text{Abattement moyen (\%)} = \frac{C_{\text{moyen dans les eaux souterraines}}}{C_{\text{STWW}}} \quad (9)$$

Si la concentration moyenne < LQ :

$$\text{Abattement moyen (\%)} \text{ entre } \frac{LQ}{C_{\text{STWW}}} \text{ et } 100\% \quad (10)$$

Les abattements moyens sont les plus faibles pour les pharmaceutiques carbamazépine (47%), diclofénac (76%), oxazépam (77%) ou bien pour les produits industriels benzotriazole (67%), tolyltriazole (75%). Les TrOCs les plus abattus en moyenne sont le paracétamol (97-100%) aténolol (93-100%), propranolol (94-100%), ibuprofène (85-100%) et caféine (93%).

Par ailleurs, les concentrations en TrOCs montrent une variabilité spatiale entre piézomètres qui est plus ou moins marquée selon la molécule. Par exemple les concentrations moyennes en benzotriazole sont de 92.6 ± 74.6 ng/L au NP2 et sont plus élevées avec des valeurs de 302.7 ± 177.5 ng/L au FRE4 et de 420.8 ± 299.9 ng/L au NP1 sachant que les concentrations pour les STWW infiltrées dans le SAT sont de 926 ± 994.2 ng/L.

Ces résultats montrent en premier lieu, que le SAT permet d'apporter un traitement complémentaire des TrOCs (par dilution ou par des processus réactifs). Par ailleurs la variabilité d'abattement suivant les molécules de TrOCs met en évidence que des processus biogéochimiques

(*p.ex.* transformation microbienne et/ou de la sorption, Maeng *et al.*, 2011) affectent ces molécules dans le SAT ; une simple dilution, apporterait un abattement identique selon les molécules.

II.5.3. Variations temporelles et spatiales des concentrations en TrOCs dans les eaux souterraines et STWW.

La Figure II-27 présente les variations spatiales et temporelles des mesures de six molécules, aux comportements et aux concentrations distinctes étudiées plus particulièrement dans la suite de la thèse (oxazepam, carbamazépine, caféine, benzotriazole, tolyltriazole et ibuprofène, Chapitre III), distinguant les STWW, les eaux souterraines en aval des écoulements du SAT et les eaux souterraines natives en amont des écoulements du SAT.

La dynamique saisonnière de concentration dans les STWW est observée par exemple pour l'oxazepam et la carbamazépine où les résultats des différentes mesures dans les STWW (Figure II-27) montrent des concentrations en période estivale (équivalent période de basses eaux pour les eaux souterraines - septembre/octobre) dans les STWW plus fortes d'un facteur 2-3 pour l'oxazepam et jusqu'à 5 pour la carbamazépine que celles en période hivernale (équivalent période de hautes eaux pour les eaux souterraines - février)

Dans les eaux souterraines, les campagnes d'analyses montrent une variabilité temporelle et spatiale de concentrations en TrOCs (Figure II-27). Les concentrations en ibuprofène et caféine sont très faibles, voir en dessous de la LQ dans les eaux souterraines. La carbamazépine est retrouvée dans les eaux souterraines à des concentrations proches des STWW infiltrées. L'oxazepam, benzotriazole et tolyltriazole sont toujours en concentrations plus faibles dans les eaux souterraines, de concentrations variées selon la localisation dans le SAT. Il n'y a pas vraiment d'organisation spatiale, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de zone où les TrOCs seraient toujours plus concentrés, ni d'organisation temporelle, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de période où les

concentrations seraient toujours plus fortes. De plus, les différentes distributions de concentrations mesurées dans les eaux souterraines sont différentes selon les TrOCs étudiés.

A ce stade, l'interprétation de l'efficacité du SAT vis-à-vis de ces variations est complexe. En effet, beaucoup de facteurs peuvent expliquer la variabilité temporelle et spatiale des TrOCs dans les eaux souterraines du SAT : (1) la variation du temps de résidence entre l'infiltration des STWW et le point de mesure, (2) la variation de dilution par les eaux de recharge naturelle, les eaux de mer, (3) la variation de la réactivité du SAT (qui peut être temporelle, spatiale, selon les molécules), (4) la variation de concentration en TrOCs dans les STWW infiltrées, (5) l'alternance des rejets dans les différents bassins d'infiltration.

Au vu des variations hydrodynamiques liées aux forçages environnementaux (mer, météorologiques) et opérationnels (alternance des bassins d'alimentation, débits de STWW) identifiés dans ce chapitre, l'ensemble de ces variations doit être pris en compte pour pouvoir interpréter l'efficacité et la réactivité effective du SAT à partir des observations de concentrations observées spatialement et temporellement dans les eaux souterraines du SAT.

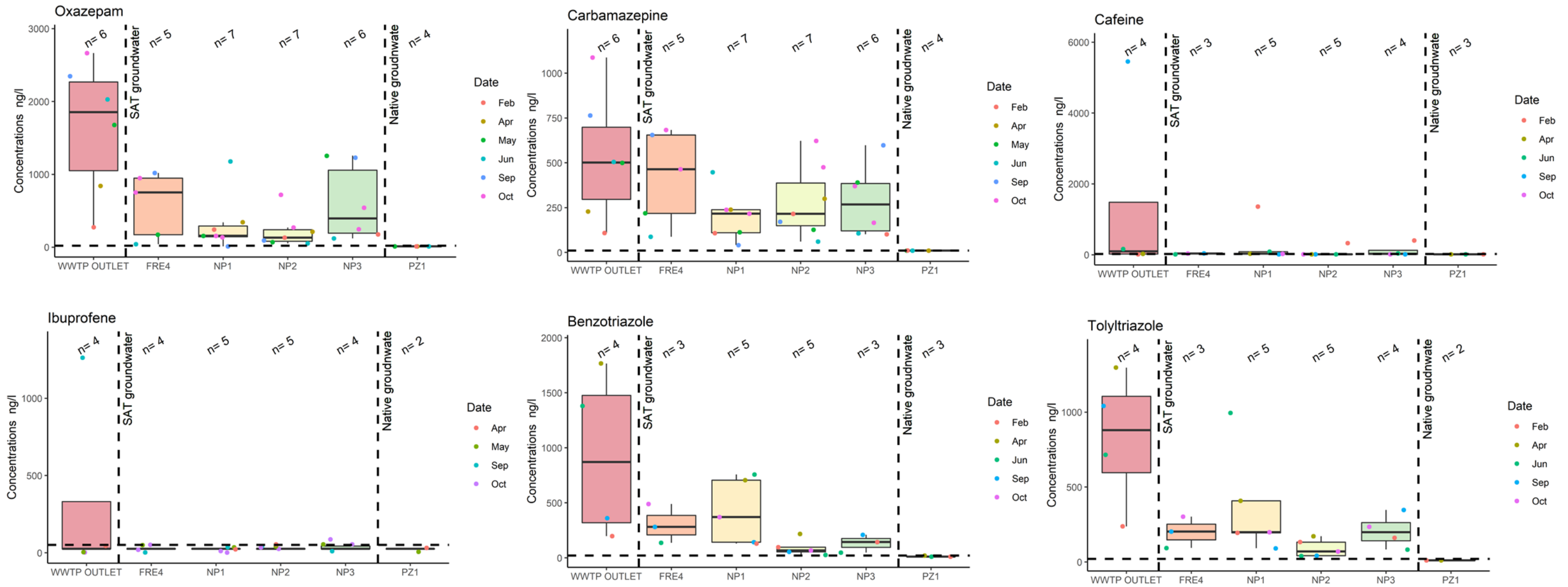


Figure II-27 : Boxplot des concentrations en oxazepam, carbamazépine, caféine, ibuprofène, benzotriazole et tolyltriazole dans les STWW, les eaux souterraines aux piézomètres FRE4, NP1, NP2, NP3, eaux souterraines natives PZ1. Les points sont les mesures de concentration aux différentes campagnes, à différentes périodes de l'année entre 2016 et 2022.

II.6. CONCLUSIONS

Le site SAT de Agon-Coutainville est suivi depuis 2006, dans l'objectif de mise en place du SAT pour préserver le milieu côtier en bénéficiant du traitement complémentaire des eaux STWW par le SAT. Le suivi réglementaire des eaux souterraines depuis 2006 est complété par un suivi dédié par les projets de recherche focalisant sur le devenir des TrOCs dans les eaux souterraines depuis 2017.

Les mesures réalisées sur le site : piézométrie et conductivité électrique ont permis de caractériser ce système côtier dynamique où les forçages environnementaux (de marée, météorologiques) et opérationnels (débits et qualité des STWW) modifient fortement l'hydrodynamique et la qualité des eaux souterraines du SAT. Le forçage météorologique a un impact saisonnier sur les niveaux piézométriques du SAT et sur les débits de STWW rejetés dans le SAT. Les impacts du forçage de la mer ont été identifiés spatialement et temporellement sur le système SAT, mettant en évidence les zones fortement influencées par la marée (trait de côte, proche du havre) et des zones non influencées (bassin n°1).

Les mesures des TrOCs dans les eaux souterraines du SAT, milieu récepteur des STWW, ont montrés un abattement des TrOCs dans les eaux souterraines, qui est variable dans les différents piézomètres et selon les molécules analysées. Ces différences montrent que le SAT a un effet épurateur via des processus biogéochimiques et via des processus de dilution difficile encore à quantifier au vu des (1) variations de concentrations de STWW, (2) variations de temps de résidences, et (3) variations de contribution des différents pôles de mélanges (donc de dilution).

Dans la suite de la thèse, le chapitre III propose de quantifier la réactivité du SAT sur les TrOCs par l'interprétation d'une expérience de traçage, en conditions particulières sur un des bassins

d'infiltration du SAT de Agon-Coutainville. Cette expérience est située dans le bassin d'infiltration n°1, pour mettre en évidence les processus uniquement liés à la réactivité des TrOCs sans influence des processus de dilution (mer et recharge naturelle). Ensuite le chapitre IV, permet à partir d'un travail de modélisation, de prendre en compte l'ensemble des forçages et leur variabilité temporelle et spatiale pour quantifier sur plusieurs années à l'échelle de l'hydrosystème, les variations de temps de résidence et de mélanges entre les différentes eaux transitant dans l'aquifère.

Les résultats des deux chapitres suivants permettront alors de mieux comprendre les variations concentrations observées sur les TrOCs et finalement, de faire la part entre les processus d'écoulement et les processus réactifs du SAT de Agon-Coutainville.

Chapitre III. Transfert des molécules organiques traces dans un système SAT opérationnel évalué à partir de traceurs intrinsèques et de modélisations du transport.

Ce chapitre présente l'expérimentation et l'interprétation des résultats de l'expérience de traçage à l'échelle d'un bassin d'infiltration. Ces travaux ont fait l'objet d'un article accepté dans le journal Science of Total Environment.

Transfer of trace organic compounds in an operational soil-aquifer treatment system assessed through an intrinsic tracer test and transport modeling.

Guillemoto Q.^{1,2*}, Picot-Colbeaux G.¹, Valdes D.², Devau N.¹, Mathurin F.A.¹, Pettenati M.¹, Kloppmann W.¹, Mouchel J.-M.²,

¹ BRGM, French Geological Survey, 3 Av. Claude Guillemin B.P. 6009, F-45000 Orléans, France

² Sorbonne Université, UMR 7619 Metis, CNRS, EPHE, Paris, France

Référence :

Guillemoto, Q., Picot-Colbeaux, G., Valdes, D., Devau, N., Mathurin, F.A., Pettenati, M., Kloppmann, W., Mouchel, J.-M., 2022. Transfer of trace organic compounds in an operational soil-aquifer treatment system assessed through an intrinsic tracer test and transport modelling. Sci. Total Environ. 836, 155643

DIO : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155643>

Keywords : Trace Organic Compounds, Soil-aquifer treatment, Reactive transport model, Sorption Degradation.

III.1. ABSTRACT

Soil Aquifer Treatment (SAT) can provide supplementary treatment of trace organic compounds (TrOCs) such as pharmaceutical and industrial compounds present in Secondary Treated Wastewater (STWW). Concern on presence of unregulated TrOCs in natural systems has raised recently as well as the interest in SAT systems for remediation. The present study quantifies, at the field scale over 35 m of lateral groundwater flow, the effectiveness of the Agon-Coutainville SAT system (Manche, Normandy, France) for TrOCs removal by sorption and biodegradation through monitoring of seven TrOCs (oxazepam, carbamazepine, benzotriazole, tolyltriazole, caffeine, paracetamol, ibuprofen) and major inorganic compounds as intrinsic tracers in STWW and groundwater during a 34-day STWW infiltration experiment during operational use of the SAT. Cationic exchanges and mixing between groundwater and STWW during the experiment were highlighted by major ions and geochemical simulations. Due to the low thickness of the unsaturated zone, a 1D analytical solution of the advection-dispersion equation (ADE) was applied on chloride data. Chloride was used as conservative intrinsic tracer to calibrate the horizontal flow and transport parameters such as the aquifer dispersion coefficient (D) and the average pore water velocity (v) allowing estimation of the groundwater residence time. Transport and attenuation of the TrOCs were simulated assuming first-order degradation constant (μ) and linear retardation coefficient (R), calibrated to simulate the observed temporal changes in the breakthrough of TrOCs. Sorption was found to play a role in the transport of TrOCs, notably for oxazepam with a higher linear retardation coefficient value of 2.2, whereas no significant differences of retardation were observed for carbamazepine, tolyltriazole, benzotriazole (1.37, 1.35, 1.36 respectively). Estimated first order degradation rate constants, between 0.03d^{-1} for carbamazepine and 0.09d^{-1} for tolyltriazole, were generally high compared to the literature, possibly due to favourable redox

conditions and important microbial activities within the system. This study provides evidence of the efficiency of the Agon-Coutainville SAT system for the removal of TrOCs.

III.2. INTRODUCTION

Managed Aquifer Recharge (MAR) is the intentional recharge of an aquifer for later recovery or environmental benefits (Dillon *et al.*, 2020). To face an increasing water demand and maintain, enhance and secure stressed aquifers, MAR is an increasingly important water management strategy (Dillon *et al.*, 2019; Sprenger *et al.*, 2017).

Where recharge conditions are favourable, soil-aquifer treatment (SAT) of secondary treated wastewater (STWW) is one of the possible MAR techniques. SAT is the controlled recharge of an aquifer in order to benefit of additional pollutant removal upon infiltration through soil and the unsaturated zone (Amy and Drewes, 2007; Bekele *et al.*, 2011; Laws *et al.*, 2011). The use of STWW is attractive for MAR because it is a continuous source of water released daily by human activities and it is less subject to climatic change than other water sources also used in MAR systems.

However STWW contain a large range of *unregulated* Trace Organic Compounds (TrOCs) as pharmaceutical and agrochemical compounds including pesticides ... (Teijon *et al.*, 2010; Ternes, 1998). Pharmaceutical substances are ubiquitous in sewage and, due to their variable degradability, they may only be partly removed in wastewater treatment plants (WWTP) (Biel-Maeso *et al.*, 2018; Drewes *et al.*, 2003). Industrial compounds include widely applied anticorrosives but are also widely present in dishwater detergents (Giger *et al.*, 2006; Janna *et al.*, 2011) in particular benzotriazole (BTZ) and tolytriazole (TTZ) that may persist in the environment (Giger *et al.*, 2006). STWW is a direct pathway for TrOCs to be introduced in the environment. Due to their

toxicity, persistence and bioaccumulation, even at trace concentrations (ng/L), TrOCs can have negative effects on human health and the aquatic environment (Aemig *et al.*, 2021; Du *et al.*, 2014).

The fate of TrOCs namely depends on microbial transformation and/or sorption (Maeng *et al.*, 2011 and references therein). At the field scale, the fate of TrOCs is difficult to predict because of numerous biogeochemical controlling factors, often site-specific. The reactive transport of the TrOCs will be a function of the physico-chemical properties of the molecules (i.e Charge, hydrophobicity, functional groups) but also of the local subsurface environmental conditions (i.e local redox conditions, microbial diversity, organic carbon and organic matter content of the sediments, mineralogy...; Bertelkamp *et al.*, 2014; Greskowiak *et al.*, 2017; Patterson *et al.*, 2011). Moreover, the hydrogeological conditions governing the groundwater flow and therefore residence times, dilution, redox conditions and temperature in the aquifer (Henzler *et al.*, 2016), finally affect TrOCs concentrations in the groundwater. It is necessary to accurately assess the time scale of the transport of the molecules and to differentiate between dilution and effective contaminant removal (Massmann *et al.*, 2008).

The debate concerning the level of complexity required in the models for assessing the fate of pollutants runs through the hydrological sciences, and is not absent from the MAR and SAT contexts (Kloppmann *et al.*, 2012; Picot-Colbeaux *et al.*, 2018). Recent field studies provide useful information for a first assessment of the removal of TrOCs with simple estimations using first-order degradation rate constants and linear adsorption coefficients (Henzler *et al.*, 2014; Nham *et al.*, 2015; Sanz-Prat *et al.*, 2020) and allow comparison between study sites. However, this comparison is limited by the lack of characterization for each field study with site-specific key factors (local environmental and flow conditions). More field experiments and quantitative

evaluations of these key factors linked to TrOCs reactivity are needed to cope with the large differences in first-order degradation rate constants and sorption coefficients estimated in the field.

When studying a full size STWW infiltration system, laboratory tests are hardly able to realistically reproduce *in situ* conditions, especially those related to microbial activity and their variability, mainly due to difference in the considered representative elementary volumes. Quantifying the fate of TrOCs, at the scale of a SAT system using STWW is therefore a complex issue. For this purpose it is possible to apply flow and reactive transport modelling including physical, chemical and, eventually, microbiological processes (Sharma *et al.*, 2012; Tzoraki *et al.*, 2018). They require data with sufficient resolution in time and space to take into account substrate properties, input concentrations of compounds of interest, movement of water, mixing, individual reactions, ... At field scale, in the framework of an operational SAT application, such detailed quantitative knowledge of geochemical control factors is rarely available.

This study addresses the Agon-Coutainville site (Manche, Normandy, France) where SAT is used as a supplementary treatment step before discharge of STWW to sea in an area where shellfish is commercially grown and in an estuary important for tourism (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). Its main objective is to quantify, at the field scale, the reactivity of a SAT system in the mitigation of TrOCs through sorption and biodegradation processes through a controlled STWW infiltration experiment. An in-situ monitoring program of intrinsic tracer and TrOCs in groundwater was set up from the STWW infiltration point to an observation well located 35 m downstream of the infiltration point. The TrOCs investigated in this study include pharmaceuticals, carbamazepine (CBZ), oxazepam (OXZ), paracetamol (PAR), ibuprofen (IBU), a widely used stimulant, caffeine (CAF), and industrial compounds, tolytriazole (TTZ) and benzotriazole (BTZ). They have been detected in the STWW in a previous study (Pettenati *et al.*, 2019) and have been selected because

of their contrasting characteristics with respect to expected removal and physico-chemical properties.

The approach described in this paper consists in three steps. In a first step, temporal changes in the concentration in major ionic compounds are studied in order to describe mixing between three components (STWW, groundwater, local recharge water) and to highlight geochemical processes induced by the infiltration of STWW into the aquifer. Geochemical modelling (PHREEQC, Parkhurst and Appelo, 2013) is used to simulate the observed concentration using cation exchanges and mixing in order to identify explicitly the nature and the magnitude of the mixing and geochemical processes. In a second step, the non-reactive chloride breakthrough curve is modelled using an analytical 1D solution of the Advection Dispersion Equation (ADE) (Parker and Van Genuchten, 1984) for determining the average pore water velocity (v) and the hydrodispersive parameters (dispersion coefficient, D). In a third step, the breakthrough curves of the TrOCs are modelled with the ADE for the calculation of first-order degradation rates (μ) and retardation coefficients (R) considering uncertainties on v , D , and injected concentrations (STWW concentration) through a Monte-Carlo approach. These values are compared with those from other field or laboratory studies considering site-specific factors determining the reactivity of the SAT of Agon-Coutainville with respect to TrOCs.

Through close collaboration with the operator, this site provides a rare opportunity to study trace organic components at the field scale for an operating SAT system. The scale effect has been identified as a major obstacle in the evaluation of the environmental behaviour of pollutants. Upscaling, compared to experimental work (batch and column experiments) addressing decimetric or, at best, metric scale, is therefore essential to assess real-world reactive transport of TrOCs. Also, investigating a non-disturbed porous medium with already well-established microbial

communities after some years of SAT functioning, is likely to provide a more realistic estimation of transport and reactive parameters than lab-scale experiments with reconstituted soil/aquifer material. The Agon-Coutainville site allows for surveys to be conducted under controlled conditions, thus combining the advantages of field-scale surveys with the rigor of experimental work.

III.3. MATERIALS AND METHODS

III.3.1. Site description

The study area is located in Agon-Coutainville (Manche, Normandy, France), along the coastline of the English Channel is presented in Figure III-1. The municipality is one of the oldest seaside resort of the Manche department and is the location of the largest shellfish aquaculture area in France. Subject to a large tidal range, the groundwater resources are prone to salinization in this coastal area, resulting in low capacity for water supply. The climate is temperate with strong seasonal variations in rainfall with the wettest month being November (108 mm/month on average) and the driest April (43 mm/month on average) over the period 2006 to 2018.

In Agon-Coutainville, a SAT scheme has been implemented as complement to activated sludge WWT for more than 20 years with a treatment capacity of 35300 population equivalents since 2005. The STWW is infiltrated via the SAT system through a reedbed area overlying a 7-9 m thick sandy unconfined aquifer. Based on investigations carried out within a 3 year EU H2020 project, AQUANES (Pettenati *et al.*, 2019), the secondary WWT combined with the SAT system is considered as beneficial for seawater quality when compared to other WWT systems where the STWW is generally directly discharged in the surface water (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). The direct discharge of STWW to the sea is thus disregarded in this area to guaranty sustainability and quality of shellfish production, and preserve touristic economy along the coast.

Regulatory monitoring data were acquired between 2005 and 2020 from the operator (SAUR). An average daily volume of $1471 \pm 791 \text{ m}^3$ (mean 2007-2020) of STWW is discharged every four months alternately into three reed-grown infiltrations ponds with a total surface of 35000 m^2 . The volume and quality of STWW are subject to important variations caused by seasonal climatic variations and touristic activities: from a mean flowrate of $895 \pm 372 \text{ m}^3/\text{d}$ and a mean BOD5 (Biological Oxygen Demand in 5 days) of $308 \pm 87 \text{ mg/L}$ in October to a mean flowrate of $2194 \pm 1076 \text{ m}^3/\text{d}$ and a mean BOD5 of $136 \pm 71 \text{ mg/L}$ in February.

The aquifer is highly transmissive ($0.0016 - 0.003 \text{ m}^2/\text{s}$, Pettenati et al, 2018) as it consists of coarse silt (15%), fine sand (9%) to coarse sand (51%) and becomes rich in fragments of shells with depth (Crampon *et al.*, 2021) on top of altered clay from bedrock (schist) weathering (Dupret *et al.*, 1987). The organic matter weight is about 4.6 % (Crampon *et al.*, 2021). Previous samples of sand at different depths allowed to quantify the fraction of organic carbon content (f_{oc}) at different depths and showed higher f_{oc} in surface samples ($f_{oc} = 1.6\%$ on 0-40 cm, $f_{oc} = 0.35\%$ on 40-80 cm) and lower f_{oc} in deeper samples ($f_{oc} = 0.26\%$ on 80-120 cm, $f_{oc} = 0.15\%$ on 120-160 cm).

Observation wells located upstream and downstream of the ponds, (Fig. 1a and 1b) allow monitoring of the groundwater level and groundwater quality. Groundwater flows from the east to the west of the study site with a mean hydraulic gradient of 10^{-3} varying seasonably. Close to the pond, the groundwater flow is strongly linked to the discharged STWW flowrates. Groundwater level measurements showed that the unsaturated zone is thin: varying from a maximum of 1.5 m to zero, depending on seasonal variations and the location of the observation point with respect to the active infiltration pond.

Previous water samplings (Pettenati *et al.*, 2019) over six field campaigns at monitoring well NP1 (Figure III-1) showed clear differences in chloride concentrations between STWW (458.5 ± 295.4 mg/L) and groundwater (123.7 ± 53.9 mg/L). TrOC concentrations are also much lower in the groundwater. As example, at NP1 observation well, mean OXZ concentrations are respectively 1882.5 ± 806.1 ng/L in STWW and 206.6 ± 126.5 ng/L in groundwater and mean CBZ concentrations 644.3 ± 367.2 ng/L in STWW and 166.8 ± 86.6 ng/L in groundwater.

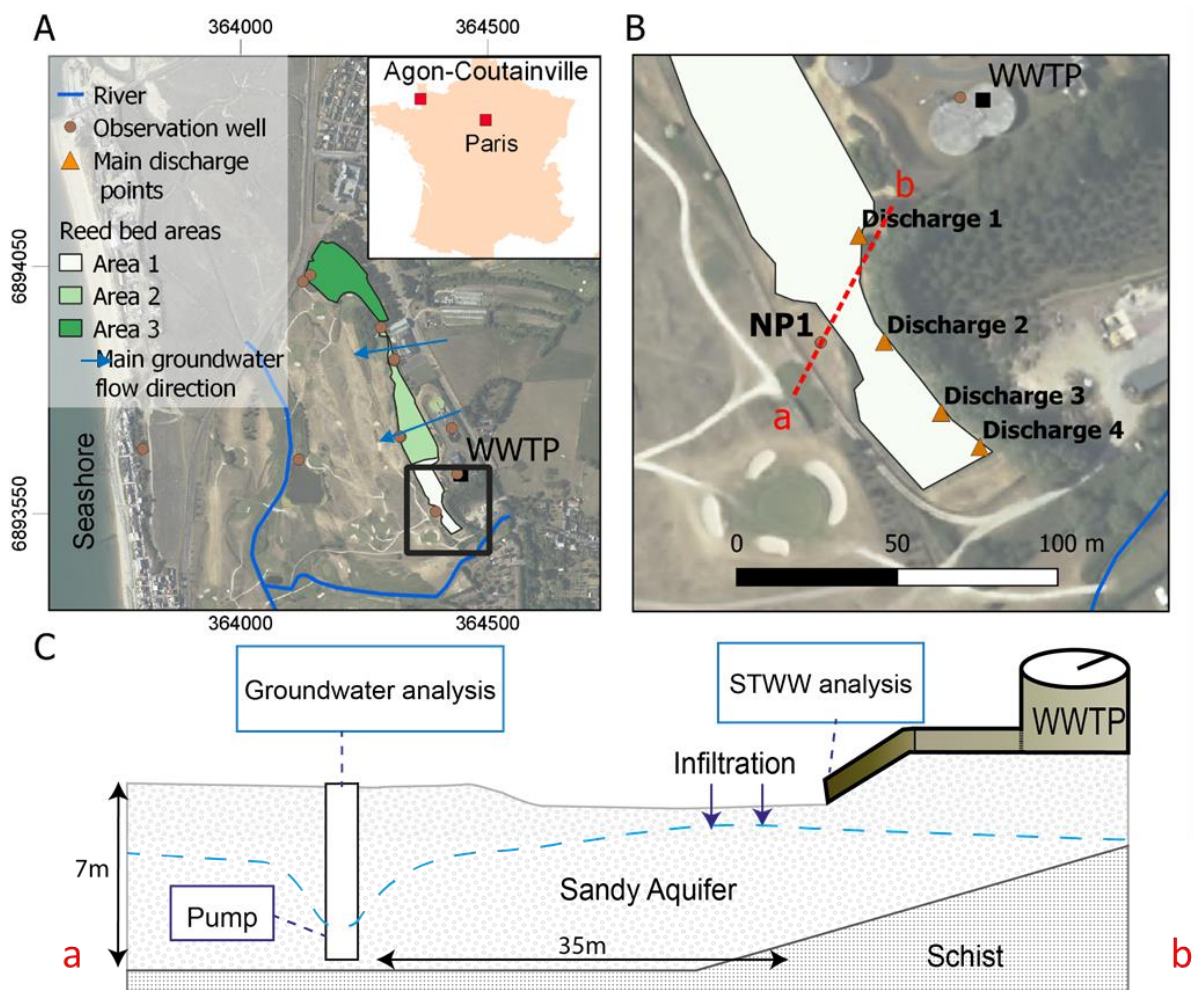


Figure III-1 : Site description and conceptual model, experimental design; A) location of the Agon-Coutainville coastal operational study site with the three infiltration ponds in green and white, B) location of the infiltration pond of STWW during experimentation, C) Schematic cross section of the experimentation from the infiltration pond to the observation well NP1

III.3.2. Conceptual model and experiment design

The groundwater in the SAT is a mix between different endmembers: (1) regional groundwater flow, (2) local recharge by rainwater, (3) SWWT and (4) seawater intrusion.

The TrOCs concentrations in the groundwater of the SAT depend on (1) dilution of the infiltrated waters in the aquifer by the different endmembers, (2) biogeochemical mechanisms (sorption or/and degradation) occurring in soil and aquifer, and (3) microbial degradation depending on the residence time of STWW in the aquifer and thus on the groundwater flow dynamics. The latter is strongly influenced by external factors (winter recharge, individual rainfall events, tides...).

Given the multiplicity of external factors, we conducted an infiltration experiment in one of the ponds to better constrain the boundary conditions for flow and reactive transport of the TrOCs in this SAT system.

Monitoring of the resulting STWW plume in an observation well located downstream of the pond, on the main groundwater flow line provided breakthrough curves for a conservative intrinsic tracer (chloride) and the investigated TrOCs. The measurements are used to (1) quantify the admixture of STWW to the groundwater, (2) calculate the velocity/residence time of the infiltrated water and the hydrodispersive characteristics of the aquifer, and (3) estimate the reactivity of the TrOCs present in the STWW from sorption processes assessed through retardation coefficient (R) and degradation processes through first order degradation rate (μ).

The breakthrough curves are modelled using an analytical 1D solution of the Advection Dispersion Equation (ADE) (Parker and Van Genuchten, 1984) taking into account reactivity through R and μ . Simplification assumed by this solution are (1) steady-state flow in a homogeneous porous media, (2) no transversal or vertical mixing along the flow path (e.g. by local recharge) and (3)

homogeneous reactivity and geochemical equilibrium along the flow path. Applied to horizontal water flow and transport through the aquifer, the use of a 1D model is justified because of the low transversal flow and the low thickness of the unsaturated zone in this homogeneous sand aquifer.

The experiment was conducted under the best possible conditions for observing strong contrasts between the ambient groundwater and the infiltrated STWW, during a period (1) with low initial TrOCs concentrations in groundwater due to a long interruption of infiltration before the experiment and (2) with low external influence, notably by local recharge (initially dry period).

III.3.3. Tracer test experiment

III.3.3.1. Experimental conditions

To measure breakthrough curves of chloride and TrOCs during STWW infiltration under conditions of operational use of the SAT, the present infiltration experiment was conducted in the southern part of the reedbed (area 1 in Figure III-1) using NP1 as observation well. The area 1 is the farthest pond from the sea, minimizing the tidal effects. To observe a significant concentration difference between STWW and groundwater, the area was not fed by STWW for more than 8 months and the period selected corresponds to the highest pollutant concentration release in the STWW during the year. October, which is the driest month, was chosen in the aim to have the lowest interference of freshwater admixture to the STWW or directly to the groundwater (natural local recharge) during the experiment thus minimizing the effect of natural variations for the quantification of the reactivity of the system and maximizing the reactivity within the SAT. Starting from 23 October 2018 for 34 days, the STWW was released to the pond through separate outlets. The flow distribution between the four possible outlets is not controlled but depends on the hydraulic conditions in the supply pipes. During this experiment, the outlet 1 at 35 m from the observation well NP1 was mainly active (discharge point 1 in Figure III-1).

STWW and rainfall variations during the experiment are presented in the Figure III-2. The overall STWW discharged flow were measured through a Venturi channel equipped with a radar level meter and varied from 595 m³/d to 1367 m³/d, with an average of 816 m³/d. Daily variations are due to operational conditions in the WWTP and are also correlated to rain events recorded at the meteorological station located at 10km of the study site, an increase of rainfall leading to an increase in the STWW flow rate.

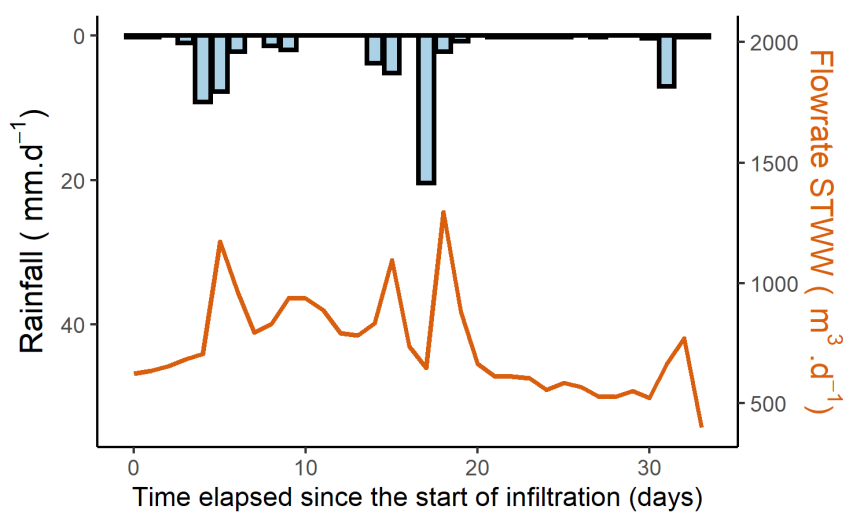


Figure III-2 : Variations of rainfall (A) and STWW (B) flowrates during the experiment. Infiltration started the 23/10/2018.

The potential infiltration rate in the surface of the infiltration pond is estimated at 8m/d. The STWW infiltrates into the aquifer at the point of discharge without any large accumulation of water on the surface. The groundwater level progressively increases from 1m depth to the near sub-surface of the pond resulting in the water saturation of the pond bottom after two weeks. An artificial gradient from the infiltration pond to the NP1 observation well is ensured by pumping in the well (3 m³/h flow rate on average) activated five days before the beginning of the infiltration to obtain an convergent and initially permanent flow regime. Water levels (± 0.5 cm), electric

conductivity ($\pm 1\%$) and temperature ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) were continuously measured by a CTD-Diver probe (VanEssen) in the observation well.

III.3.3.2. Water sampling and analysis

For 34 days after the beginning of STWW discharge in the infiltration pond, water was sampled in the NP1 observation well and in the STWW. The NP1 water samples were collected at the pump outlet and the STWW samples at the treatment plant outlet. Samples were collected in 1L amber glass bottles and conserved frozen until transport to the laboratory. Groundwater samples for chlorides, TrOCs and nitrates (NO_3) analysis were collected every 1-2 days during the whole experiment for a total of 17 samples in 34 days of experiment. STWW samples for chlorides, TrOCs and NO_3 were collected every day in the first week then once every week. In addition, six samples were collected once a week for major ions analysis, DOC in STWW and groundwater. For each sample, on-site measurements of pH (± 0.05), Eh ($\pm 20\text{mV}$), temperature ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), dissolved oxygen ($\pm 5\%$) were performed (WTW, Multi 3410, Germany).

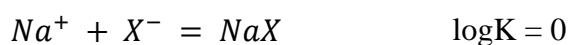
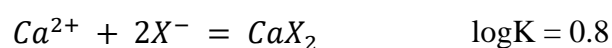
Major cations (Na, Ca, Mg, K) were measured with ICP-MS, COD with sodium persulfate oxidation and major anions (Cl , NO_3 , SO_4) with ion chromatography. The samples were $0.45\mu\text{m}$ filtered in-situ. For TrOCs, samples were filtered in the laboratory before analysis (GFF, $0.7\mu\text{m}$). Wastewater samples were diluted by a factor of 10 with demineralised Milli-Q® ultrapure water to decrease matrix effects on the chromatographic analysis. The analytical method employed for the 7 TrOCs (OXZ, CBZ, BTZ, TTZ, CAF, PAR, IBU) is online SPE extraction with Oasis HLB SPE online cartridges (Waters, France) and analysis by liquid chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometer with positive and negative electrospray ionization (UPLC/MS-MS, Waters Quattro Premier XE system, Guyancourt, France) (Togola *et al.*, 2014). Quantification of TrOCs in the environmental samples is done by internal standard calibration with a relative

standard deviation of the quantification estimated around 20%. The internal standard is added to the sample before extraction for quantification. Limits of quantification (LOQ) were determined using nanopure water spiked with the target compounds with five different concentrations. The LOQ are 50ng/L for all TrOCs except IBU, which has a LOQ of 100ng/L.

III.3.4. Mixing calculations

Multi-parameter geochemical data obtained during the 34-day experiment are interpreted using the PHREEQC software and database (Parkhurst and Appelo, 1999) to estimate mixing, geochemical equilibria and water-soil interactions. Considering the chemical properties of groundwater and aquifer, sole cation exchanges reactions have been taken into account to simulate the fate of major cationic compounds.

Gaines-Thomas convention (Parkhurst and Appelo, 2013) is considered for the cation exchanges computation. The equilibrium constants for the Gaines-Thomas model as listed in Appelo and Postma (2005) are included in the PHREEQC database. Only exchange between Ca^{2+} and Na^+ predominant in initial groundwater and STWW respectively is considered here as:



X^{-} are the exchanges sites. The capacity of the surface to exchange cations is determined by the cation exchange capacity (CEC) in meq/L equivalent to a meq/kg of soil, usually measured in the porous media. Assumptions on porosity and specific weight of the mineral phase for the conversion to meq/kg are detailed in the Supplementary material. A CEC representative of the investigated scale could not be measured, so that we estimated an optimized value of CEC through trial and

error to fit the first groundwater analysis affected by the STWW plume. CEC is then recalculated iteratively for each time step of the simulation.

In the simulations, three endmembers were taken into account: STWW, baseline groundwater (the initial concentration in groundwater) and an external endmember, local recharge water. Concentrations are available in the Supplementary material 1. STWW and groundwater concentrations were taken from the field measurements. A low Cl^- concentration of 5 mg/L was assumed for local recharge water. This estimated value relies on typical rain (e.g Négrel *et al.*, 2007). We also assumed that this infiltrating rainwater interacted with the soil minerals, similarly to baseline groundwater.

III.3.5. Flow and transport modelling

III.3.5.1. Analytical equilibrium ADE solution

The breakthrough curves obtained for chloride, considered as conservative tracer, and for reactive TrOCs were modelled using equilibrium analytical solutions of the one-dimensional equilibrium ADE (Parker and Van Genuchten, 1984) described by the following equation:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C \quad (11)$$

Where C [ML^{-3}] is the resident concentration of the solute in the liquid phase, x [L] the distance along the flow, t the time [T], v [LT^{-1}] the average pore water velocity defined as $v = q/n_c$ where n_c is the effective porosity and q [LT^{-1}] the Darcy velocity. D [L^2T^{-1}] is the dispersion coefficient defined as $D = v \cdot \alpha_L$ where α_L [L] is the longitudinal dispersivity, μ [T^{-1}] is the first-order degradation constant of the solute, and R [-] is the retardation coefficient of the solute. R and μ describe the sorption and biodegradation processes along the flow path.

The analytical (eq.5) solution for the ADE is given for initial and boundary conditions. We consider a solution with (1) a constant initial concentration in groundwater assumed as $C(x,0) = C_i$, (2) a third-type inlet boundary condition with a unique pulse-type input concentration $vC(0,t) - \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = vC_0(t)$ with a constant infiltrated STWW concentration C_0 , (3) a lower semi-infinite boundary condition.

III.3.5.2. Model calibration and uncertainties

Parameters were estimated in three steps. First, an initial statistical distribution for the physical parameters (θ_p), i.e. the pore-water velocity, v , the dispersion coefficient, D , and the input concentration, C_0 , was obtained from the analysis of the conservative tracer (Cl^-) at the outlet of the WWTP and in the SAT system. Then, reactive chemical parameters (θ_c), i.e. the retardation coefficient, R , and degradation coefficient, μ , were estimated by fitting the ADE on TrOC breakthrough curves using the initial θ_p values. In a final step, the quality of the fits was optimised by adjusting iteratively both the θ_p and θ_c . The initial distribution of the transport parameters (pore-water velocity, v , and dispersion coefficient, D) was estimated by trial and error modelling of the breakthrough curve of the conservative tracer (chloride) with the ADE. The parameters v and D were adjusted to encompass the likely positions of the front given the series of observations. Following Refsgaard and Henriksen (2004), we acknowledge that the true behaviour of an open system cannot be computed due to uncertainties (on data, on unaccounted forcings) and lack of knowledge (on the real hydrodynamic behaviour). In this line, a manual calibration procedure was applied in order to stay consistent with all observations and uncertainties an automatic fit of the model would not be able to account for. Ranges of acceptable values of D and v were established using this manual procedure. The range of observed concentrations at the WWTP outlet provide an estimate for C_0 .

The parameters describing the reactive transport of TrOCs (θ_C) were estimated with the nonlinear parametric estimation package CXTFIT (Toride *et al.*, 1995) by fitting analytical solutions to observed TrOCs data, for given sets of parameters θ_P . The CXTFIT/Excel module developed by Tang *et al.*, (2010) was used for its great flexibility. It uses the Excel Solver to obtain a best estimate of parameter values that minimizes the sum of square of errors between observations and simulations. The quality of the fit can be described by the coefficient of determination ($r^2 = 1 - SSR/SST$, where SSR is the sum of squares of the residues and SST the sum of squares of observations).

Uncertainties on initial θ_P values were propagated by a Monte Carlo procedure. 1000 sets of plausible values of D , v and C_0 (for every TrOC) were generated. The v and D values were randomly chosen in uniform distributions covering the range of previously estimated acceptable values obtained by simulation of the chloride breakthrough curve. For C_0 , a uniform distribution covering the range of the STWW concentrations measurements during the experiment was used. Applying CXTFIT to all chosen θ_P values provides a range of values of θ_C , each of them being optimal with regards to the chosen parameters θ_P values.

The application of CXTFIT combined with the Monte Carlo procedure will also show that the quality of the fit, as measured by the r^2 values, may strongly depend on the θ_P , which means that some parameter sets appear better than others in view of TrOCs measurements.

As shown e.g. by Huet *et al.*, (2004), in the case of independent Gaussian errors with identical variances, the least square estimator is also the maximum likelihood estimator. The underlying model can be written as follow:

$$y_i = f(t_i, \theta_p, \theta_C^*(t_i, x_i, \theta_p)) + \sigma \cdot \epsilon_i \quad (12)$$

where ϵ_i is a set of independent Gaussian random variables $N(0,1)$ with σ their variance, and where the function f provides the values simulated by the ADE at times t_i with parameters θ_p , and with the optimal set of parameters θ_C^* obtained after applying the CXTFIT procedure with a set of x_i values with parameters θ_p . It can be rewritten as

$$y_i = g(t_i, x_i, \theta_p) + \sigma \cdot \epsilon_i \quad (13)$$

where g is the application of the ADE model using the optimized θ_C^* values. The likelihood function is

$$p(y_i; \theta_p, \sigma, x_i, t_i) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_i (y_i - g(t_i, x_i, \theta_p))^2\right) \quad (14)$$

The final optimised distribution of θ_p was obtained within a Bayesian framework. The likelihood function can be seen as proportional to $p(\theta_p; t_i, x_i, \sigma)$ to provide a final distribution of parameters θ_p (the initial distributions were set as uniform as stated above). This posterior probability distribution was used as weights applied to the 1000 set of values of θ_p , to finally compute the empirical mean and variance of θ_C^* ($\bar{R}, \sigma_R, \bar{\mu}, \sigma_\mu$) since θ_C^* are functions of the θ_p .

III.3.5.3. Degradations and sorption parameters

First-order degradation constant (μ) are discussed in the following using the degradation half-life ($t_{1/2}$) defined as the time it takes for the concentration to drop to half of its initial value calculated as:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (15)$$

The retardation coefficient R in the ADE equation represents the effect of sorption on transport and indicates relative mobility of a particular solute defined by:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (16)$$

Where K_d [L^3M^{-1}] is the soil–water partition coefficient, n [-] is the porosity and ρ_d [ML^{-3}] is the soil bulk density.

Retardation coefficient are further discussed considering site-specific key factors (i.e organic matter). For organic compounds, when sorption is mainly linked to organic carbon in soils or sediments (Karickhoff *et al.*, 1979), it is convenient to define :

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (17)$$

where f_{oc} [-] is the fraction of organic carbon, and K_{oc} [L^3M^{-1}] is the soil–water partition coefficient normalized to organic carbon.

To compare the retardation between different studies, R or K_d are expressed as $\log K_{oc}$, calculated from the f_{oc} or soil bulk density and porosity of the material associated.

III.4. RESULTS AND DISCUSSION

The TrOCs analyses show that the concentrations of IBU and PAR fall below the quantification limit whereas those of BTZ, TTZ, OXZ, CBZ, CAF are above the quantification limit so that only the latter are presented and discussed. The figure 3 presents for each TrOCs and for chloride, the STWW and the groundwater concentrations for different periods: GDW_i : initial period within the first 5 days; GDW_{end} : final period in the last 10 days; and GDW_{int} : the intermediate period between the two.

Mean concentrations found in STWW are 555.8 ± 58 mg/L for Cl^- , 1875 ± 401 ng/L for BTZ, 2278 ± 607 ng/L for TTZ, 2043 ± 106 ng/L for OXZ, 750 ± 158 ng/L for CBZ and 138 ± 219 ng/L for CAF. The STWW concentrations vary during the experiment for BTZ, TTZ, CBZ, and CAF whereas they are rather constant for Cl^- and OXZ. STWW concentrations are significantly higher than those measured in the baseline groundwater GDW_i (3 times higher for Cl^- and CBZ and 6 to 14 times higher for BTZ, TTZ and OXZ). Cl^- and TrOCs concentrations increase in GDW_{int} during the experiment reaching a maximum in the GDW_{end} , from 206 mg/L to 505 mg/L for Cl^- , from less than 300 ng/L to more than 600 ng/L for BTZ, TTZ and OXA, and from 283 ng/L to 438 ng/L for CBZ. For CAF, the same tendency is not so clearly observed due to the greater variability of the measured concentrations.

The maximal concentration measured in GDW_{end} is almost equal to the concentration in STWW for Cl^- , whereas it is much lower for all the TrOCs indicating attenuation due to reactive processes compared to non-reactive Cl^- .

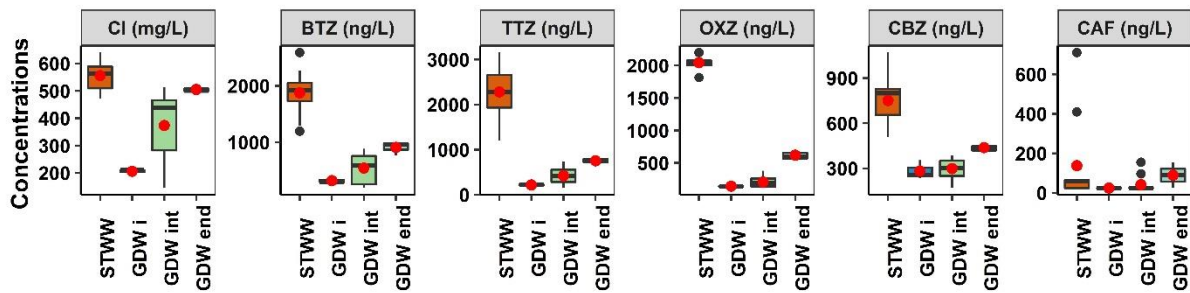


Figure III-3: Boxplot of the conservative chlorides (Cl-) and TrOCs analysed above QL during the experiment in GDW (Groundwater) or STWW (Secondary Treated WasteWater). TrOCs are benzotriazole BTZ, tolytriazole TTZ, oxazepam OXZ, carbamazepine CBZ and caffeine CAF. GDWi is the initial concentration in groundwater ($0d < t < 5d$); GDWend the final concentration in groundwater ($25d < t < 34d$) and GDWint the concentration in groundwater between initial and final concentrations ($5d < t < 25d$). The red dot are the mean values and black dots are extreme concentrations exceeding the 3rd quartile by 1.5 interquartile.

III.4.1. Identifications of mixing endmembers from major ion analysis

The application of the ADE solution based on the assumption that Cl^- concentrations are conservative requires prior identification of the water sources contributing to groundwater at the observation point and verification that breakthrough curve interpretations are not biased by the influence of saline intrusion and/or individual rainfall events that may impact the estimation of the average pore water velocity and dispersivity.

The evolution of the major ions concentrations in the groundwater and STWW during the 34-day experiment is shown on the Piper diagram (Figure III-4). Overall, the groundwater progressively approaches the STWW composition in the end of the experiment. More precisely, a displacement of the groundwater chemical composition (O1, O2, O3 and O4) is observed between two well identified endmembers: initial groundwater (at $t=0\text{d}$) and STWW. The initial groundwater is a predominantly calcium bicarbonate water (higher Ca^+ concentrations) while STWW is a sodium chloride water (higher Cl^- and Na^+ concentration). Compared to the groundwater composition at $t=6\text{d}$ which is similar to initial groundwater, the groundwater at $t=13\text{d}$, O1, is the first groundwater sample indicating a mixing with the STWW and thus the arrival of the STWW plume through the soil and aquifer.

Cations exchanges between Na^+ and Ca^+ are strongly suggested by the observations that deviate from the theoretical mixing line especially O1, O3 and O4 noticeable on cations and anions plots of the piper diagram. The disequilibrium induced by the STWW infiltration obviously causes a release of Ca^+ replaced by Na^+ on the exchanges sites in soil and aquifer.

PHREEQC simulations are used to estimate the contribution of each endmember and to reproduce the measurements considering cationic exchanges reactions. They are set up as follows: i) 3 endmembers are considered: initial baseline groundwater, STWW and local recharge water (cf.

2.4), ii) Cationic exchanges reactions are considered in all the simulations. The iteratively optimised global CEC value of soil and aquifer material (see above) is estimated as 80meq/kg which is higher than the CEC of pure quartz of 10meq/kg (Appelo and Postma, 2005) yet much lower than CEC of organic matter of 1500-4000meq/kg (Appelo and Postma, 2005). This CEC value of 80meq/kg, if we consider that all the reactivity stems from organic matter (1500-4000meq/kg), would be equivalent to 5.3-1.7 % of organic matter in the soil and aquifer which is similar to values obtained for the sands of the study site (4.6% Crampon *et al.*, 2021). In the following, the observations (measurements) are referred to as O1 to O4 and the corresponding simulations as S1 to S4 (Figure III-4).

At t=13d, the simulation of O1 (S1 on Figure III-4) results in initial groundwater. With more than 50% STWW contribution at day 13, this simulation provides a first estimation of the mean residence time of STWW in the aquifer at less than 13 days (from the discharge point to NP1 at 35m).

At t=20d, the chloride concentration decreases but is not accompanied by a decrease of Na or Ca concentrations (O2 and S2 on Figure III-4). Simulation of the O2 chemical composition not only indicates a 80% STWW mixing with 20% initial groundwater but also with a third endmember (35%). The third component is probably explained by the rainfall event at t=17d (local recharge water) inducing a dilution of Cl⁻ concentrations.

At t=27d (O3 and S3) and t=34d (O4 and S4), the groundwater chemical compositions indicate that the STWW infiltrated water equilibrates with the aquifer chemical material and cations exchanges slightly affect the Na/Ca ratio. The simulations S3 and S4 of observations O3 and O4 result in a mixing proportion of 95% and 100% of STWW with no contribution of additional endmember indicating a total replacement of groundwater by infiltrated STWW flow at 34 days.

Except from $t=17d$ to $t=20d$, when the local recharge water endmember contributes, the groundwater may be represented by a mix between only two endmembers, initial groundwater and STWW with no contribution of brackish water in the study area during the experiment. The use of the 1D ADE is thus justified to simulate the breakthrough curves between an initial state with concentrations C_i in the initial groundwater and a unique, pulse-type STWW input with concentrations C_0 .

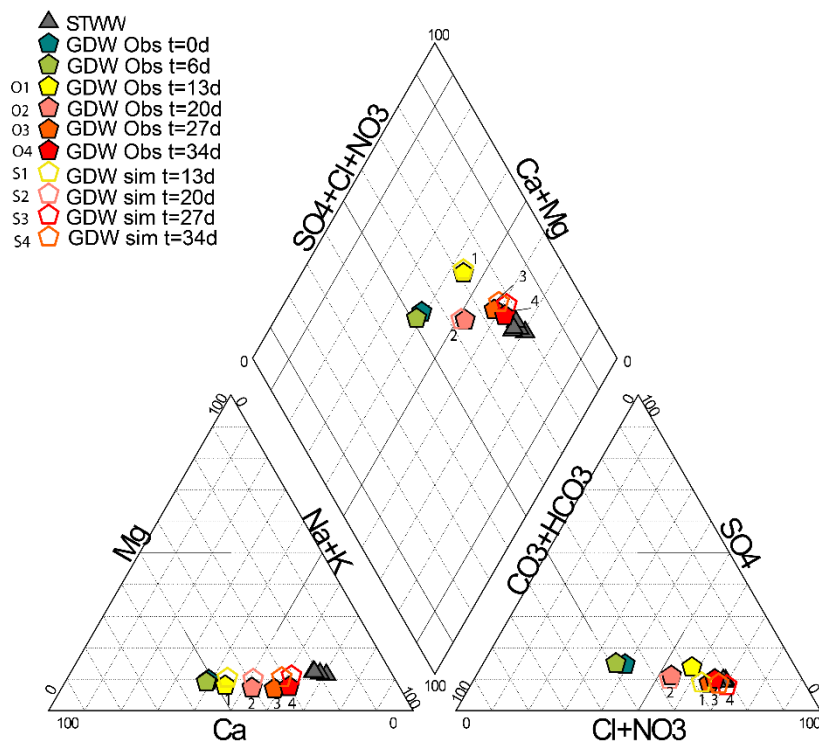


Figure III-4 : Piper diagram of the major ion analysis in groundwater (GDW) and secondary wastewater (STWW) during the 34-day experiment (**observations** O1-O4). PHREEQC **simulations** (GDW sim) from $t=13$ days to $t=34$ days (S1- S4) mixing GDW and STWW with different proportions include ion exchange processes. The $t=20$ day (O2) measurement point have been simulated (S2) adding mixing with an additional endmember “local recharge water”.

III.4.2. Flow and conservative transport

III.4.2.1. Breakthrough curves of chlorides

The breakthrough curve of chlorides and STWW chloride concentrations are presented in the Figure III-5.

STWW Cl^- concentrations vary slightly during the experiment with a decrease from a mean concentration of 588 ± 32 mg/L over the first 6 days of the experiment to 481 ± 14 mg/L from $t=6\text{d}$ to 34d of the experiment.

Groundwater concentration of Cl^- , shows a sharp increase in concentration between $t=8\text{d}$ and $t=13\text{d}$ from an initial low concentration (206 ± 8.7 mg/L, $t=0\text{d}$ to $t=3\text{d}$) to a plateau concentration similar to STWW concentrations at $t=15\text{d}$. That confirms that STWW has totally replaced baseline groundwater in NP1 at the end of the experiment.

Some external events cause minor short-term variations groundwater Cl^- concentrations during the experiment. Two rainfall events occur at $t=4\text{d}$ and $t=5\text{d}$ (9mm and 8mm) and induce a decrease in chlorides from 211 mg/L at $t=4\text{d}$ to 145 mg/L at $t=8\text{d}$. A more important rainy episode at $t=17\text{d}$ (20mm) explains the decrease of chlorides from 472 mg/L to 318 mg/L.

III.4.2.2. Advection-dispersion parameters

The ADE solution requires the initial Cl^- concentration of the groundwater (C_i) and the STWW (C_0). We use mean values for $t=0-5\text{d}$, $C_i = 206$ mg/L and $C_0 = 588$ mg/L (Figure 5).

By an iterative approach, ranges of values of the advection-dispersion parameters v and D are estimated (Table III-1) so that multiple possible breakthrough curves envelop the arrival of the front between $t=8\text{d}$ and $t=15\text{d}$ (red zone in Figure III-5). With an average pore velocity v of 2.85

m/d (2.7 to 3 m/d) and a dispersion coefficient D of 2.75 m²/d (0.5 to 5 m²/d) we obtain the mean breakthrough curve shown as dashed line in Figure 5. The dispersivity α_L is deduced from v and D with a mean value 0.96 m (0.17 to 1.85 m) in line with previously published relationships between α_L and the investigated scale of measurements for unconsolidated sediments (Schulze-Makuch, 2005). This low value of dispersivity indicates a predominantly advective flow through this SAT system. The mean residence time of STWW is then estimated at 12.3 days (11.7 to 13.0 days).

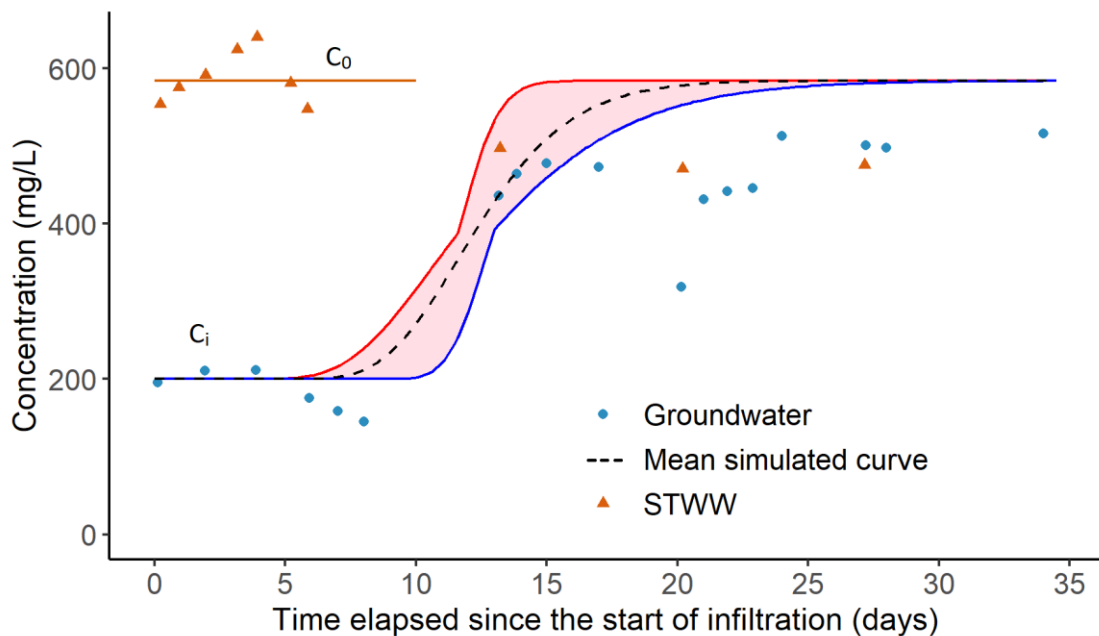


Figure III-5 : Chloride measurements in STWW and breakthrough curve of chloride in groundwater at the observation well NP1. The mean curve is modelled with the 1D ADE equation using C_0 (orange horizontal line) as input STWW concentration. C_i are the initial concentration in the ADE equation. The range of non-reactive transport parameters D and v encompass the most probable curves and simulated curves are positioned between blue and red line. The mean parameters provides the mean simulated curve.

Table III-1 : Flow and non-reactive transport parameters estimated with the 1D ADE resolution from the chloride breakthrough curve.

Transport parameters	Range of values		
	Lower values	Mean values	Upper values
v average pore velocity (m/d)	2.70	2.85	3.00
D dispersion coefficient (m ² /d)	0.50	2.75	5.00
α_L longitudinal dispersivity (m)	0.17	0.96	1.85

The use of ADE solutions allows a first estimation of v , D and α_L . Nevertheless, differences between simulated breakthrough curves and measurements remain during the plateau phase. *In situ* studies are complex because the external factors like rainfall or operating conditions may not be fully controlled. Rainfall dilutes wastewater and decreases concentrations and may directly influence concentrations in groundwater. These factors (dilution, C_0 variations) are not modelled by the ADE, which induces uncertainties on the estimation of v , D . We take into account this uncertainty of the convection-dispersion parameters by defining an initially large range of v and D (Table III-1), used in the following to estimate R and μ of reactive TrOCs. The associated errors are assessed through a Monte-Carlo approach.

III.4.3. Reactive transport of trace organic compounds

III.4.3.1. Breakthrough curves of trace organic compounds

The breakthrough curves of the TrOCs (Figure III-6) show the evolution of the STWW and groundwater concentrations during the 34-day experiment and are used for the estimation of transport and reactive parameters R and μ by applying the ADE solution for BTZ, TTZ, OXZ and CBZ. Concerning CAF, the measured concentration vary strongly in both STWW and groundwater, this high variation of CAF in STWW is often observed (Li *et al.*, 2018), so that CAF will not be further interpreted.

In STWW, variations of TrOCs concentration are significant during the experiment. During the first week of the experiment (t=0d to t=6d), mean concentrations in STWW are 1968 ± 277 ng/L for BTZ, 2565 ± 449 ng/L for TTZ, 2064 ± 88 ng/L for OXZ and 821 ± 121 ng/L for CBZ. A decreasing trend in STWW concentrations is observed reaching minimal concentrations of 510 ng/L for CBZ (at t=13d), 1210 ng/L for TTZ (at t=27d) and 1195 ng/L for BTZ (at t=20d). Only the OXZ concentrations remain constant throughout the experiment with small variations. In groundwater, the global evolution of the TrOCs shows a low initial concentration and an increase to a maximum at the end of the experiment depending on the compounds. The initial groundwater concentrations are: 134 ng/L for OXZ, 238 ng/L for CBZ, 198 ng/L for TTZ and 370 ng/L for BTZ. TrOCs are present in the initial groundwater despite the fact that there has been no STWW discharge for more than 8 months in the pond. These concentrations suggest that the baseline groundwater is to some extent contaminated by TrOCs. The increase in concentration starts from t=10d to t=15d depending on the compounds, which is later than the Cl⁻ breakthrough starting at t=8d, indicating a retardation for the TrOCs. Finally, the groundwater concentrations seem to reach a plateau for CBZ, TTZ, BTZ for the last three measurements of the experiment with mean concentrations of respectively 438 ± 28 ng/L, 755 ± 72 ng/L, 908 ± 120 ng/L, much lower than STWW concentrations measured during the first week indicating the effect of reactive processes. The increasing concentration of OXZ had not yet reached a plateau with a concentration of 715 ng/L at t=34d.

The rain events during the experiment have an impact on the TrOCs concentrations. The first rainfall event (t=4-5d) seems to induce a slight decrease in concentration at the beginning of the experiment for BTZ, TTZ, CBZ and OXZ (t=5-8d). The second rainfall event at t=17d results in a temporary decrease in groundwater concentrations for all TrOCs at t=20d when breakthrough has started, altering then the shape of the curve.

The STWW concentrations decrease strongly for BTZ, TTZ and CBZ during the experiment. The start of this decrease is difficult to define precisely. If we fix it around $t=10d$, considering a residence time of $12d$ without taking into account retardation, a decrease in groundwater would be observed around $t=22d$. Therefore, groundwater concentrations could be impacted by the decrease in STWW concentration: for TTZ and BTZ at the end of the experiment, for CBZ from the middle of the experiment. The minor decrease of OXZ in the STWW would arrive too late to have an impact on groundwater during the experiment.

To summarize, the TrOCs breakthrough curves observed are affected by (1) advection and dispersion, (2) sorption and degradation, but also (3) contribution of a local recharge water and (4) variation of the STWW concentrations and flowrates.

Hereafter, the ADE will be used to simulate the TrOCs breakthrough curves, in the aim to characterize the sorption and degradation processes, i.e to define the R and μ parameters. However, the ADE do not take into account the variations induced by the *in situ* conditions: contribution of local recharge water and variation of the STWW concentrations (C_0). Therefore, results of ADE have to be interpreted carefully, considering the experimental data set. Through a Monte-Carlo approach we consider the uncertainties associated with C_0 variations, assumed, in the first instance, as constant in our ADE-based model.

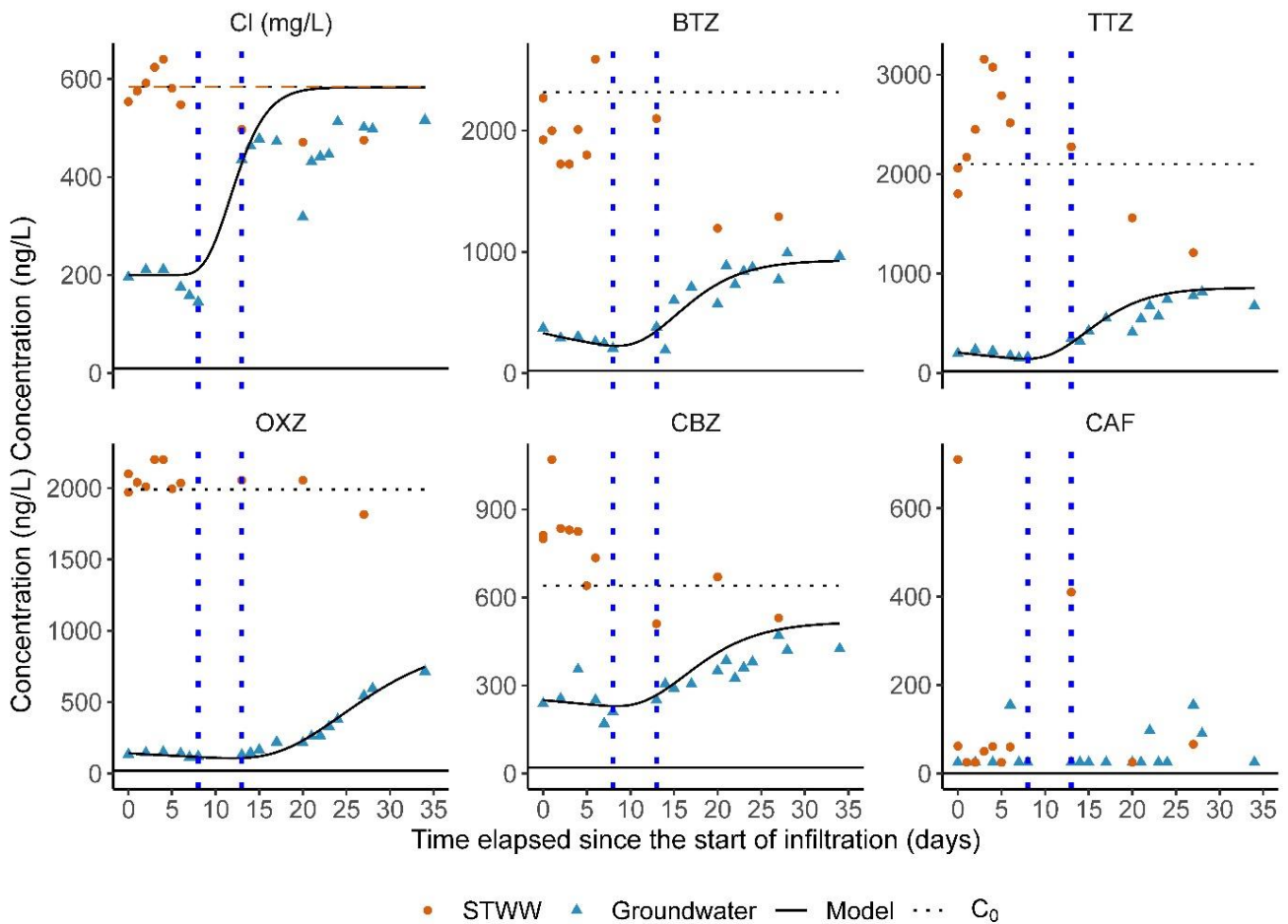


Figure III-6 : Measured STWW, groundwater concentrations and simulated breakthrough curves from the 1D ADE equation. Selected parameters for the 1D ADE equation are the optimums parameters v , D , C_0 , μ and R . The horizontal lines are the C_0 taken in the ADE from the optimums set of parameters for the TrOCs; for chloride, the C_0 is the chloride concentration in STWW the first week of the experiment. The estimated analytical error is estimated at 20%.

III.4.3.2. Reactive transport parameters calculations

The reactive transport parameters were estimated with the nonlinear parametric estimation package CXTFIT (Toride *et al.*, 1995) by fitting analytical solutions to observed TrOC data, for 1000 given sets of parameters v and D and C_0 . The results provide optimised values of \bar{R} , $\bar{\mu}$ and their errors σ_R and σ_μ calculated from the likelihood distributions of the simulations.

The v and D values were randomly chosen in uniform distributions covering 0.5 to 5 m²/d for D and from 2.7 to 3 m/d for v , ranges estimated from the flow and conservative transport interpretation. The C_0 values were randomly chosen in a uniform distribution covering the range of STWW concentrations of each TrOC measured during the experiment from the maximal and minimal values: [1725, 2590] ng/L for BTZ, [1803, 3155] ng/L for TTZ, [1971, 2200] ng/L for OXZ and [510, 1070] ng/L for CBZ.

Results of the application of CXTFIT to 1000 sets of v , D and C_0 values providing a range of values of v and R , each of them being best fits with regards to the chosen v , D and C_0 parameters are presented in Figure III-7. The coefficient of determination (r^2) strongly depends on the values of v , D and C_0 which means that some parameter sets fit better than others to the TrOC measurements. The adjustment of the simulated curves to measurements (r^2) vary from 0.84 to 0.97 for OXZ, 0.80 to 0.90 for TTZ, 0.86 to 0.89 for BTZ and 0.63 to 0.87 for CBZ. The range of calculated μ et R for the 4 molecules are presented in the Table III-2 to give an overview of the dispersion of the parameters. μ values vary by a factor of two for most parameter, except for CBZ with variations by a factor of eight. Values of R vary at maximum by a factor of 1.5.

The optimised average values of \bar{R} , $\bar{\mu}$ and their errors σ_R σ_μ are calculated (Table III-2) as arithmetic mean and variance values of the 1000 sets of values of R and μ with the probability distribution of the likelihood for weights as described in 2.4.1. The final \bar{R} , $\bar{\mu}$ show a relatively high residual error for μ , especially for CBZ with a relative error of 33%. For the R , the residual relative errors are 10% to 20%.

Table III-2 : Main characteristics of the obtained distribution of R and μ from the 1000 simulations.

Compound	μ_{\min} [d ⁻¹]	μ_{\max} [d ⁻¹]	$\bar{\mu}$ [d ⁻¹]	σ_{μ} [d ⁻¹]	R_{\min} []	R_{\max} []	\bar{R} []	σ_R []
Oxazepam	0.05	0.10	0.07	0.01	1.80	2.40	2.26	0.07
Carbamazepine	0.01	0.08	0.03	0.01	1.06	1.64	1.37	0.06
Tolyltriazole	0.05	0.10	0.09	0.02	1.10	1.46	1.35	0.05
Benzotriazole	0.05	0.10	0.07	0.01	1.15	1.50	1.36	0.07

The sensitivity of R is mainly linked (suppl. material), for all the molecules, to D and v ; Dispersion (D) and retardation (R) act in the same sense, their augmentation decreases the slope of the concentration rise during breakthrough. Best fitting for a too low D can be achieved by an increase in R . Regarding v , a too high value accelerates the appearance of the front, which can be compensated by an increase in R . The sensitivity of μ for the molecules CBZ, BTZ, TTZ is highly related to variations of C_0 , a lower C_0 results in higher optimised μ values to adjust the plateau concentrations measurements. For OXZ, which has not reached the concentration plateau over the experiment period, the sensitivity of μ is mainly caused by the choice of D in the simulations, which is strongly linked to R as stated before.

Simulated curves (Figure III-6) are represented using the optimised \bar{R} , $\bar{\mu}$ associated with their set of C_0 , v and D parameters. The highest retardation coefficients are found for OXZ ($R = 2.26$). The compounds CBZ, TTZ, BTZ have lower estimated retardation ($R = 1.37, 1.35, 1.36$ respectively, Table III-2). Contrarily to BTZ, TTZ, CBZ, the simulated curve of OXZ does not reach the plateau concentration, which reflects its highest retardation among the investigated TrOCs. The retardation increases the residence time of the different TrOCs and therefore the availability of the different TrOCs for biodegradation. The degradation increases the difference between the concentration

plateau and the C_0 concentrations highlighting efficient degradation for BTZ, TTZ and lower degradation rates for CBZ. For OXZ, which did not reach the plateau phase, the calculated degradation rates depend on the calculated retardation value to have good adjustment between modelled curve and measurements.

In the following, R and μ estimates, in order to compare them with literature values, physico-chemical properties will be discussed as K_{oc} and half-life ($t_{1/2}$), summarised in the Table III-3.

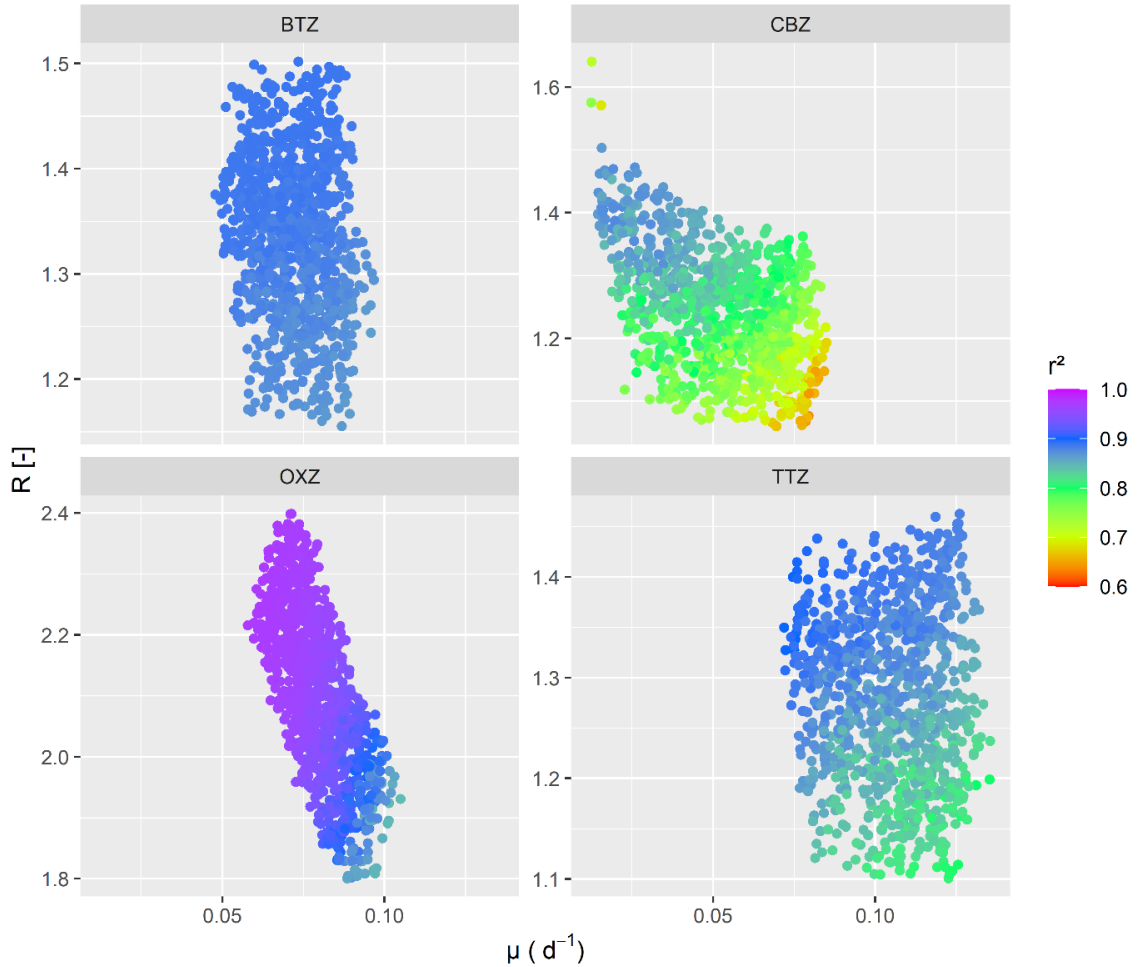


Figure III-7 : Monte-Carlo simulations for oxazepam (OXZ), carbamazepine (CBZ), benzotriazole (BTZ) and tolyltriazole (TTZ). Optimal values of parameters μ and R with multiples values of D , v and C_0 are represented by the maximal values of the coefficient of determination r^2

Table III-3 : Physico-chemical properties of the compounds, calculated values of the K_{oc} (*using surface sample $f_{oc}=1.6\%$,** using deeper sample with $f_{oc}=0.15\%$ in the aquifer) and calculated $t_{1/2}$ values in this study, literature experimental values of $t_{1/2}$ and K_{oc} .

Compound	Physico-chemical properties			Calculated values			Literature experimental values	
	$\log K_{ow}$	pKa ^d	ion (%) ^b	$t_{1/2}$ [d]	$\log K_{oc}^*$ [L/kg]	$\log K_{oc}^{**}$ [L/kg]	$t_{1/2}$ [d]	$\log K_{oc}$ [L/kg]
Oxazepam	2.32 ^a	10.90	0.08	10 ± 0.7	15.3± 4.7	2.3 ± 0.3	54 ^l , >50 ^k , >100 ^j	[2.7 ^o - 2.4 ^o , 2.2 ^l]
Carbamazepine	2.25 ^a	>13.9	0.00	23 ± 7	4.6 ± 1.4	1.8 ± 0.2	No deg ^{e, f, g, h, i} , 35 ^t	[2.2-2.6 ^q , 1.4-1.9 ^r , 1.6 ^s]
Tolyltriazole	1.89 ^c	9.92	0.75	7 ± 1.2	4.3± 1.3	1.8 ± 0.2	29 ^m , 31-76 ⁿ , no deg ^m , variable ⁱ	1.6 ^c -2.0 ^c , 2.4 ^p
Benzotriazole	1.23 ^c	8.37	21.21	10 ± 1.4	4.4 ± 1.4	1.8 ± 0.2	no deg ^m , 0.06 ^m , variable ⁱ , 43-83 ⁿ	1.5 ^c -1.9 ^c

a)US Environmental Protection Agency’s EPISuite™ KOWWIN v.1.67

b) percentage of anionic form = $1/(1+10^{pH-pKa}) \times 100$

c)(Hart *et al.*, 2004)

d) PubChem database (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

e) Drewes *et al.*, 2003

f)(Maeng *et al.*, 2011)

g)(Hellauer *et al.*, 2018)

h) (Bertelkamp *et al.*, 2014)

i)(Sanz-Prat *et al.*, 2020)

j)(Patterson *et al.*, 2010)

k)(Patterson *et al.*, 2011)

l)(Löffler *et al.*, 2005)

m)(Hellauer *et al.*, 2018)

n)(Liu *et al.*, 2013)

o)(Stein *et al.*, 2008)

p)(Burke *et al.*, 2013)

q)(Chefetz *et al.*, 2008)

r)(Kiecak *et al.*, 2019b)

s)(Hebig *et al.*, 2017)

t)(Regnery *et al.*, 2015)

III.4.3.3. Specific reactivity of the Agon-Coutainville SAT during the experiment

III.4.3.3.1. Retardation coefficient

The retardation coefficient R describes de sorption processes along the flow. Sorption of molecules can occur through hydrophobic attraction between sediment organic matter and non-polar organic compounds (hydrophobic partitioning), or through the attraction of compounds to minerals surfaces by electrostatic forces. In order to identify the main processes affecting the TrOCs, the physico-chemical characteristics of the compounds are used as the acid dissociation constant (pK_a), characterising the strength of an acid in solution, and the octanol-water coefficient K_{ow} , characterising the hydrophobicity of the molecule (Table III-3).

The acid dissociation constant pK_a , (Table III-3) gives information on the proportion of the ionised form of the molecule taking into account the pH of the experiment ($pH=7.2-7.8$). For CBZ, OXZ and TTZ, $pH \ll pK_a - 1$ shows that neutral forms are clearly the dominating species. For BTZ, the pK_a is close to the measured pH range (i.e. $pH \approx pK_a - 1$) and therefore 20% of molecule will exist in anionic form (Table III-3). Thus, for BTZ, electrostatic processes can have some impact on the sorption of the compound.

The $\log K_{ow}$ values of the TrOCs show that these compounds are low hydrophobic ($1.23 > \log K_{ow} > 2.32$) (Sabljic *et al.*, 1995). Significant retardation for non-polar compounds with higher $\log K_{ow}$ is expected in the subsurface and it has been recognised some relationship between K_{ow} and K_{oc} (e.g Karickhoff *et al.*, 1979; Sabljic *et al.*, 1995). The higher retardation coefficient estimated for OXZ in this study is consistent with the higher K_{ow} of OXZ. Some differences from the $\log K_{ow}$ variations were nevertheless expected between TTZ, CBZ and BTZ. The molecules being low hydrophobic, relations between K_{ow} and K_{oc} have limitations (Karickhoff *et al.*, 1979)

so that the use of correlations to predict neutral low hydrophobic sorption behaviour is equally limited (Kiecak *et al.*, 2019b; Schaffer *et al.*, 2012; Yamamoto *et al.*, 2009).

In our study, due to the low part of electrostatic processes involved for the studied TrOCs, the main sorption process we consider here is hydrophobic sorption mainly driven by the organic matter. The first meters of infiltration contains higher proportion of organic matter, the main material for the sorption of these compounds. In the study site the measured f_{oc} in surface samples was higher (1.6%, 0-40 cm) compared to deeper samples ($f_{oc} = 0.15\%$, 120-160 cm) as observed in other SAT sites (e.g Chefetz *et al.*, 2008; Muntau *et al.*, 2017). As the sorption of hydrophobic and neutral TrOCs is mainly driven by the organic carbon of the porous medium we use the K_{oc} calculated values of this experiment for comparison with experimental literature values.

The K_d calculated from the R (eq.(16)) is normalised to the organic carbon fraction of the sediment (f_{oc} , corresponding to surface or deeper sample of the aquifer) to obtain K_{oc} values (eq.(17)). The K_d for the different TrOCs of the experiment is calculated using the soil bulk density of 1.59 g/cm^3 , calculated from the quartz apparent density = 2.65 g/cm^3 (Appelo and Postma, 2005) and a porosity of 0.4 ± 0.1 . The $\log K_{oc}$ calculated values for OXZ, CBZ, BTZ, TTZ for different f_{oc} values (1.6% and 0.15%) are summarised in the Table III-3.

To compare the K_{oc} values, the K_d or R are therefore normalised with respect to their associated f_{oc} values (or Total Organic Carbon) close to our study (Table III-3). For OXZ, $\log K_{oc}$ values in the literature fall between 2.7 - 2.4 L/kg (Stein *et al.*, 2008). For TTZ, $\log K_{oc}$ values found in the literature were in the range of 1.6 - 2.0 L/kg (Hart *et al.*, 2004) to 2.4 L/kg (Burke *et al.*, 2013) and for BTZ the range from 1.5-1.9 (Hart *et al.*, 2004). For CBZ, $\log K_{oc}$ literature values were in the range of 1.4 - 2.6 L/kg (Chefetz *et al.*, 2008; Kiecak *et al.*, 2019).

The f_{oc} value of 0.15% representative of deeper samples in the aquifer leads to K_{oc} values that compare well with the literature, unlike the value of 1.6%. The water flow passes through the first meter of the infiltration pond where organic matter is higher to a deeper aquifer containing lower organic carbon. Knowing that, the overall sorption over the 35m of aquifer is low compared to the sorption expected over the first meter of the water flow. A detailed monitoring near the infiltration zone could allow us to discriminate the part of sorption at the beginning of infiltration.

III.4.3.3.2. First order degradation rates

Losses arising from biodegradation processes are frequently explained by first order degradation. The first order degradation rates estimated here might to some extent be influenced by local recharge water dilution given the field study conditions. However, the rainfall events mentioned above are punctual, and only slightly modify the groundwater TrOC concentrations. Also, the estimated degradation rates could integrate some irreversible sorption, but further research is required to test the importance of this process. The degradation rates are discussed and compared to the literature expressed as half-life ($t_{1/2}$, eq.(15) (Table III-3).

In a review of different column experiment studies, Greskowiak *et al.*, (2017) showed that oxic conditions enhance degradation for the majority of organic compounds. The same study showed that no general conclusions could be drawn from field studies, considering that no clear distinction could be made between oxic and anoxic rate constants in such studies. Upon and after infiltration, the STWW transits from the oxic infiltration pond through the unsaturated zone (possibly oxic) to the saturated zone (anoxic if organic matter supply and microbial activities are sufficient). Besides these general assumptions, TrOCs biodegradation processes are very site-specific and compound-specific (Greskowiak *et al.*, 2017). At the beginning of the experiment, the pond had not been fed during several months inducing oxic and carbon-limited conditions. During the experiment, redox

measurement showed constant oxic conditions ($E_h = 307 \pm 49$ mV) in the NP1 observation well. At the bottom of the infiltration pond, the organic carbon input of the STWW (DOC = 7.8 mg/L during the experiment) might induce anoxic conditions during the experiment.

For OXZ, some studies highlighted the persistent behaviour of this molecule (Burke *et al.*, 2017b; Patterson *et al.*, 2011, 2010) under anaerobic and aerobic conditions (columns studies). In the context of the soil in the Agon-Coutainville study site, Crampon *et al.*, (2021) through a batch biodegradation study found a $t_{1/2} = 3.6$ days for OXZ, mainly explained by the bacterial community present in the first meter. In our study, the half-life calculated is 10 ± 0.7 d which highlights higher degradation from other study and lower degradation than Crampon *et al.* (2021). The microbial communities present in the Agon-Coutainville SAT are supposed to be well adapted to the TrOCs due to more than 20 years of regular inputs from WWTP (Crampon *et al.*, 2021) which can enhance the degradation of the TrOCs. Compared to Crampon *et al.*, (2021) based on column-scale surface soils sample, the lower degradation estimated here can be explained by the lower microbial activity on the major part of the flow path compared to the degradation in the first meter of infiltration.

BTZ and TTZ were previously studied in SAT. Hübner *et al.*, (2012) showed low removal during SAT (<10%) for both compounds. Hellauer *et al.*, 2018 assumed no degradation for modeling purposes of BTZ and TTZ for conventional SAT systems, results contrasted with lower half-life time ($t_{1/2}$) for BTZ (1.5d) and TTZ (29.6d) when combining two infiltration steps with an intermediate aeration to establish more favourable oxic and carbon-limited conditions. Sanz-Prat *et al.* (2020) deduced from modelling a slight degradation depending on the seasons and temperatures. From laboratory experiments, Liu *et al.*, (2011) observed very low degradation of BTZ ($t_{1/2} = 114-315$ d) and TTZ ($t_{1/2} = 14-41$ d) under different redox conditions where aerobic biodegradation showed to be the dominant natural attenuation mechanism. Liu *et al.*, (2013)

obtained $t_{1/2} = 43\text{-}83\text{d}$ for BTZ and $t_{1/2} = 31\text{-}76\text{d}$ for TTZ depending on the redox conditions in different sediment materials with highest degradation losses under aerobic conditions. Under certain oxic/suboxic conditions, Burke *et al.*, (2014) showed redox- and temperature-dependant degradation; higher temperatures hence enhanced microbial activity and more reducing conditions resulted in a $t_{1/2} = 7\text{d}$ for TTZ, meanwhile, no degradation was found for BTZ. Redox conditions seems to affect the degradation rates but no clear rules can be derived from the literature values. In our study, the half-life estimated for BTZ and TTZ are $9.9 \pm 1.4\text{d}$ and $7.4 \pm 1.2\text{d}$ respectively, approaching some of the half-life values of the literature. Combined oxic and anoxic conditions along the flowpath of our experiment, and long-term adaptation of the biomass might enhance the degradation of both compounds.

CBZ biodegradation is almost null in most studies from laboratory experiments (e.g.; Hellauer *et al.*, 2019; Maeng *et al.*, 2011; Patterson *et al.*, 2010), and due to its presence in STWW, CBZ has been used as a STWW tracer (Cary *et al.*, 2013; Clara *et al.*, 2004). On field scale, no degradation is observed (Drewes *et al.*, 2003; Muntau *et al.*, 2017) and for modeling purposes, $t_{1/2} > 433\text{d}$ and 66d were necessary for Henzler *et al.* (2014) and Sanz-Prat *et al.* (2020) respectively to explain the observed CBZ behaviour. On soil column experiments, Regnery *et al.*, (2015) obtained a $t_{1/2}$ of 35.2d under suboxic conditions meanwhile no ($t_{1/2} > 700\text{d}$) and very low ($t_{1/2} = 106\text{d}$) degradation under anoxic and oxic conditions were observed for CBZ. The optimised half-life estimated by this study is $23 \pm 7\text{d}$. This half-life is found lower than most literature values but approaches estimations of Regnery *et al.*, (2015) for suboxic redox conditions. Uncertainties remain high in the estimation of $t_{1/2}$ for CBZ due to its high STWW variations relative to the low concentrations in groundwater so that even low variations due to external events (local natural recharge) would affect strongly the degradations rates estimations. Nevertheless, as observed for OXZ, in-situ conditions can enhance the biomass activity during the infiltration and the combined

condition of oxic and anoxic redox conditions might increase the biodegradation of a compound as CBZ traditionally considered as persistent.

The results show an efficient degradation of BTZ and TTZ within the SAT taking into account the variability of transport parameters and STWW variations concentrations through the method used here. CBZ and OXZ showed higher degradation rates in the Agon-Coutainville SAT than other studies, mainly explained by the long-term adaptation of the SAT system to STWW and by the redox conditions through the flow ; furthermore, given the uncertainty on the $t_{1/2}$ for CBZ, more research will be necessary to verify efficiency of this SAT system.

In the objective of prediction, the estimated parameters give a first idea of the reactivity of the SAT system but extrapolation to a larger scale will require further investigations since the major part of biodegradation and retardation is expected to take place over the first meters of flow. Nevertheless, these estimations provide evidence of the degradation of TrOCs that can be expected until the outflow of the groundwater (river, sea, harbour). The extrapolation of the reactive parameters estimated here to other study sites is not advised, as a huge variability of rate constants are highlighted between different studies, even for comparable approaches and investigation scales, there is an uncertainty on the degradation rates and on the influencing factors and processes involved (Greskowiak *et al.*, 2017).

III.5. CONCLUSIONS

In this study, an experimental design is proposed for the quantification of the flow and transport characteristics of an aquifer and the estimation of transport and reactive parameters of TrOCs through sorption and biodegradation during their transport at field scale. Our methodology is applicable under operational conditions of real-world SAT systems.

It combines (1) monitoring of intrinsic tracers (major ions including chloride as conservative tracer) and of TrOCs during controlled STWW infiltration, (2) the use of ADE to estimate mean residence time and dispersive parameter D , (3) best-fit algorithms and a Monte-Carlo approach to estimate the reactive parameters R and μ and their uncertainties.

Applied to the Agon-Coutainville study site, results highlight the supplementary mitigation of the residual TrOCs after secondary wastewater treatment provided by SAT, due to sorption and degradation processes. Cationic exchanges are observed from the major ions analysis, possibly also related to the organic matter content of the sands. Retardation of TrOCs is observed during the transfer through soil and aquifer. A slightly higher retardation for OXZ compared to other TrOCs is mainly explained by the $\log K_{ow}$ of the molecule through hydrophobic sorption onto the organic matter but no differences were found for CBZ, TTZ, BTZ. The compounds OXZ, TTZ, BTZ, and CBZ considered as relatively persistent in the literature, were degraded by the SAT on this site possibly due to favourable redox condition and important microbial activities within a system already in place for several years. The identified reactive parameters are averaged spatially in our study, but the strongest reactivity is expected at the beginning of the infiltration. To confirm the hypothesis of spatial variations of reactivity within the SAT, studies with a higher spatial resolution are recommended.

The strength of our method lies in the simplicity and robustness of the measurements and interpretation of hydrochemical data so that it can be adapted to other SAT field studies under the conditions of operational use. Considering the technical and financial constraints of an operating SAT, the methodology presented here can provide operators with important information on reactive transport parameters to estimate the efficiency of the SAT for the removal of TrOCs.

At a larger temporal and spatial scale, compared to our experiment, the transient effects (i.e. natural recharge, tides, STWW flow and concentration variations) can have important impacts on the purifying effect of SAT on TrOCs due to modification of residence time and water mixing proportions. Using transient modelling tools, further investigation of the Agon-Coutainville SAT is planned to determine the impact of these variations on the SAT efficiency and to accurately assess the fate of TrOCs in such natural systems.

At the laboratory scale of investigation, further investigations of the site-specific factors (i.e. in-situ redox conditions, key enzymes of the microbial community, composition of the organic matter...) coupled with the investigation of degradation pathways are needed to identify key factors triggering the degradations and sorption processes in this specific SAT system. These key factors of TrOCs are still poorly understood in such field-scale SAT systems.

III.6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been performed in the frame of the EU Water JPI (Joint Programming Initiative "Water Challenges for a Changing World") within the research projects EviBan (evidence based assessment of NWRM for sustainable water management EviBAN - ANR-18-WTW7-0008- ERA-NET Cofund WaterWorks – 2018) and AquaNES (Demonstrating synergies in combined natural and engineered processes for water treatment system under grant agreement no. 689450). We gratefully thank Eric Dufour, Didier Allain and Mickaël Gosselin (SAUR) for their field support and their data share as well as Yamen Ouerghi (BRGM) and the municipality of Agon-Coutainville who facilitated the implementation of the experiment.

Chapitre IV. Interaction du SAT avec l'hydrosystème à l'échelle aquifère et pluri-annuelle.

Ce chapitre est destiné à une publication future dans le journal Water. Il concerne le travail de modélisation numérique pour prendre en compte l'ensemble des forçages et leur variabilité temporelle et spatiale pour quantifier sur plusieurs années à l'échelle de l'hydrosystème, les variations de temps de résidence et de mélanges entre les différentes eaux transitant dans l'aquifère.

IV.1. INTRODUCTION

La recharge maîtrisée des aquifères (*Managed Aquifer, Recharge, MAR*) est une palette de méthodes de gestion active des aquifères qui peut permettre, à l'échelle locale, d'apporter une réponse aux problèmes de pénurie d'eau, de sécurité de l'eau, de dégradation de la qualité de l'eau, de baisse des nappes phréatiques et de mise en danger des écosystèmes (Dillon *et al.*, 2020). En milieu côtier, le système de traitement de l'eau par le sol et l'aquifère (*Soil Aquifer Treatment, SAT*) est l'une des techniques MAR possible qui, en plus de recharger la nappe, apporte une épuration naturelle de l'eau entrante lors du passage dans le sol et la zone non saturée et saturée de l'aquifère.

Les eaux usées traitées par les stations d'épurations (*Wastewater Treatment Plant, WWTP*) sont une des sources d'eau possibles pour les systèmes SAT. Les eaux usées traitées domestiques ou municipales sont une source d'eau libérée quotidiennement par les activités humaines, moins sujette aux évolutions climatiques que les eaux de surface. De nombreux sites SAT, principalement en zone côtière, privilégient l'infiltration de ce type d'eau dans l'aquifère (Kloppmann *et al.*, 2012;

Masciopinto and Carrieri, 2002; Shamma, 2008; Vandenbohede *et al.*, 2008), souvent via des bassins d'infiltration où l'alimentation se fait par intermittence afin de maintenir les taux d'infiltration (éviter le colmatage) et une bonne oxygénation du sol pour renouveler capacité de traitement biologique et chimique du sol (Sharma and Kennedy, 2017). L'eau infiltrée permet alors d'augmenter la recharge de la nappe pour répondre à des problématiques locales (*p.ex.* quantité d'eau douce, biseau salé, restaurer la ressource, éviter un rejet direct dans les eaux de surface ou dans la mer), en plus d'apporter une étape de traitement complémentaire des eaux traitées par la station d'épuration.

De nombreux composés organiques traces (*Trace Organic Compounds*, TrOCs) tels que des produits pharmaceutiques, produits de soin personnels, pesticides sont présents dans les eaux usées et ne sont pas totalement dégradés lors du passage dans les WWTP (Drewes *et al.*, 2002; Ternes, 1998). Les TrOCs sont alors déversés en quantités considérables dans les eaux réceptrices par le biais des effluents de station d'épuration et peuvent atteindre divers compartiments environnementaux comme les eaux souterraines (Bunting *et al.*, 2021) et les rivières (Aemig *et al.*, 2021). Certains TrOCs et/ou leurs métabolites persistent dans leurs formes actives et peuvent être dangereux d'un point de vue éco-toxicologique pour l'environnement ainsi que pour la santé humaine (Pereira *et al.*, 2015). Le SAT permet d'apporter un traitement complémentaire des TrOCs présents dans les eaux usées traitées avant leur rejet dans l'environnement (Amy and Drewes, 2007; Drewes *et al.*, 2002). Néanmoins, de nombreuses incertitudes résident sur le devenir des TrOCs dans les systèmes SAT.

Le comportement des TrOCs en contexte de SAT dépend à la fois des conditions hydrogéologiques et des processus réactifs via des transformations microbiennes (biodégradations) et/ou de sorption (Maeng *et al.*, 2011). La réactivité des TrOCs, dépend de nombreux facteurs ce qui aboutit à une

très large gamme de coefficients de dégradation (Greskowiak *et al.*, 2017) ou de sorption (Scheytt *et al.*, 2005, 2006) selon les conditions hydrodynamiques et propriétés du sol (*p.ex.* conditions redox, température, biomasse, apports en matière organique...) et les propriétés physico-chimiques des molécules (*p.ex.* pKa, charge, hydrophobicité ; Maeng *et al.*, 2011; Regnery *et al.*, 2017). A une échelle temporelle annuelle, de fortes modifications de conditions de réactivité (*p.ex.* conditions redox, matière organique, température) et d'écoulement du système (*p.ex.* dilution des eaux souterraines, vitesses d'écoulement) peuvent modifier les performances du système.

Pour estimer et optimiser la performance des systèmes MAR, les outils de modélisation numériques sont souvent privilégiés (Kloppmann *et al.* (2012). A l'échelle d'un système SAT opérationnel, peu d'études évaluent l'élimination des TrOCs en faisant appel à la modélisation des écoulements et du transport réactif (*p.ex.* Henzler *et al.*, 2014; Sanz-Prat *et al.*, 2020). La modélisation du transport réactif est souvent simplifiée par l'utilisation de constantes de vitesse de dégradation de premier ordre et de coefficients d'adsorption linéaires. Néanmoins, l'interpolation de ces paramètres peut s'avérer délicate si les conditions de réactivité et/ou d'écoulement sont variables.

Le site de Agon-Coutainville (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020) est un système SAT où des eaux usées traitées secondaires (*Secondary Treated Wastewater*, STWW) sont alternativement rejetées dans un aquifère dunaire via différents bassins d'infiltration. Ce SAT a été mis en place afin d'éviter un rejet direct des STWW dans les eaux de surfaces côtières et ainsi protéger les activités économiques du littoral (tourisme, conchyliculture, zone naturelle protégée). Un suivi de 32 TrOCs, dont des pharmaceutiques, des antibiotiques, des composés anticorrosifs et industriel, dans les STWW et dans les eaux souterraines à l'échelle du site montre également une baisse de leur concentration sans distinction précise entre la part réactive du SAT et la part de dilution par les

autres eaux transitant dans l'aquifère (Pettenati *et al.*, 2019; Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). Pour quantifier la part réactive du SAT, une expérimentation à une échelle temporelle mensuelle et à proximité d'un des bassins d'infiltration (Guillemoto *et al.*, 2022) a mis en évidence la réactivité du SAT par rapport à plusieurs TrOCs (carbamazépine, tolyltriazole, benzotriazole, oxazepam, caféine).

La particularité du site d'Agon-Coutainville est qu'il s'intègre dans un système côtier où de fortes variations piézométriques sont observées, principalement provoquées par les marées, la recharge naturelle et les volumes de STWW rejetés. Du fait des incertitudes concernant la réactivité des TrOCs dans un SAT et des variations possibles de conditions hydrodynamiques, la compréhension du devenir des TrOCs en contexte SAT à l'échelle annuelle est très complexe. L'identification des processus réactifs et leurs variations dans le temps dans de tels systèmes, nécessite dans un premier temps une caractérisation précise des variations hydrodynamiques qui modifient les temps de résidences de l'eau et la dilution des STWW avec les eaux de l'hydrosystème.

L'objectif de la présente étude est de quantifier les variations de temps de résidence et de dilution des eaux infiltrées (STWW) dans le SAT d'Agon-Coutainville en fonction des forçages hydrodynamiques naturels (recharge naturelle et ruissellement, marée) et anthropiques (recharge maîtrisée via le SAT), puis d'anticiper leurs effets sur les concentrations en TrOCs dans la nappe à l'échelle spatiale de l'aquifère (échelle kilométrique) et à l'échelle temporelle pluriannuelle.

Appliqué au site SAT d'Agon-Coutainville, un modèle numérique d'écoulement et de transport est développé pour simuler les variations des vitesses d'écoulement et de mélange des eaux infiltrées (STWW) dans le SAT à l'échelle de l'hydrosystème. La méthode employée est 1) de conceptualiser les processus majeurs d'écoulement et de transport ayant lieu dans le système sur la base des mesures piézométriques et de concentrations d'un traceur intrinsèque (ici l'élément

non-réactif, Cl⁻), 2) de transformer ce modèle conceptuel en modèle numérique, 3) de calibrer les paramètres hydrodynamiques et de transport du modèle numérique sur les mesures piézométriques et de concentrations en Cl⁻, 4) d'analyser les résultats issus des simulations et particulièrement les vitesses et la dilution des eaux infiltrées dans le SAT, 5) d'identifier les lignes d'écoulement majeur et les impacts des forçages sur l'efficacité du SAT vis-à-vis des TrOCs.

Ce travail s'intègre dans la compréhension du devenir des TrOCs dans un système SAT côtier dynamique. A partir des résultats de modélisation, la quantification des temps de résidence et de dilution sont des outils nécessaires pour prédire le devenir des TrOCs à l'échelle d'un site tout en faisant la part entre les processus réactifs et les processus liés aux écoulements sur l'abattement de TrOCs observés sur le site.

IV.2. MATERIELS ET METHODES

IV.2.1. Zone d'étude

La zone d'étude est située à Agon-Coutainville (Manche, Normandie, France), le long du littoral de la Manche (Figure IV-1). La commune est l'une des plus anciennes stations balnéaires du département de la Manche et abrite la plus grande zone conchylicole de France. Le système SAT a été mis en œuvre il y a plus de 20 ans en complément du traitement biologique à boues activées, de la station de traitement des eaux usées dimensionnée pour 35300 équivalents-habitants. Les eaux usées traitées sont acheminées de façon gravitaire dans le SAT et s'infiltrent via trois bassins d'infiltration d'une surface totale de 29000 m² pour atteindre un aquifère dunaire (Figure IV-1). Les bassins d'infiltration sont mis en eau pendant 4 mois consécutifs de façon alternée puis laissés au repos le reste de l'année selon un calendrier prévisionnel suivi par l'opérateur.

Des sables éoliens du Quaternaire et des sables dunaires récents (Dupret *et al.*, 1987) constituent l'aquifère dunaire dans lequel est mis en place le SAT. Ils reposent sur le socle, formé de roches métamorphiques précambriennes (schistes) et plutoniques (diorite quartzique de Coutances) qui, à l'est, le délimitent lorsqu'elles affleurent (Figure IV-1). L'aquifère dunaire se prolonge dans la partie marine à l'ouest.

Situé en bord de côte à environ 600 m de la mer, le système SAT est soumis aux cycles des marées. Les principaux cycles sont (1) des cycles journaliers (de période 12.25 h), (2) des cycles mensuels (de période de 14.8 jours) entre une période de vives-eaux (fort marnage) et mortes-eaux (faible marnage), (3) de cycles annuels, liés aux cycles solstices et équinoxes. Les variations des marées y sont très importantes, le marnage peut atteindre 13 m. La position du biseau salé et l'interface eau douce/eau salée sont mal identifiés dans le secteur d'étude en l'absence d'observations discrétisées verticalement.

Le climat est océanique tempéré avec des précipitations annuelles moyennes de 850 mm. Des variations saisonnières d'ensoleillement et de précipitations s'observent entre la période hivernale d'octobre à mars (mois les plus humides) et la période estivale d'avril à septembre (mois les plus secs). Deux cours d'eau traversent la zone d'étude, celui du Ganne au Nord et celui du Goulot au Sud qui se jettent dans le havre de Blainville.

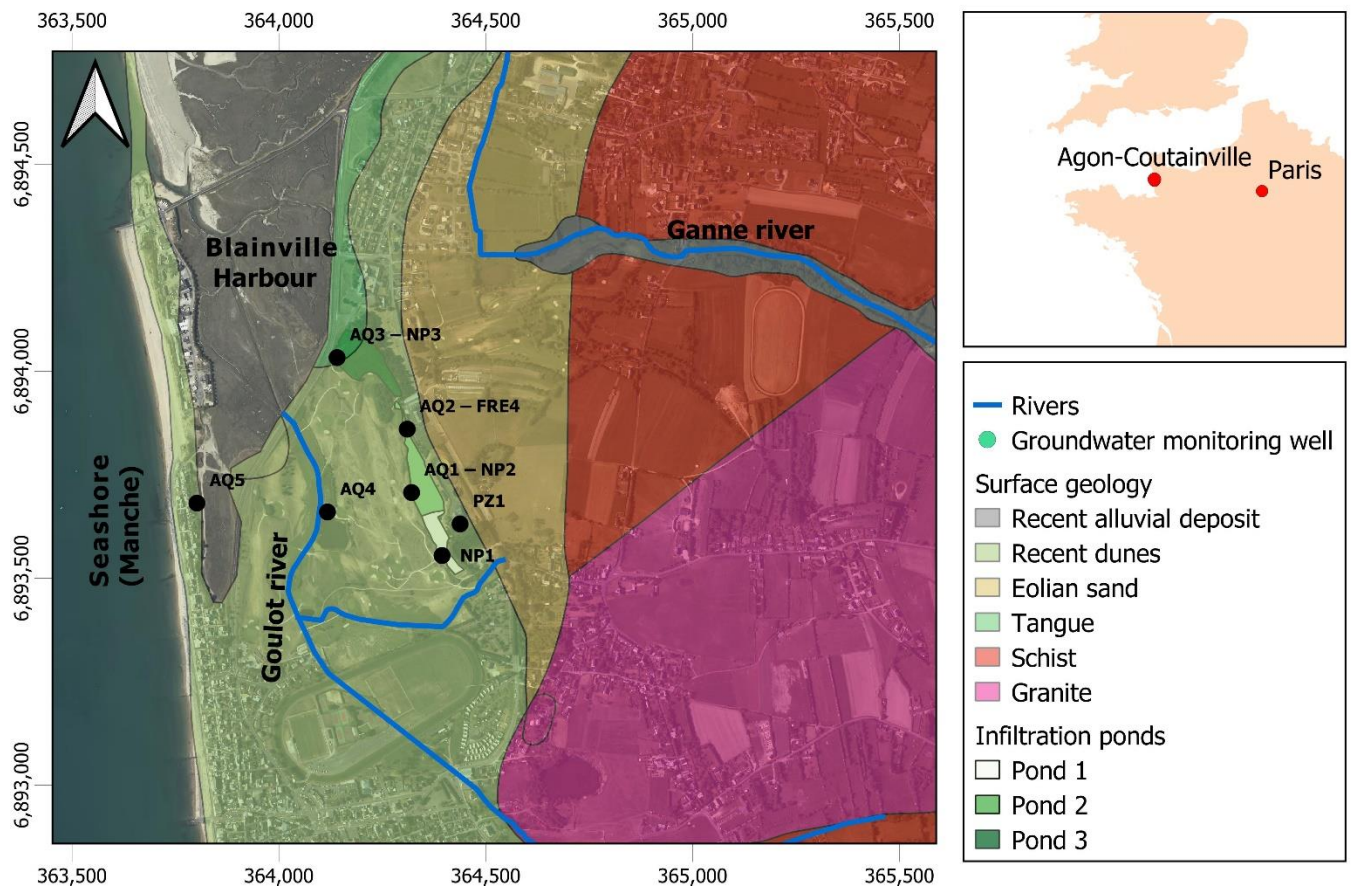


Figure IV-1: Carte de situation du site SAT de Agon-Coutainville (bassins d'infiltration), des piézomètres, du réseau hydrographique, du trait de côte, du Havre de Blainville et des formations géologiques de surface.

IV.2.2. Données du site d'étude

Les données du site d'étude sont synthétisées dans le Tableau IV-1. Les informations géologiques de surface, proviennent des travaux de Dupret *et al.*, (1987), et de la géologie de surface vectorisée construite par le BRGM (Vernhet, 2003). Les informations géologiques verticales ont été renseignées lors de la création des piézomètres installés sur le site (Figure IV-1). Les informations spatiales de topographie sont fournies par des modèles numériques de terrain (MNT) de résolutions 1 m et 25 m et par des mesures ponctuelles au GPS différentiel pour évaluer l'altitude des forages et délimiter la géométrie spatiale du site (délimitation des bassins d'infiltration). La position spatiale des cours d'eau a été déterminée grâce à la base de données BDTOPPO® (IGN). Les données de précipitations et d'ETP sur la période de 2006 à 2021 sont disponibles au pas de temps journalier à la station météorologique de Gouville-Sur-Mer (Météo-France) située à 10 km au sud du site d'étude.

Huit piézomètres crépinés sur l'épaisseur de l'aquifère dunaire (Figure IV-1) donnent accès à la mesure de la nappe. La qualité des eaux souterraines, des STWW et les débits de STWW sont suivies depuis plus de 20 ans dans un cadre réglementaire (Picot-Colbeaux *et al.*, 2020). De 2016 à 2021, le site a fait l'objet de 9 campagnes de mesures de la qualité des eaux souterraines et des STWW dans le cadre des projets de recherche AQUANES (Pettenati *et al.*, 2019) et EVIBAN (Water JPI, 2022). Les données utilisées dans cette étude ont été obtenues dans le cadre des suivis réglementaires et des différents projets de recherche.

Pour la période de 2010 à 2021, les débits journaliers de STWW ont été acquis grâce à un suivi radar des hauteurs dans un canal Venturi. Entre 2010 et 2021, la demande biologique en oxygène (DBO5) a été mesurée à une fréquence de 24 mesures par an. Entre 2016 et 2021, le Cl⁻ a été analysé 9 fois dans les STWW.

Dans les eaux souterraines, les concentrations en Cl⁻ ont été mesurées dans les piézomètres NP1, AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3 et PZ1 entre 2010 et 2021 à une fréquence mensuelle de septembre à juin et toutes les deux semaines de juillet à août. De 2017 à 2021, des mesures de niveau d'eau (à partir de la mesure de la pression corrigée par la pression atmosphérique) sont acquises en continu aux piézomètres AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4 et AQ5. Des mesures de conductivité électrique en continu sont en plus acquises au piézomètre AQ5. Les fréquences initiales de mesures sont de 15 minutes mais du fait des difficultés rencontrées pour obtenir des données complètes (télétransmission, maintenance du matériel), des lacunes et modifications de fréquences sont présentes dans les séries temporelles acquises. De 2017 à 2021, neuf campagnes de mesures manuelles des niveaux piézométriques ont été effectuées sur les piézomètres NP1, AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3. Trois mesures manuelles des niveaux piézométriques ont concerné le point PTC6. Sur la période de 2020 à 2021, des mesures de pression et de conductivité ont été réalisées pour les piézomètres NP1 et PZ1 par des sondes CTD-Diver (Van Essen®) au pas de temps de 15 min (sonde barométrique localisée au NP1).

Tableau IV-1 : Données et mesures utilisées.

Mesures	Points suivis	Fréquence/dates	Sources
<i>Piézométriques</i>	AQ1-NP2, AQ2-FRE4, AQ3-NP3, AQ4, AQ5	Toutes les 15 minutes, 2017-2021*	Projets AQUANES + EVIBAN
	NP1, AQ1-NP2, AQ3-NP3, AQ2-FRE4, PZ1**, PTC6**	Ponctuelles, 9 campagnes au total entre 2017 et 2021	Projets AQUANES + EVIBAN
	NP1, PZ1	Toutes les 15 minutes, 2020-2021	EVIBAN
<i>Concentrations en Cl-</i>	NP1, AQ1-NP2, AQ3-NP3, AQ2-FRE4, PZ1	1 mesure par mois ou 2 mesures/mois en juillet-août	Opérateur SAUR
<i>DBO5</i>	Sortie de STEP	24 mesures/an	Opérateur SAUR
<i>Débits de la STEP</i>	Sortie de STEP	Horaires	Opérateur SAUR
<i>Précipitations et ETP</i>	Gouville	Journalières	METEO-France
Données complémentaires	Zone géographique	Description	Source
<i>Géologie</i>			(Dupret <i>et al.</i> , 1987)
	Normandie	Géologie de surface	(Lithologic, 2014) (Vernhet, 2003)
<i>Modèles numériques de terrain (MNT)</i>	Normandie	Résolution de 25m	Région
	Agon-Coutainville	Résolution de 1m	Région
<i>Cours d'eau</i>	France	Description du réseau hydrographique	BDTOPO® (IGN)

*nombreuses lacunes sur les données mesurées en continu. ** uniquement 3 campagnes de mesures piézométriques pour le PTC6 et 2 pour le PZ1

IV.2.3. Démarche

Pour quantifier les temps de résidence des STWW dans l'aquifère et leur dilution avec les autres eaux transitant dans l'aquifère (eaux souterraines, recharge naturelle, échange avec les cours d'eau et/ou la mer), la démarche de travail s'est appuyée sur les outils de modélisation numériques de simulation des écoulements et de transport de soluté au sein d'hydrosystèmes soumis à différents forçages extérieurs.

Un modèle conceptuel de circulation des eaux a été construit pour quantifier les vitesses d'écoulement (temps de résidence) et la dispersion des STWW sur le site d'étude SAT à l'échelle pluriannuelle et à l'échelle de l'aquifère, (Figure IV-2). Il a été transcrit en modèle numérique par l'application de conditions aux limites et calibré. Les simulations des écoulements et du mélange des eaux ont permis une analyse de sensibilité du modèle et l'adaptation des résultats de simulation à la compréhension du devenir des TrOCs dans le SAT.

Le modèle décrit les processus hydrogéologiques clefs dans la zone d'étude, il procède ainsi à des simplifications et propose des conditions aux limites supposées acceptables pour atteindre l'objectif de modélisation (Refsgaard and Henriksen, 2004). Le modèle conceptuel est élaboré à partir des éléments de terrain de la zone d'étude et des données disponibles sur le site (piézométriques, qualité des eaux, débits de STWW, etc...) et inclut à la fois la description des processus d'écoulement, des caractéristiques géologiques, des éléments du réseau hydrographique, etc.

Les conditions limites et la géométrie sont implantés en cohérence avec le modèle conceptuel pour permettre un calcul des écoulements et du transport de solutés en régime transitoire sur plusieurs années afin de représenter la dynamique des forçages extérieurs et la dynamique opérationnelle du

SAT. Le domaine modélisé permet d'encadrer l'extension du SAT, de l'exutoire naturel des eaux souterraines de l'aquifère, et des limites identifiées de l'aquifère.

Le modèle hydrodynamique a été calibré de 2017 à 2021 à l'aide des données de niveaux piézométriques observés sur le site. Les concentrations en chlorure (élément non-réactif) sont utilisées. De par son caractère conservatif et les concentrations contrastées entre les différentes eaux (STWW, mer, recharge naturelle, cours d'eau), le chlorure (Cl⁻) a été l'élément retenu pour calibrer les paramètres hydrodispersifs du modèle de transport de soluté.

Pour distinguer la progression des STWW au sein des autres eaux transitant par l'aquifère, un élément fictif non-réactif a été ajouté uniquement dans les STWW infiltrées dans le SAT. Les concentrations calculées par le modèle en tout point, indiquent la proportion de STWW par rapport aux autres eaux de l'hydrosystème (mer, recharge naturelle, rivière).

Les résultats de modélisation permettent de calculer les bilans hydrodynamiques, d'identifier les directions d'écoulement, de calculer les vitesses de circulation de l'eau dans les pores, les temps de transit le long des principales lignes d'écoulement, et les proportions de STWW.

Les variations spatiales des vitesses d'écoulement et des proportions de STWW entre deux années hydrogéologiques différentes (de faible recharge hivernale et de forte recharge hivernale) sont estimées à partir des moyennes μ et coefficients de variation (CV) en chaque maille du modèle et pour chaque année hydrogéologique (du 1^{er} octobre au 30 septembre) selon :

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \quad (18)$$

Avec σ l'écart type.

Les variations temporelles de vitesses d'écoulement et de proportion de STWW sont quantifiées de 2017 à 2021 à partir des moyennes des vitesses d'écoulement et de proportion de STWW simulées le long des principales lignes d'écoulement entre les bassins d'infiltration et les exutoires naturels de la nappe.

Les variations temporelles des vitesses d'écoulement calculées sont mises en relation avec les forçages naturels et anthropiques afin d'identifier leurs rôles sur le SAT. Pour identifier les similitudes entre les séries temporelles des forçages et celles des vitesses d'écoulement et de proportions de STWW, la fonction cross-corrélation (CCF) est utilisée. Entre deux séries temporelles x et y , elle est définie par :

$$\rho^{xy}(k) = \frac{\sum(y_t - \bar{y})(x_{t-k} - \bar{x})}{\sqrt{\sum(y_t - \bar{y})^2} \sqrt{\sum(x_t - \bar{x})^2}} \quad (19)$$

Où x et y sont les séries temporelles des vitesses et de forçages (Niveau de la mer, débits de STWW, recharge naturelle), \bar{x} , \bar{y} les moyennes des séries, k est le décalage temporel par rapport au temps t (Shumway and Stoffer, 2017) et ρ est le coefficient de corrélation, qui varie entre -1 et 1. Plus la valeur de ρ se rapproche de 1 ou -1, plus les deux séries sont corrélées ou inversement corrélées (au décalage k), plus ρ se rapproche de 0, moins les séries sont corrélées (au décalage k). Cette approche est utilisée uniquement pour les vitesses et non pour le calcul de proportions, car les effets des forçages sur les simulations des niveaux piézométriques et vitesses d'écoulement sont instantanés contrairement au calcul du transport de masse où les variations sont moins rapides et inertielles.

Une analyse de sensibilité est effectuée ensuite pour apprécier la sensibilité des résultats de vitesses d'écoulement et de proportion de STWW vis-à-vis des choix de modélisation (conditions limites)

ou des paramètres de calibration du modèle. L'analyse permet alors d'identifier les paramètres clefs ou choix de modélisation du modèle à caractériser plus précisément pour diminuer les incertitudes des résultats.

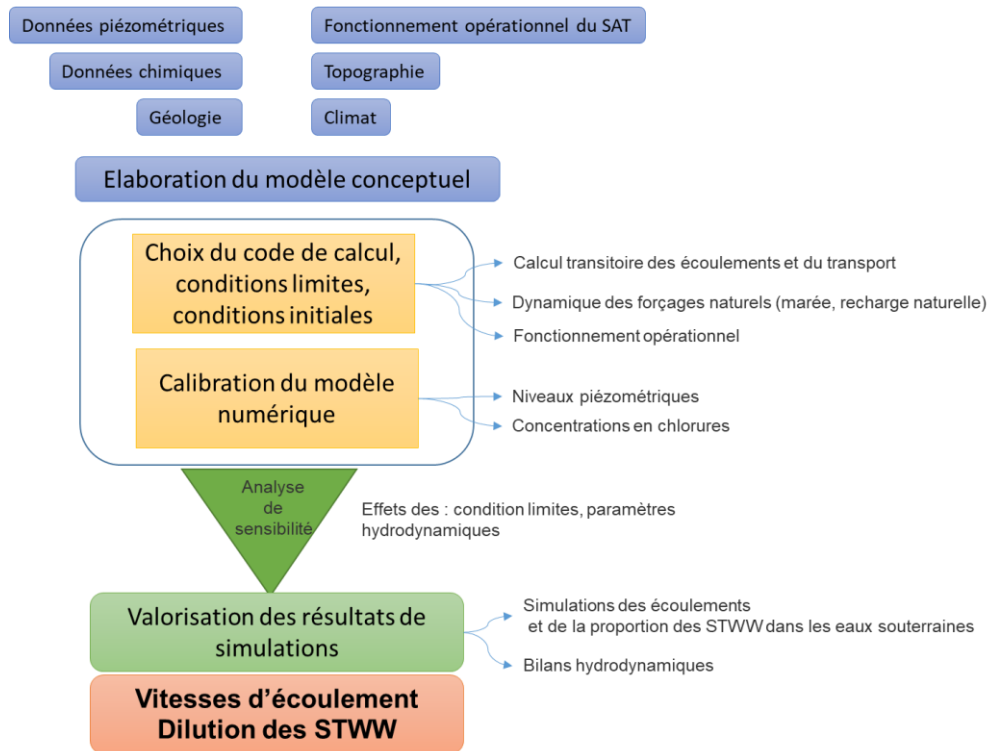


Figure IV-2: Démarche de modélisation pour la quantification des vitesses d'écoulement et de proportions de STWW du SAT dans son hydrosystème.

IV.3. MODELISATION

IV.3.1. Modèle conceptuel : le système local SAT dans son contexte hydrodynamique aquifère.

Le domaine modélisé s'étend sur 2.8 km en direction Nord/Sud et sur 0.8-1 km en direction Est-Ouest sur une surface totale de 2.2 km² (Figure IV-3). Il est limité à l'Ouest par le cordon dunaire et à l'Est par la limite de l'aquifère dunaire. Les limites Nord et Sud du domaine modélisé ont été fixées à 1,5 km par le Sud, 1.5 km par le Nord pour se positionner à une distance raisonnable de la zone d'intérêt proche des bassins d'infiltration. Le domaine modélisé comprend la zone d'influence du SAT (Figure IV-3).

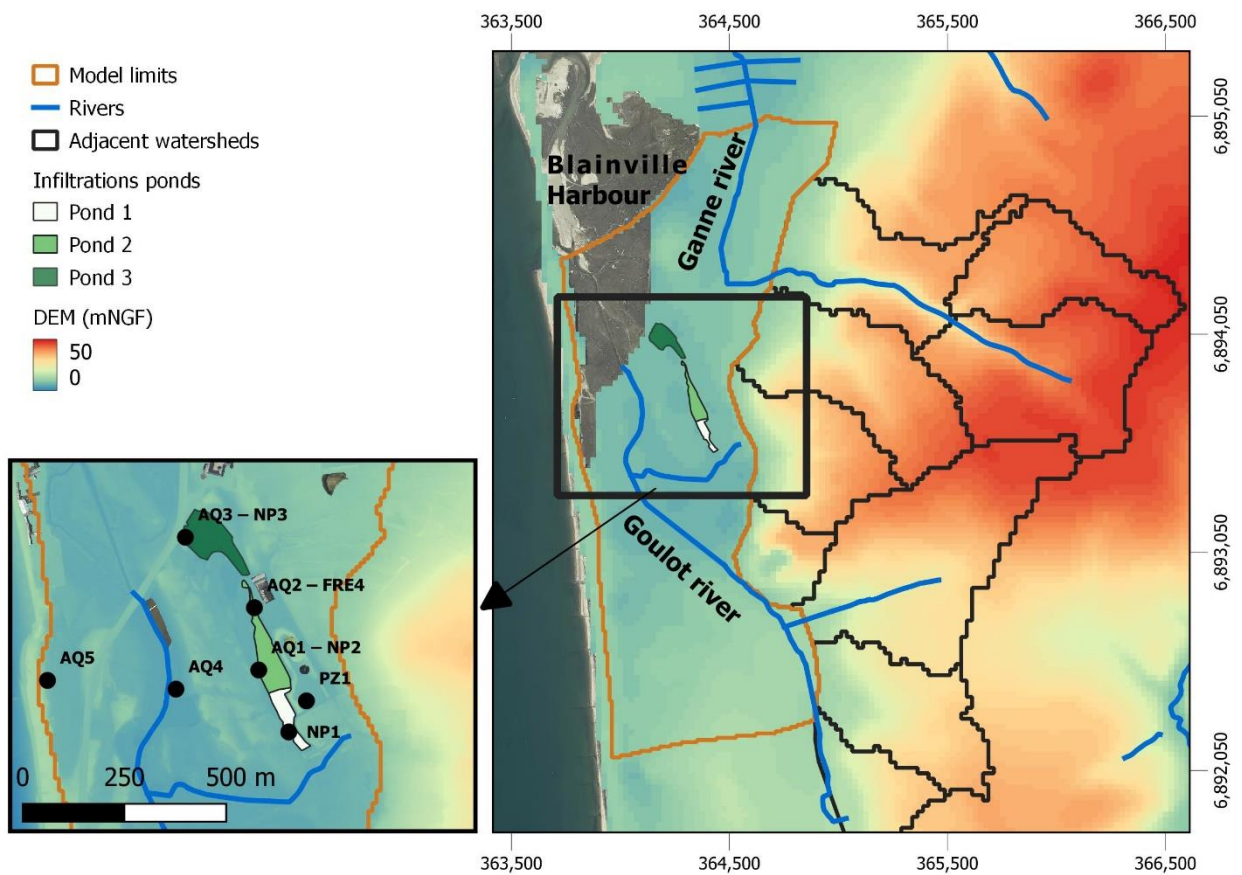


Figure IV-3: Zone d'influence du SAT (gauche), étendue de la zone modélisée et du contour des bassins versants amonts des cours d'eau qui traversent l'aquifère dunaire (droite).

IV.3.1.1. Aquifère dunaire côtier

La topographie de la zone d'étude est étroitement liée à la nature géologique du sous-sol. L'altitude du sol passe de 50 mNGF au niveau des reliefs saillants formés par le socle affleurant à l'est à 0 mNGF au niveau de la mer (Figure IV-3). La zone des bassins d'infiltration est située dans une zone de faible pente d'altitude 5-6 mNGF. Une digue d'altitude de 8-9 mNGF sépare le Havre de Blainville, dont l'altitude est comprise entre 3.0 et 7.8 mNGF, et la zone du SAT. Les bassins versants des affluents du Ganne et du Goulot sont situés sur le socle (Figure IV-3). Les deux rivières traversent ensuite la plaine côtière pour se jeter dans le havre de Blainville. Un transfert d'eau vers l'aquifère sableux est probable depuis les parties amont des bassins versants via le ruissellement, et l'infiltration en pied de colline ou au travers des lits des cours d'eau.

L'aquifère dunaire est affleurant et recouvert par une très fine couche de sol végétal. Le mur de l'aquifère est le substratum (métamorphique ou granitique) supposé imperméable. L'aquifère dunaire est plus épais à l'ouest (9 m au piézomètre AQ5, proche de la mer) et la couche se biseaute vers l'est atteignant des épaisseurs d'environ 5 m au droit des bassins d'infiltration (Garceran, 2017; Lithologic, 2014) et disparaît à l'affleurement du socle. Les sondages montrent une superposition verticale de sables grossiers et coquillers et en profondeur la présence d'argile verte, indice d'érosion du substratum schisteux. La conductivité hydraulique (K) des sables grossiers non argileux est estimée entre 10^{-2} et 10^{-5} m.s⁻¹, et entre 10^{-5} et 10^{-9} m.s⁻¹ pour des sables fins argileux (de Marsily, 1983). La porosité totale des sables grossiers peut varier de 15 à 48% (de Marsily, 1983). La porosité efficace de sables fins-grossier est d'environ 10-35% (de Marsily, 1983).

L'aquifère dunaire contient une nappe libre sub-affleurante dont les mesures piézométriques montrent des niveaux moyens plus élevés à l'est (5.1 ± 0.50 mNGF au PZ1 ; 5.1 ± 0.46 mNGF au NP1) qu'à l'ouest (4.5 ± 0.17 mNGF au AQ4 et 3.1 ± 0.32 mNGF au AQ5) (Figure IV-11). Le

gradient principal d'écoulement d'est en ouest est de l'ordre de 10^{-3} . Des battements moyens de la nappe de 0.5 m à 1 m sont provoqués par la variation des débits infiltrés de STWW dans le SAT et par la recharge naturelle de l'aquifère. Les écoulements verticaux en ZNS peuvent être supposés négligeables par rapport aux écoulements horizontaux du fait des faibles épaisseurs de la ZNS allant de 0 à 1.5m sous les bassins d'infiltration. La capacité de stockage dans la ZNS, pour une porosité de 15 % à 35 % est d'environ 0.49 à 0.99 Mm³ sur la surface de l'aquifère dunaire. A certaines périodes, les niveaux piézométriques peuvent dépasser la surface du sol notamment dans les creux topographiques des bassins d'infiltration (5.4 mNGF en moyenne dans les bassins). Les bassins d'infiltration apparaissent donc comme une zone de résurgence de la nappe, ce qui s'observe sur le terrain par des inondations en période hivernale.

Les concentrations en Cl⁻ mesurées dans la nappe varient d'un piézomètre à l'autre (*p.ex.* en moyenne 36 ± 46 mg/L au PZ1 ; 151 ± 90 mg/L au NP1 et 500 ± 1000 mg/L au NP3) mais aussi temporellement en un même point (Figure IV-12). Les variations observées de niveaux piézométriques et concentrations des eaux souterraines indiquent des apports d'eaux d'origines différentes dans la nappe pouvant provenir de la recharge naturelle, du ruissellement (apport d'eau douce), de la marée (apport d'eau saumâtre), des rejets de STWW infiltrés dans le SAT (apport d'eau à salinité variable) ou encore des échanges nappe-rivière (apport d'eau douce).

IV.3.1.2. Recharge naturelle de l'aquifère

Sur la période de 2006 à 2021, le mois de plus fortes précipitations en moyenne est le mois de novembre (109 mm/mois en médiane) et le mois de plus faibles précipitations est avril (40 mm/mois en médiane). La recharge naturelle de la nappe s'effectue principalement sur la période d'octobre à mars, période où les valeurs d'évapotranspiration (ETP) sont faibles et les précipitations importantes (Figure IV-4). Les années hydrogéologiques définies entre le 31

septembre et 1^{er} octobre intègrent le cycle de recharge-décharge de la nappe : période de recharge naturelle d'octobre à mars à l'issue de laquelle la nappe est en situation de hautes eaux et une période de décharge naturelle d'avril à septembre à l'issue de laquelle la nappe est en situation de basses eaux. Spécifiquement sur la période synchrone aux mesures piézométriques de 2017 à 2021, la moyenne de précipitations annuelles est de 825 mm. Les précipitations sont minimales en 2018-2019 avec un cumul de 628 mm et maximales en 2020-2021 avec un cumul de 952 mm.

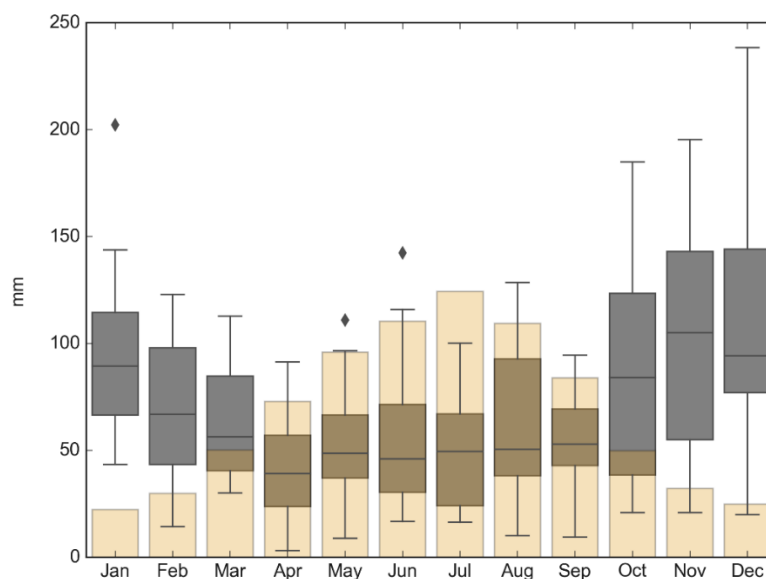


Figure IV-4 Variations mensuelles inter-annuelles calculées sur la période de 2006 à 2021 pour les pluies en mm/mois (gris) et la médiane de l'ETP (orange) en mm/mois à la station de Gouville-Sur-Mer. La barre au centre du diagramme représente la médiane des données mensuelles, les observations "extrêmes" qui contrastent fortement avec l'ensemble des observations ($\times 1,5/\text{interquartile}$) sont représentées par des losanges noirs.

La quantité et la distribution de la recharge naturelle sur l'aquifère dunaire ont été estimées à l'aide du modèle réservoir GARDENIA (Thiéry, 2014) à partir des chroniques journalières de précipitations et d'ETP. Du fait des très faibles pentes au droit de l'aquifère dunaire, la recharge naturelle est considérée proche de la pluie efficace (paramètres GARDENIA en Annexe 3 :

Matériel supplémentaire chapitre IV, p.318). Les lames d'eau de recharge naturelle directe calculés qui atteignent l'aquifère dunaire sont en moyenne de 0.84 mm/j sur la période de 2017 à 2021 (Figure IV-5) (soit 1864 m³/j sur la surface de l'aquifère dunaire modélisée). Sur l'ensemble de la période de 2017 à 2021, la recharge directe minimale est de 0.45 mm/j en moyenne (sur l'année hydrologique 2018-2019) et la recharge directe maximale de 1.1 mm/j en moyenne (sur l'année hydrologique 2019-2020). La recharge cumulée annuelle moyenne (280 mm) représente 34% des précipitations cumulées, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la recharge naturelle en France métropolitaine (Seguin, 2015).

De plus, le ruissellement provenant des bassins versants en amont constitue probablement une recharge indirecte. En effet, du fait de la présence du socle affleurant (considéré non-aquifère), des pentes importantes sur les parties amont des bassins versants (pentes de 4%), le ruissellement atteint l'aquifère dunaire soit via le réseau de cours d'eau, soit via des écoulements en subsurface, ruissellements en bordure Est de l'aquifère. La concentration en Cl⁻ mesurée au point PZ1 (Figure IV-3) est très faible (36 mg/L en moyenne) ; une infiltration locale du ruissellement provenant des bassins versants amont sur la bordure Est empêcherait la progression des STWW infiltrées dans le SAT vers le PZ1 situé entre la bordure Est et les bassins. La quantité et la distribution du ruissellement ont été estimées à l'aide d'un modèle GARDENIA. Les paramètres des réservoirs du modèle GARDENIA ont été ici choisis pour obtenir un débit de ruissellement, considérant très peu de recharge. Le débit de recharge naturelle indirecte calculé est de 156 mm/an en moyenne sur la période de 2017 à 2021 (Figure IV-5), soit 1579 m³/j sur une surface des bassins versants amont (3.6 km²), ce qui représente 84% des débits de recharge directe de l'aquifère dunaire.

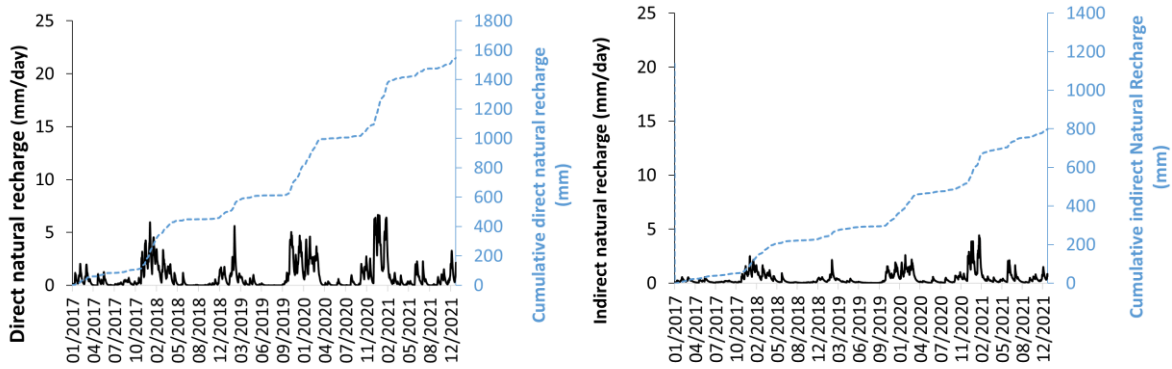


Figure IV-5 : Estimation de la recharge naturelle « directe » sur l’aquifère dunaire (gauche) et recharge naturelle « indirecte » localisée sur la bordure est de l’aquifère (droite).

IV.3.1.3. Cours d’eaux

Le cours d’eau du Ganne au nord est éloigné de la zone d’influence du SAT et traverse sur une très courte distance l’aquifère dunaire contrairement au cours d’eau du Goulot qui le traverse de part en part du sud au nord perpendiculairement à l’écoulement est-ouest de la nappe, impactant probablement les écoulements des eaux provenant du SAT. Le Goulot repose directement sur l’aquifère dunaire avec un fond sur lequel un dépôt de matière organique et de sédiment fin peut s’accumuler. La perméabilité de colmatage de fond de rivière peut être très variable, de 10^{-9} à 10^{-2} m/s (Nguyen *et al.*, 2017), selon la présence de sédiments fins dans le cours d’eau. Le niveau de l’eau du Goulot est de l’ordre de 4.7 mNGF et peut varier selon les saisons. La profondeur du lit du cours d’eau varie entre 30 cm et 60 cm, sa largeur entre 4.0 - 5.5 m. Le cours d’eau est localement artificialisé pour passer sous une partie de la ville (dans sa partie sud) avant d’être retenu sur sa partie aval par un seuil limitant son déversement dans le havre. Dans la partie amont du bassin du Goulot, des petits ruisseaux intermittents alimentés principalement par le ruissellement sur le socle se déversent dans le Goulot. Aucune station de mesure n’enregistre les débits des cours d’eau. Les observations de terrain indiquent néanmoins un débit faible du Goulot

(ordre de grandeur 500-5000 m³/j) et les ruisseaux souvent assec suivant les conditions météorologiques et les niveaux de la nappe.

IV.3.1.4. Rôle de la mer

La dynamique de la mer modifie les niveaux piézométriques et la salinité de la nappe le long de la côte. Les niveaux piézométriques sont marqués par les cycles des marées notamment par des variations mensuelles (cycle de vives eaux et mortes eaux) sur les piézomètres et AQ3-NP3, AQ4, AQ5 situés plus proches de la mer et du havre et par des variations journalières de faibles amplitudes (environ 0.1 m) au piézomètre AQ5 (Figure IV-6).

Les analyses de Cl⁻ et les mesures de conductivité électrique attestent de la salinité de la nappe et de son évolution spatiale et temporelle. Les principales variations de salinité liées à la mer sont observées aux piézomètres AQ3-NP3 et AQ5. Lors de forts coefficients de marée ayant lieu la plupart du temps aux équinoxes, la mer remplit progressivement le havre de Blainville qui borde de quelques mètres dans le bassin n°3 du SAT où se situe le piézomètre AQ3-NP3 et peut provoquer des augmentations importantes de Cl⁻ particulièrement lors des équinoxes (Figure IV-6).

Les analyses de Cl⁻ indiquent des concentrations ponctuelles maximales de 11 180 mg/L sur AQ3-NP3, et des conductivités électriques sur AQ5 de 12481 ± 3678 μ S/cm en moyenne. Au regard d'une concentration en Cl⁻ de la mer à 19 000 mg/L (Millero *et al.*, 2008) et des caractéristiques des eaux souterraines au PZ1 avec une concentration moyenne en Cl⁻ de 36 ± 46 mg/L et une conductivité moyenne de 568 ± 47 μ S/cm, la proportion d'eau de mer dans les eaux souterraines peut atteindre plus de 50% en bordure de mer et du havre. Les analyses et les mesures sont effectuées sur l'ensemble de la colonne d'eau du fait des crépines présentes sur quasiment toute

l'épaisseur de l'aquifère. Ainsi aucune stratification de la salinité n'est observée et la position de l'interface eau douce-eau salée n'est pas positionnée.

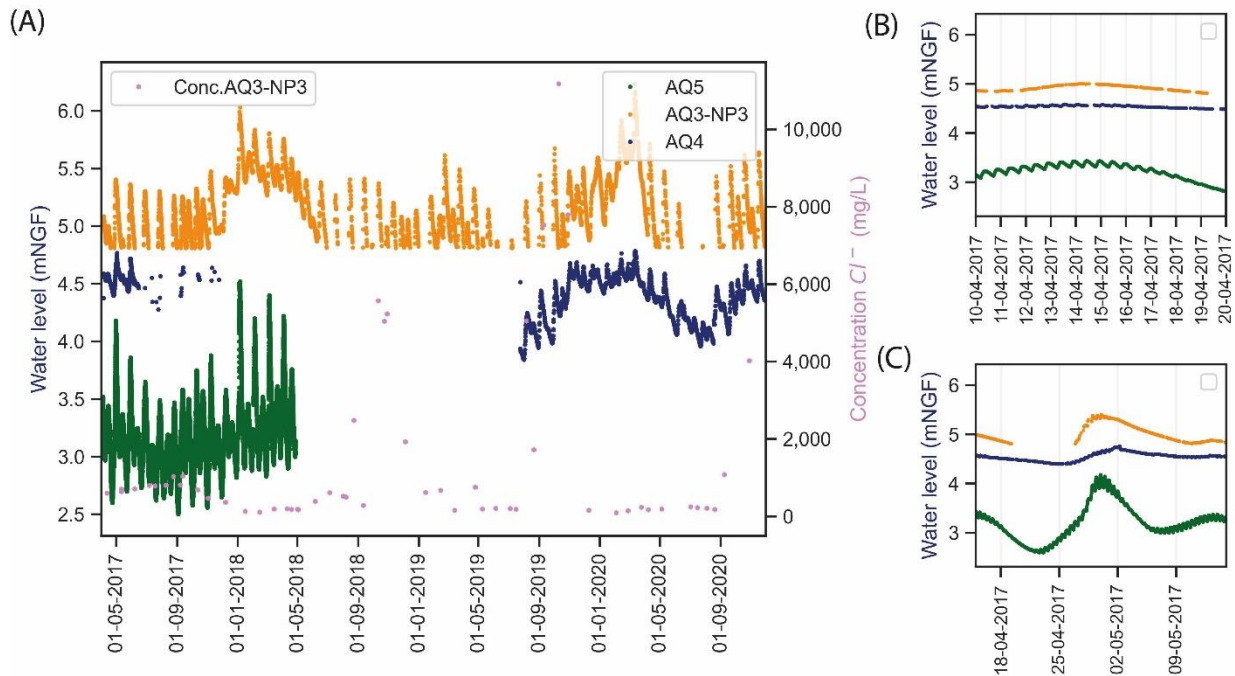


Figure IV-6 : Données piézométriques sur AQ5, AQ4 et AQ3-NP3 et données de concentration en Cl⁻ au piézomètre AQ3-NP3 sur la période de A) 01/01/2017 à 01/05/2018, B) de 10/04/2017 au 20/05/2017, C) de 15/04/2017 au 15/05/2017.

IV.3.1.5. Les STWW infiltrées dans le SAT

Les STWW sont rejetées alternativement dans les différents bassins d'infiltration du SAT (bassin n°1, bassin n°2 et bassin n°3) selon un calendrier fixé par l'opérateur (Tableau II-3). Les dates de basculement des rejets de STWW d'un bassin à l'autre n'étant pas archivées, la connaissance précise de l'évolution des volumes infiltrés en chaque bassin de 2010 à 2021 n'est pas connue. Seul le calendrier théorique et les informations recueillies de mémoire auprès des techniciens de l'opérateur permettent de reconstruire une chronique de répartition probable des volumes par bassin d'infiltration. En période hivernale, les bassins d'infiltration sont parfois tous alimentés pour éviter une surcharge du réseau hydraulique et l'inondation de la station d'épuration, sans

connaissance exacte de la répartition des volumes entre les trois bassins d'infiltration. A partir de janvier 2019, l'alternance des rejets des STWW dans les bassins d'infiltration a été arrêtée pour des raisons techniques, toutes les vannes sont alors ouvertes, le volume de STWW est infiltré en continu dans les trois bassins sans connaissance exacte de la répartition des volumes par bassin. C'est à partir de juin 2021 que l'alternance des rejets est rétablie selon le planning prévisionnel.

Les débits moyens rejetés par la station d'épuration de 2010 à 2021 sont de $1525 \pm 839 \text{ m}^3/\text{j}$. Sur la période « hivernale » d'octobre à mars, la moyenne des débits (en entrée et en sortie de STEU) est de $1728 \pm 845 \text{ m}^3/\text{j}$ avec des maxima pouvant atteindre $5500 \text{ m}^3/\text{j}$ et des minima de $379 \text{ m}^3/\text{j}$ tandis que sur la période « estivale » d'avril à septembre, le débit moyen est plus faible, il est de $1235 \pm 299 \text{ m}^3/\text{j}$ avec des maxima de $3600 \text{ m}^3/\text{j}$ et des minima $174 \text{ m}^3/\text{j}$. Ces variations sont principalement expliquées par l'infiltration d'eaux claires parasites dans le réseau d'acheminement des eaux usées, plus importantes en période de fortes précipitations et en période hivernale. En période estivale (de mars à octobre) une part des STWW est prélevée et stockée pour l'irrigation du golf situé à proximité (débit de prélèvement d'environ $500 \text{ m}^3/\text{j}$).

Tableau IV-2 : Calendrier de l'alternance théorique de rejets de STWW dans les trois bassins d'infiltration.

Période	Bassin 1	Bassin 2	Bassin 3
Avril à mai	100%	0	0
Juin à septembre	0	0	100%
Octobre à mars*	0	100%*	0
*dont possibilité de décembre à février	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>	<i>Ouverture des vannes sans connaissances de la répartition</i>
Janvier 2019 à juin 2021	<i>Ouverture des vannes sans</i>	<i>Ouverture des vannes sans</i>	<i>Ouverture des vannes sans</i>

Le Cl^- est plus concentré dans les STWW (417 ± 234 mg/L, sur 9 concentrations mesurées) que dans les eaux pas/peu affectées par les STWW (PZ1, $Cl^- = 36 \pm 46$ mg/L, sur 7 concentrations mesurées). Les variations de Cl^- observés dans les piézomètres proches des bassins d'infiltration NP1, AQ1-NP2 et AQ2-FRE4, suivent une dynamique saisonnière, possiblement lié à la dilution des eaux claires parasites en période hivernales. Le Cl^- est considéré comme traceur des eaux de STWW dans les zones non affectées par la mer. Néanmoins, seules quelques analyses de Cl^- ponctuelles sont disponibles pour les STWW, uniquement depuis 2016 ne permettant pas de capter la dynamique saisonnière de concentrations en Cl^- dans les STWW.

L'estimation des concentrations en chlorures a été faite à partir des concentrations en DBO5. Les variations de dilution des STWW sont néanmoins visibles dans les mesures de concentration en DBO5 acquises en continu depuis 2010. La DBO5 atteint des concentrations moyennes maximales en été (moyenne en juillet 367 ± 77 mg/L) et minimales en hiver (moyenne en février 115 ± 70 mg/L). La DBO5 représente l'apport de matière organique anthropique. En prenant comme hypothèse que les variations de concentration en DBO5 sont principalement dues à la dilution des eaux de STWW par les eaux claires parasites, les variations de DBO5 sont (tout comme les Cl^-) impactées par la dilution s'exerçant en période hivernale ; ce qui est vérifié par une relation linéaire entre les concentrations de Cl^- et de DBO5 mesurés (coefficient de détermination de 0.65 sur 9 concentrations de Cl^- mesurées). La série temporelle de Cl^- peut être donc reconstituée à partir de la chronique de concentration de DBO5 (371 mesures entre 2006 et 2021) en considérant un facteur de 0.61 entre les mesures de DBO5 et de Cl^- disponibles aux mêmes dates ($Cl^- = \frac{DBO5}{0.61}$). La concentration en Cl^- des STWW est estimée en moyenne à 408 ± 200 mg/L suivant les mêmes variations saisonnières que les mesures de DBO5 mesurées.

IV.3.1.6. Synthèse du modèle conceptuel

L'ensemble des flux, des échanges sur les eaux souterraines du site SAT de Agon-Coutainville sont résumés dans la Figure IV-7. L'aquifère dunaire formé de sables homogènes, d'une épaisseur de 5 m à 9 m contient une nappe libre qui s'écoule principalement horizontalement vers l'ouest (gradient de l'ordre de 10^{-3}), l'épaisseur de la ZNS est faible avec des maxima de 1.5 mètres. La capacité maximale de stockage dans la ZNS est d'environ 0.495 à 0.990 Mm³ sur la surface totale de l'aquifère. La recharge et la vidange de la nappe varient selon les (1) apports saisonniers de recharge naturelle avec 1864 m³/j en moyenne de recharge directe et 1579 m³/j de recharge indirecte avec une concentration considérée comme négligeable en Cl⁻, (2) les échanges avec la mer qui causent des variations non négligeables des niveaux piézométriques (*p.ex.* AQ3-NP3, AQ4, AQ5) et des intrusions salines (proches du Havre et du trait de côte) par des venues d'eaux salées de fortes concentrations en Cl⁻ (19000 mg/L), (3) les apports de STWW dans les différents bassins d'infiltration avec des débits moyens de 1525 m³/j et des concentrations moyennes en Cl⁻ de 408 mg/L, ces apports varient de manière saisonnière en qualité et quantité suivant la contribution d'eaux claires parasites (qui augmente en période hivernale), (4) des échanges avec le cours d'eau du Goulot par un drainage de la nappe ou un apport d'eau à la nappe.

Une forte incertitude sur les capacités du cours d'eau à échanger avec la nappe, demeure ; les variations d'altitude du niveau d'eau dans le cours d'eau, les débits et les capacités d'échanges avec la nappe ne sont pas connus. Les échanges avec la mer ne sont pas quantifiés, car ils dépendent des conditions hydrodynamiques de la nappe et des conditions de marées.

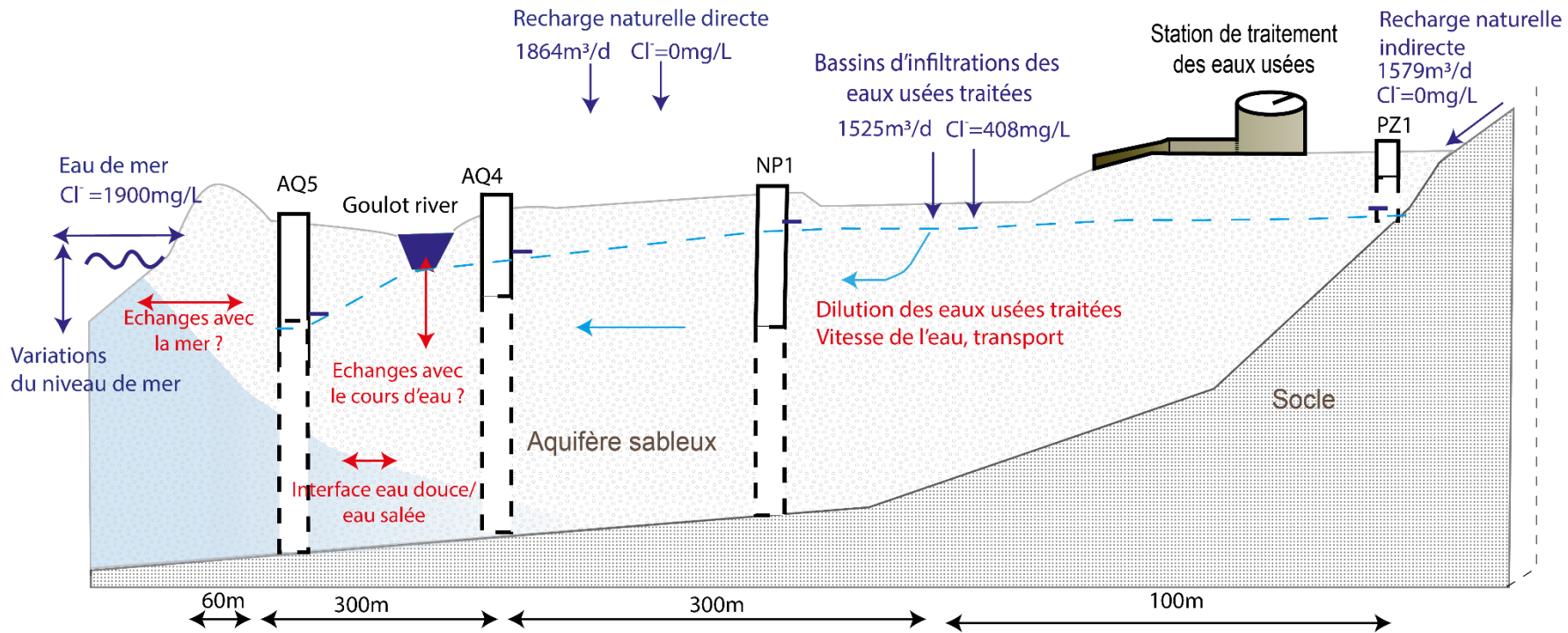


Figure IV-7 : Schéma conceptuel du fonctionnement du SAT de Agon-Coutainville. Principaux flux d'eau et de concentrations en Cl^- dans l'hydrosystème.

IV.3.2. Equations et modèle numérique

IV.3.2.1. Equations d'écoulement et de transport de soluté

Dans cette étude, les écoulements des eaux souterraines et le transport de soluté sont modélisés par les équations différentielles d'écoulement et transport de soluté non réactif (pour le Cl⁻). Ces équations peuvent être résolues particulièrement pour les espaces à plusieurs dimensions par les méthodes numériques (éléments finis, différences finies, volumes finis).

La loi de conservation de la masse, associée à la loi de Darcy, conduit à l'équation en nappe libre :

$$\operatorname{div}(K \cdot \operatorname{grad}(H)) + Q = \frac{1}{\Delta z} S_L \frac{\partial H}{\partial t} \quad (20)$$

Avec K la perméabilité (ou conductivité hydraulique) [L.T⁻¹], H la charge hydraulique [L], Q le débit extérieur par unité de surface [L.T⁻¹], Δz l'épaisseur verticale de la couche [L], S_L le coefficient d'emménagement en nappe libre, équivalent à la porosité [-] et t le temps [T]. Les paramètres K et S_L affectent la vitesse à laquelle les eaux souterraines se déplacent dans l'aquifère, le volume d'eau stocké, la réponse des eaux souterraines aux contraintes du système aquifère.

L'équation de conservation de la masse du soluté en 3D, en l'absence d'interaction entre le soluté et la phase solide et de transformation biochimique s'écrit :

$$\frac{\partial(\theta_m \cdot C)}{\partial t} = \operatorname{div}(\bar{D} \theta_m \overrightarrow{\operatorname{grad}}(C) - \vec{q}C) + q_m \quad (21)$$

Avec C la concentration dans l'eau mobile [M.L⁻³], θ_m la teneur en eau mobile [-], D le coefficient de dispersion [L².T⁻¹] avec \bar{D} le tenseur de dispersion comportant $D_L = \alpha_L |v|$ et $D_T = \alpha_T |v|$ avec v la vitesse de l'eau dans les pores définie par $v = q/n_c$ où n_c est la porosité efficace [L.T

¹], α_L la dispersivité longitudinale et α_T la dispersivité transversale [L], q_m = Flux massique injecté par unité de volume [$M.L^{-3}.T^{-1}$] et t le temps [T], \vec{q} la vitesses de Darcy [$L.T^{-1}$]. La diffusion est supposée négligeable devant la convection et la dispersion.

IV.3.2.2. Outils de calcul numériques

Pour la résolution des équations d'écoulement et de transport, le code de calcul MARTHE (Tableau IV-3, Thiéry, 2021, 2020) a été utilisé. Les équations différentielles d'écoulement de fluides et de transferts de masse et d'énergie en milieux poreux tridimensionnels sont résolues numériquement en régime transitoire. Le calcul hydrodynamique est effectué selon une méthode aux volumes finis (Différences Finies Intégrées). Pour le transport de masse en régime transitoire, la méthode TVD (Total Variation Diminishing) à limiteur de flux est utilisée pour la résolution du système d'équations. Des sous-pas de temps sont automatiquement générés pour le calcul du transport par MARTHE pour respecter les conditions de courant faibles et ainsi diminuer la dispersion numérique.

La convergence des calculs itératifs est contrôlée par plusieurs critères, principalement les écarts de charge et de masse moyens et maximaux entre deux itérations successives (global sur l'ensemble du modèle). En pratique, l'état de convergence d'un modèle est principalement évalué par des indicateurs portant sur le bilan hydraulique et de masse pour l'ensemble du modèle.

Les processus hydroclimatiques, hydrologiques et hydrogéologiques sont couplés pour modéliser l'écoulement et le transport de soluté. Le calcul de la recharge naturelle directe sur l'aquifère dunaire est le résultat du calcul hydroclimatique réalisé par le schéma de calcul réservoir GARDENIA qui est couplé au modèle d'écoulement de nappe MARTHE.

Un module RIVIERE inclus dans le code MARTHE permet le calcul d'échanges nappes rivières. Concernant les échanges nappe-rivière, pour une rivière reposant sur une nappe libre mais dont le fond est colmaté par une couche de vase peu perméable, les échanges entre le cours d'eau et la nappe ($Q_{Éch}$) sont calculés d'après la loi de Darcy selon le niveau de l'eau dans la rivière par rapport au niveau de la nappe et suivant la perméabilité du lit de la rivière K_R :

$$Q_{Éch} = SURF_{Éch} \cdot K_R \cdot \frac{(H_R - H_N)}{Épais} \quad (22)$$

Avec H_R niveau rivière et le H_N le niveau de la nappe, $SURF_{Éch}$ la surface d'échange de la rivière et $Épais$ l'épaisseur du colmatage du lit de la rivière.

Le calcul des échanges nappes-rivières est calculé suivant l'équation (22). Les volumes échangés de la rivière vers la nappe sont limités par le débit calculé dans le cours d'eau (Q_{Amont} , Suppl. Mat.). Les volumes calculés de ruissellement et de débordement (du niveau de nappe par rapport au niveau du sol) sont repris par le module RIVIERE et assigné dans les mailles rivières.

Tableau IV-3 : Fonctionnalités et paramètres utilisés dans le code de calcul MARTHE

Fonctionnalités	Paramètres
Calcul transitoire	Pas de temps, nombre de pas de temps, conditions limites, conditions initiales de niveau d'eau H ($t=0$), de concentration C ($t=0$)
Maillage carré	Tailles des mailles (Δx , Δy), nombre de mailles actives, altitudes des mailles du substratum, nombre de couches
Calcul Hydrodynamique	Coefficient d'emménagement en nappe libre (S_L), conductivité hydraulique (K)
Transport	Dispersivité longitudinale ou transversale (α_L et α_T), porosité efficace n_c
Echanges nappes rivières	Perméabilité de fond de rivière K_R , niveau d'eau dans la rivière H_R , Epaisseur de colmatage ($Épais$)

Couplage hydroclimatique	GARDENIA ; paramètres de réservoirs (Annexe 3 : Matériel supplémentaire chapitre IV, p.318)
--------------------------	---

Les systèmes d'équations différentielles sont résolus à partir des contraintes appliquées au domaine modélisé. La définition des conditions initiales et des conditions limites permettent la résolution numérique des équations (1) et (2). Les conditions aux limites représentent les règles d'échange des flux d'eau et de masse entre le domaine modélisé et le milieu extérieur. Les conditions initiales définissent l'état initial du système avant le calcul du système d'équations.

IV.3.3. Modèle numérique de l'hydrosystème – SAT d'Agon-Coutainville à l'échelle de l'aquifère côtier

IV.3.3.1. Domaine modélisé

Le domaine modélisé de l'aquifère dunaire reprend l'extension en Figure IV-3. La distance entre la limite nord (comprenant le Havre de Blainville) et sud du domaine modélisé (y compris le cours d'eau du Goulot) est considérée comme suffisante pour reproduire les écoulements régionaux principaux ayant lieu dans la zone d'influence du SAT.

Les altitudes du toit de l'aquifère correspondent à la topographie issue du Modèle Numérique de Terrain (MNT). Sur le domaine modélisé, l'altitude varie entre 3.6 mNGF et 14.2 mNGF. Les altitudes du substratum de l'aquifère proviennent d'une interpolation de coupes lithologiques issue de forages historiques réalisés sur les piézomètres du site. L'épaisseur de la couche est comprise entre 14.4 m à 1.7 m avec une diminution de l'Ouest vers l'Est de l'épaisseur jusqu'à la limite de l'aquifère et du socle.

IV.3.3.2. Discrétisation spatiale et temporelle

Le domaine est discrétisé en 22192 mailles actives carrées de 10 m sur 10 m. Du fait de la faible épaisseur de ZNS, et considérant les écoulements majoritairement horizontaux, un modèle 2D horizontal a été sélectionné, représenté par une unique couche.

Un nombre de 310 mailles rivières permettent la modélisation du cours d'eau du Goulot dont l'emplacement est défini d'après le tracé du réseau hydrographique de BDTOPO. La largeur des tronçons de rivière est de 2 m. L'altitude du fond du lit est fixée à 0.5 m en dessous de l'altitude topographique locale et l'épaisseur du fond colmaté de rivière est de 0.2 m.

Afin de considérer les évolutions temporelles du système hydrogéologique, le modèle est construit en régime transitoire intégrant à la fois les variations de piézométrie, de concentration et de flux liées (1) à la marée, (2) à la recharge naturelle, (3) aux STWW infiltrées dans le SAT. Le pas de temps journalier est choisi pour reproduire les variations liées à ces différents forçages. A l'échelle du domaine modélisée l'état initial de concentration en Cl^- étant inconnu et le processus de transport de soluté étant inertiel, une simulation préliminaire est effectuée de 2010 à 2017 pour définir un état d'équilibre des concentrations de la nappe à partir des différents apports en Cl^- provenant de la recharge, de la mer et des STWW infiltrées. La période utilisée pour la calibration est du 1^{er} mars 2017 au 31 décembre 2021, discrétisée en 4350 pas de temps journalier.

IV.3.3.3. Conditions limites du modèle

Les conditions aux limites considérées dans le modèle numérique concernent, les débordements de la nappe, les conditions limites de marées (sur le havre et à la limite ouest du domaine modélisé, Figure IV-8), la recharge naturelle directe sur l'aquifère dunaire directe et la recharge naturelle indirecte à la limite est du domaine modélisé provenant des bassins versants de socle, les STWW rejetées dans les trois bassins d'infiltration et les cours d'eau du Goulot et du Ganne (Figure IV-8).

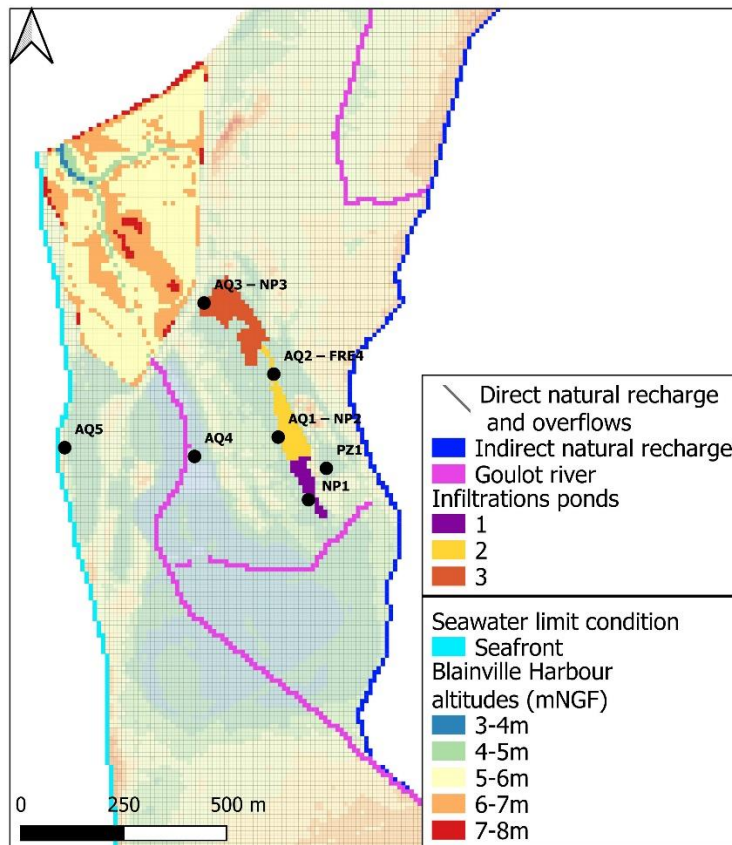


Figure IV-8: Conditions aux limites appliquées au modèle hydrodynamique numérique maillé MARTHE. Les conditions limites de mer concernent les conditions limites du front de mer, les conditions limites dans le havre de Blainville, la recharge naturelle directe sur l’aquifère dunaire, le débordement sur le domaine modélisé, la recharge indirecte des bassins versants de socle, les débits de STWW infiltrés en alternance sur les trois bassins d’infiltration, les conditions limites de rivières.

IV.3.3.3.1. *Débordements*

En chacune des mailles, la nappe est considérée libre pouvant déborder si l’altitude de la nappe dépasse l’altitude topographique.

IV.3.3.3.2. *Recharge naturelle*

La recharge naturelle directe et le ruissellement sur l’aquifère dunaire sont calculés à partir des séries temporelles journalières enregistrées de pluies et d’ETP de 2010 à 2021 via le schéma de calcul GARDENIA. Le calcul de la recharge naturelle directe et du faible ruissellement associé est couplé au modèle MARTHE et s’applique en chaque maille du domaine modélisé.

Les débits de recharge naturelle indirecte de l'aquifère dunaire provenant des bassins versants de socle sont imposés aux mailles aquifères le long de la bordure de façon continue et constante à 1500 m³/j au total d'après les estimations définies préalablement par le modèle conceptuel. Ces débits fixés entrant dans les mailles en bordure sont répartis de façon homogène correspondant alors à un débit de 6.0 m³/j par maille. Les concentrations en Cl⁻ de ces eaux apportées par recharge naturelle et ruissellement sont fixées à 0 mg/L.

IV.3.3.3.3. Rivières

Les échanges nappe-rivières des cours d'eau sont calculés à partir du niveau d'eau fixé en chaque maille rivière (Figure IV-8) choisi constant et égal à l'altitude topographique des mailles du modèle (ou altitude du toit de l'aquifère dunaire).

IV.3.3.3.4. Marée

La condition aux limites à charge hydraulique variable dans le temps est imposée aux mailles localisées à la frontière ouest du modèle du nord au sud (Figure IV-8) qui délimite le front de mer. Ces charges sont celles représentant la dynamique de la mer perçue dans la nappe et observée au AQ5 situé à proximité de la mer. Les mesures disponibles au AQ5 sur une période d'un an entre avril 2017 et mai 2018 et leur dynamique piézométrique sont reconstituées sur la période de modélisation de 2010 à 2021 en s'appuyant sur l'équation de diffusivité via le code de calcul Catherine (Thiéry, 2012, Matériel supplémentaire 2 : Catherine et simulation des niveaux de marées) qui s'appuie sur l'équation de diffusivité et les données temporelles d'élévation du niveau de mer, reconstituées à partir de la base de donnée des composantes harmoniques de FES2014 (Lyard *et al.*, 2021, Matériel supplémentaire 2 : Catherine et simulation des niveaux de marées).

La progression de la mer dans le havre de Blainville est représentée par des conditions limites à charge imposée pour certaines mailles constituant le havre. L'attribution des conditions aux limites

varie aux mailles dans l'espace en fonction du niveau de la mer (Figure IV-8). A chaque pas de temps de calcul, une charge correspondant à l'altitude maximale journalière de la mer est imposée aux mailles aquifères du havre ayant une altitude topographique inférieure à ce niveau. Lorsque les niveaux de marée les plus élevés (de 6 à 7 mNGF) 96% du havre est considéré comme charge imposée alors qu'une altitude de mer inférieure à 3 mNGF implique 0% de charge imposée dans le havre.

Ces conditions aux limites impliquent des échanges d'eau latéraux dans l'aquifère dunaire dans les deux sens. L'eau entrant dans l'aquifère depuis ces limites a une concentration en Cl⁻ fixée à celle de la mer de 19000 mg/L (Millero *et al.*, 2008).

IV.3.3.3.5. Débits d'infiltration des STWW dans les bassins du SAT

Les débits de STWW journaliers imposés au modèle varient dans le temps selon les données acquises par l'opérateur (de 2010 à 2021) en soustrayant les prélèvements estivaux des besoins en eau du golf. Les débits journaliers sont imposés de manière homogène aux mailles de chaque bassin mis en eau selon le calendrier théorique d'alternance d'alimentation des bassins (Figure IV-9) comme identifié par le modèle conceptuel. Pour les périodes où les vannes sont ouvertes sans connaissance précise de la position des rejets (Tableau II-3) de décembre à février (avant janvier 2019), la répartition des débits de STWW fixée est de 16%, 34% et 49% pour le bassin n°1, 2, 3 respectivement selon les informations orales de l'opérateur. Sur la période après l'arrêt de l'alternance (janvier 2021 à juin 2021), la répartition des débits est fixée à 60%, 40%, 20% au bassin n°1, 2, 3 respectivement selon les observations sur le terrain. En dehors de ces périodes les mailles des bassins non alimentés sont soumises aux écoulements et transport de soluté sans contraintes d'injection de STWW.

Les concentrations en Cl^- des eaux STWW infiltrées dans les bassins sont variables dans le temps et la série temporelle imposée dans le modèle est reconstituée (Figure IV-9) à partir des chroniques de concentration de $\text{DBO}_5/0.61$ (IV.3.1.5, p.238).

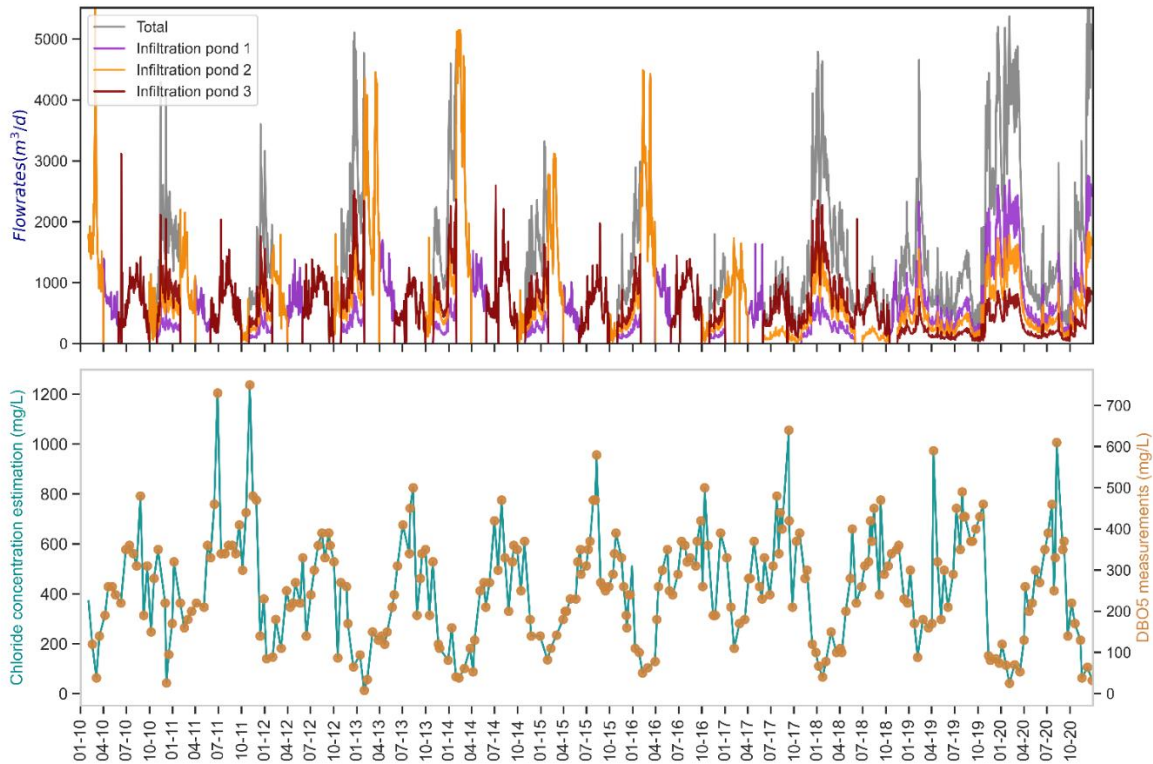


Figure IV-9 : Série temporelle des débits infiltrés de STWW dans les différents bassins d'infiltration sur la période de 2010 à 2021 et concentration en Cl^- dans les STWW reconstituées à partir des concentrations de DBO_5 mesurées.

IV.3.3.4. Conditions initiales

Les conditions initiales de charges hydrauliques et de concentrations en Cl^- des eaux de la nappe au 1^{er} mars 2017 ne pouvant être définies en toutes mailles du modèle, elles sont calculées avec un recul de sept ans tenant compte des conditions de marées, de débits des STWW et de recharge naturelle depuis 2010 par le modèle lui-même. On s'assure que le niveau de la nappe et la concentration en Cl^- simulés à l'issue de cette période d'équilibration du modèle sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés aux piézomètres.

IV.3.3.5. Calibration du modèle hydrodynamique

Le modèle est calibré pour la période du 01/03/2017-31/12/2021 par essai erreurs sur une gamme de valeurs de paramètres qui représentent de façon réaliste les caractéristiques aquifères comme identifiées par le modèle conceptuel. L'ajustement des paramètres hydrodynamiques et de transport est réalisé de façon à reproduire la dynamique des niveaux piézométriques observés, et autant que possible, celles des concentrations en Cl⁻ observées dans les piézomètres. Les ordres de grandeur des débits des cours d'eau sont tirés de la littérature en l'absence de mesures.

La racine carrée de l'écart quadratique moyen (*Root Mean Square Error*, RMSE) est utilisée comme critère de calibration notamment pour les niveaux piézométriques. Le RMSE est défini par :

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (23)$$

Avec y_i la valeur observée et \hat{y}_i la valeur prédite et n le nombre d'observations. Il a donc la même dimension, et la même unité, que la variable concernée.

Les paramètres hydrodynamiques ajustés sont la conductivité hydraulique (K) et le coefficient d'emménagement en nappe libre (S_L), attribués à deux principales zones qui correspondent aux affleurements des sables dunaires et des sables éoliens. Localement la perméabilité et l'épaisseur de colmatage de la rivière (K_R , *Épais*) sont ajustés.

Les paramètres de transport de soluté dans l'aquifère, la porosité efficace et la dispersivité agissent sur (1) les vitesses réelles de l'eau dans l'aquifère et (2) la dispersion du soluté. Comme la porosité efficace correspond au coefficient d'emménagement libre S_L , ces deux valeurs sont égales. La

valeur de dispersivité longitudinale α_L varie selon l'échelle d'investigation et reflète l'influence de la variabilité des hétérogénéités de l'aquifère. Pour des aquifères sableux, les valeurs de α_L comprises entre 10 et 100 m sont des valeurs acceptables à notre échelle d'étude (Gelhar *et al.*, 1992; Schulze-Makuch, 2005). La dispersivité verticale α_V plus faible que α_L (de Marsily, 1983), est fixée ici à $\alpha_L/10$.

IV.3.3.6. Analyse de sensibilité et limites du modèle

L'analyse de sensibilité du modèle a pour but d'identifier, sur la base du modèle calibré, les paramètres principaux affectant les résultats de simulations et la pertinence des hypothèses retenues. Les valeurs des paramètres hydrodynamiques, hydrodispersifs et certaines conditions aux limites (recharge naturelle, mer, échanges nappe-rivière) sont individuellement modifiées dans les gammes des valeurs identifiées par le modèle conceptuel afin d'évaluer leur impact sur les vitesses d'écoulement et les mélanges d'eau simulés.

Différents couples de paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs sont testés. Les analyses de sensibilités concernent (1) des valeurs conductivité hydraulique de l'aquifère testées dans les gammes possibles de sables grossiers de $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ à $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, (2) une valeur homogène de conductivité hydraulique testée sur l'ensemble de l'aquifère, (3) des valeurs de porosité et le coefficient d'emménagement libre testés sur les gammes de la bibliographie pour des sables grossiers de 0.2 à 0.35, (4) un paramètre de dispersivité longitudinale testé ici sur une gamme de 10m à 100m.

Pour la recharge naturelle directe de l'aquifère dunaire, les paramètres du modèle GARDENIA sont modifiés pour simuler l'effet d'une recharge moins importante d'environ 10%. Pour la recharge naturelle indirecte deux simulations sont testées : (1) les chroniques de débits calculés

par le modèle GARDENIA sont intégrées dans le modèle numérique. Les débits calculés par GARDENIA (1579 m³/j) sont similaires au débit moyen initialement fixé de 1500 m³/j mais varient avec des débits plus faibles en période estivale et plus forts en période de fortes précipitations, (2) une charge imposée correspondante aux valeurs minimales des niveaux observés au PZ1 (4.5 mNGF) est imposé en limite de l'aquifère dunaire.

Dans une simulation, seules les conditions aux limites de marées sur le trait de côte à l'Ouest du modèle sont conservées (selon les niveaux piézométriques reconstitués au AQ5 et les concentrations associées de 19000 mg/L) sans considérer un ennoisement du havre.

Au vu des incertitudes sur les caractéristiques du cours d'eau du Goulot (niveau d'eau et géométrie), les caractéristiques du Goulot sont modifiées selon deux conditions : (1) le niveau d'eau abaissé de 0.4 m par rapport à l'altitude topographique sur la partie aval du cours d'eau (situé entre les bassins d'infiltration et la mer) et (2) la profondeur du cours d'eau est augmentée de 0.5 à 1.5 m de profondeur.

IV.4. RESULTATS

IV.4.1. Paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs calibrés

La calibration des paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs est réalisée sur la période de 03/01/2017-31/12/2021 pour deux zones géologiques, celle des dunes récentes et celle des sables éoliens. Sur ces deux zones, les valeurs des coefficients d'emmagasinement libre sont respectivement de 20% et 10%, et les valeurs de conductivités hydrauliques sont respectivement de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Les paramètres de dispersivité et d'échanges nappe-rivière, sont maintenus uniformes sur le domaine modélisé en l'absence d'observations de terrain indiquant de possibles hétérogénéités (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs calibrés pour l'hydrosystème de l'aquifère dunaire côtier (deux zones correspondantes aux couches géologiques affleurantes de dunes récentes et sables éoliens).

Paramètres	Dunes récentes	Sable Eolien
Coefficient d'emmagasinement libre S_L	20%	10%
Porosité efficace n_c	20%	10%
Conductivité hydraulique K	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$
Perméabilité de fond de rivière K_r	$1 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$	
Épaisseur de colmatage du lit de la rivière \bar{E}_{pais}	0.2 m	
Dispersivité longitudinale α_L , et transversale α_T	10 m, 1 m	

Les comparaisons des charges hydrauliques moyennes observées et simulées s'alignent sur la droite 1:1 indiquant une calibration robuste des paramètres hydrodynamiques, néanmoins avec des nuances soulignées par les résultats des écarts quadratiques moyens (Figure IV-10). Par exemple, les RMSE les plus faibles sont calculés pour les piézomètres PTC6 et AQ4 avec 0.10 m, 0.12 m respectivement. Des RMSE plus élevés de 0.17 m, 0.18 m, 0.29 m et 0.24 m correspondent aux respectivement aux piézomètres situés proches des bassins d'infiltration AQ1-NP2, NP1 et AQ2-

FRE4 et à proximité de la côte avec AQ5. Enfin les valeurs de RMSE maximales sont calculées à 0.31 m et 0.35 m aux piézomètres PZ1 et AQ3-NP3.

Par ailleurs les charges hydrauliques modélisées reproduisent la dynamique observée dans les chroniques piézométriques des cycles annuels en périodes de hautes eaux et de basses eaux (Figure IV-11). Les cycles de marées de vives eaux à mortes eaux (14.8 jours de période) et leurs effets visibles sur les mesures piézométriques sont reproduits aux piézomètres AQ4, AQ3-NP3 et AQ5. Des différences sont identifiables ponctuellement sur les piézomètres proches des bassins d'infiltration (*p.ex.* août-octobre 2021 au NP1, PZ1) – probablement en lien avec le manque d'informations sur les bassins d'infiltration sollicités - ou continuellement comme au AQ3-NP3 où l'impact des cycles des marées de vives eaux à mortes eaux est surestimé par le modèle.

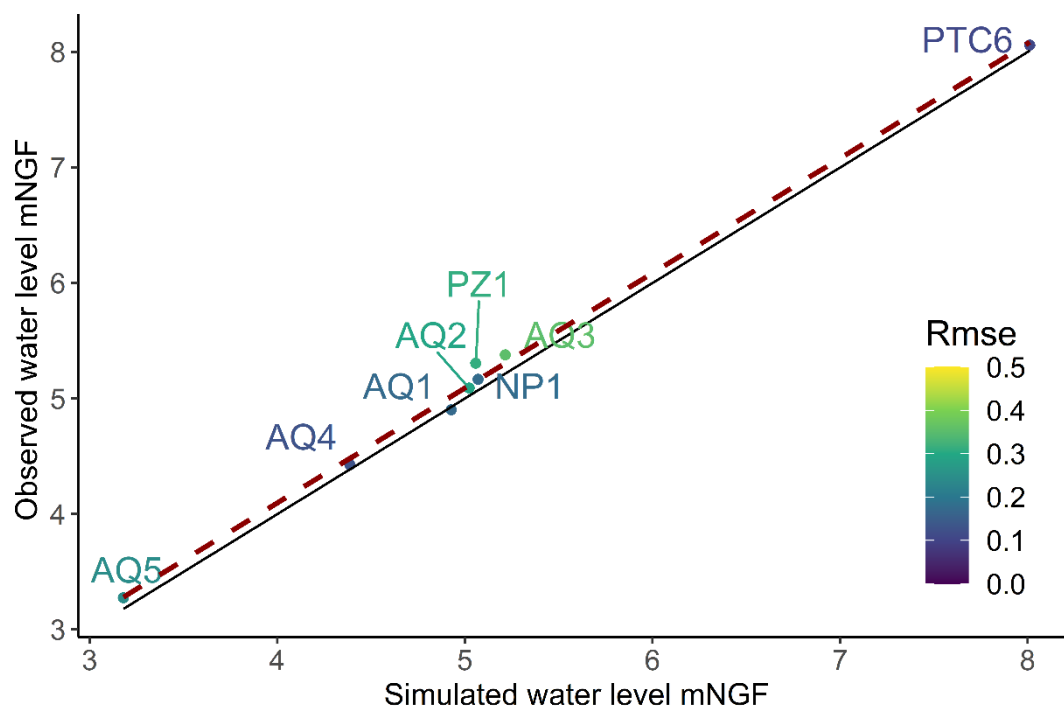


Figure IV-10 : Diagramme des moyennes des niveaux piézométriques observés et simulés et RMSE calculé associé pour les différents piézomètres

La qualité de la calibration peut être appréciée également à partir des concentrations en Cl^- . Sur la période de calibration, les concentrations simulées respectent les ordres de grandeurs des mesures (Figure IV-12).

Les variations de concentration sont globalement bien reproduites par le modèle avec cependant une forte surestimation des concentrations simulées à proximité du Havre (AQ3-NP3, différences en moyenne de 6700 mg/L), en lien avec la condition aux limites de mer dans le havre. En amont, à proximité de la bordure à l'est (PZ1) une légère surestimation des concentrations en Cl^- est observée (différences en moyenne de 66 mg/L), en lien avec la condition aux limites de recharge naturelle indirecte. Aux piézomètres proches des bassins d'infiltration, les différences entre les concentrations moyennes observées et simulées varient entre 12 mg/L (AQ1-NP2) et 146 mg/L (AQ2-FRE4) et ponctuellement les écarts peuvent atteindre 500 mg/L (surestimation ou sous-estimation).

Le débit de rivière calculé varie de 8600 m³/j à 25000 m³/j à l'exutoire du cours d'eau du Goulot. Le débit calculé est supérieur au débit attendu (500-5000 m³/j).

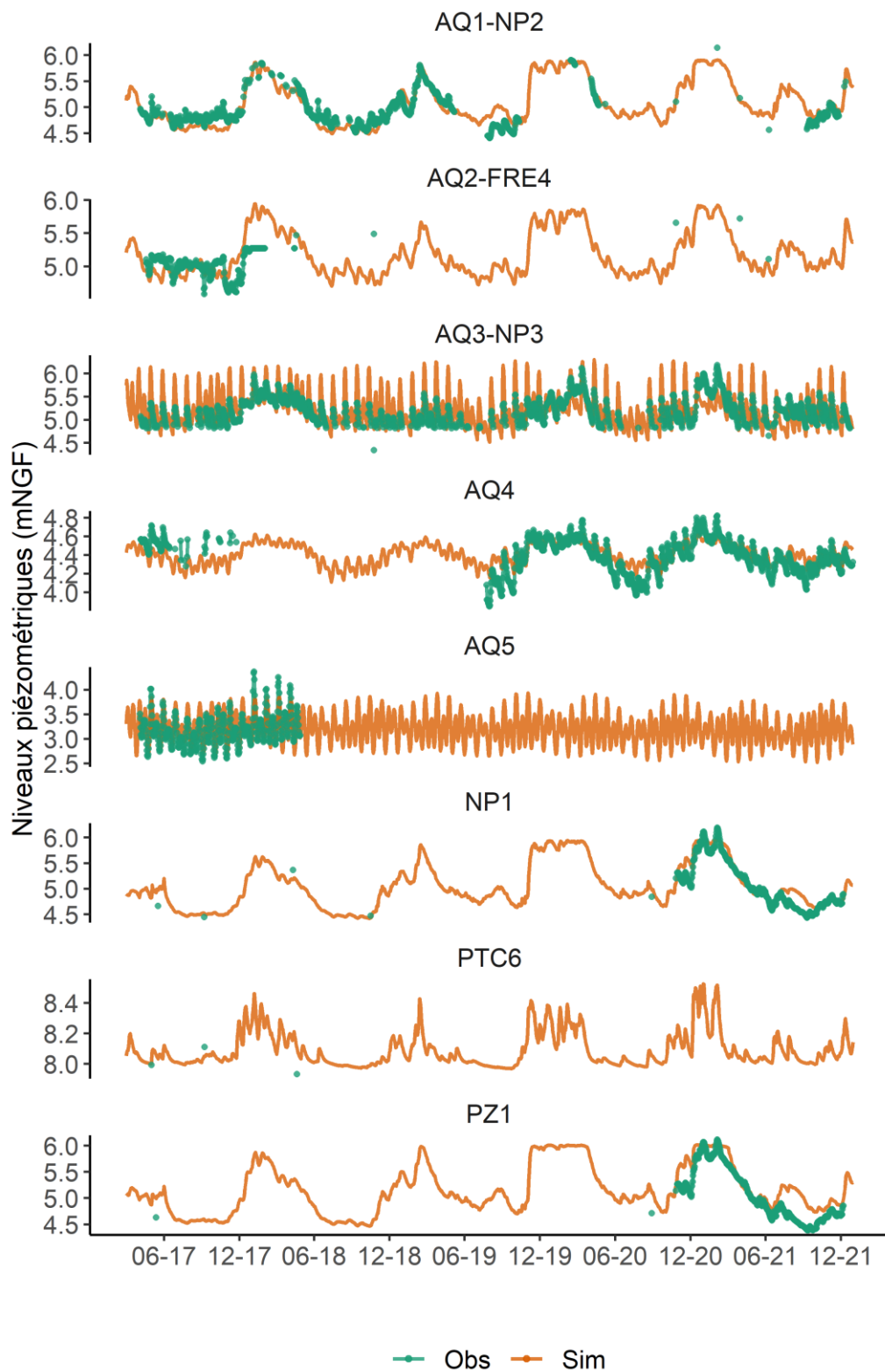


Figure IV-11: Chroniques des observations et simulations des niveau piézométriques sur la période de 2017 à 2021.

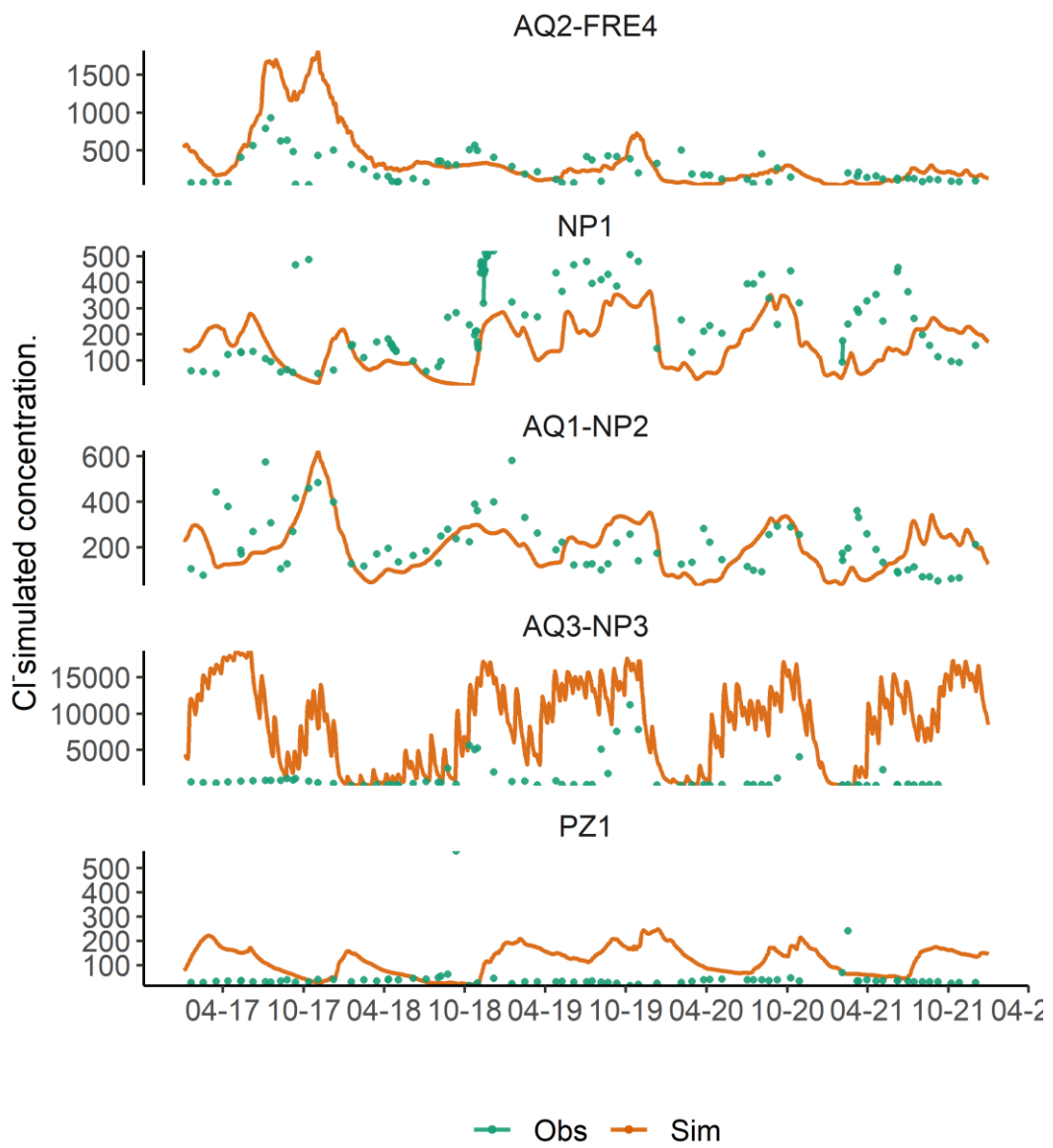


Figure IV-12 : Séries temporelles des concentrations en Cl⁻ observées et simulées sur la période de 2017 à 2021 dans les eaux souterraines aux piézomètres AQ2-FRE4, NP1, AQ1-NP2, AQ3-NP3 et PZ1.

IV.4.2. Bilans hydrodynamiques

Les bilans hydrodynamiques sur la période de 2017 et 2021 indiquent les échanges d'eau entre la zone d'influence du SAT et son environnement hydrodynamique. La zone pour le calcul de bilan, d'une surface de 0.6 km², est délimitée par les affleurements de socle et le trait de côte (Figure IV-13) en excluant le havre de Blainville au nord et la partie du bassin amont du Goulot au sud.

Les quantités d'eaux qui entrent dans l'aquifère dans la zone d'influence du SAT (Figure IV-13) sont en moyenne (de 2017 à 2021) de 42.0% des STWW (0.57 Mm³), à 29% des eaux apportés par le biais des échanges nappes rivières (0.39 Mm³), à 29% des eaux de recharge naturelle (14% de recharge directe équivalent à 0.20 Mm³ et 14% de recharge indirecte équivalent à 0.18 Mm³) et à 23% des zones extérieures de la zone d'étude, principalement du Havre de Blainville (0.3 Mm³). Les différentes entrées d'eau dans l'aquifère, via les cours d'eau, STWW, recharge naturelle, et du Havre de Blainville se traduisent par des mélanges d'eau de composition chimique variable.

Les sorties d'eau souterraine de la zone de bilan s'effectuent en moyenne à 54% via des limites à charges imposées comme la mer (0.9 Mm³) et à 45% par débordement vers les cours d'eau (0.7 Mm³).

La recharge naturelle et les débits de STWW sont les plus faibles dans l'année hydrologique « sèche » 2018-2019 avec 0.28 Mm³ et 0.37 Mm³, comparés à l'année hydrologique « humide » 2020-2021 avec 0.43 Mm³ et 0.71 Mm³ respectivement. Compte-tenu de la faible capacité de stockage de l'aquifère, ces années sèches et humides se répercutent de la même façon sur les débordements et les volumes sortant à l'exutoire vers la mer.

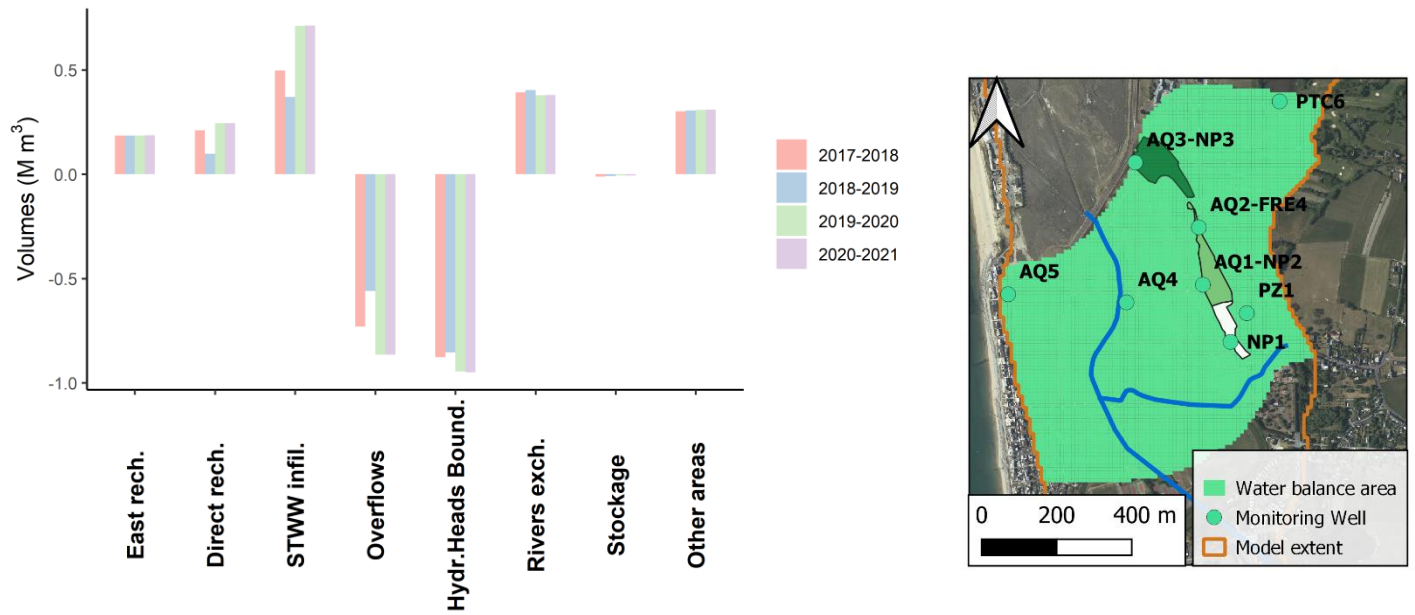


Figure IV-13 : Bilans hydrodynamiques par année hydrogéologique (*p.ex.* 2017-2018 : 1^{er} oct 2017- 1^{er} oct 2018) sur la recharge naturelle directe et indirecte, les eaux de STWW infiltrées, les débordements, les charges hydrauliques imposées en limite ouest du modèle (conditions limites de mer), les échanges nappes rivières, le stockage de l'aquifère, et les volumes provenant des autres zones (la zone des bilans est présentée à droite). Les valeurs négatives indiquent des sorties d'eau de l'aquifère et des valeurs positives des entrées d'eau dans l'aquifère.

IV.4.3. Cartes piézométriques calculées et principales lignes d'écoulement

Les cartes piézométriques simulées en mai 2019 et mai 2021 (Figure IV-14) représentent les périodes dites de hautes eaux après une recharge hivernale faible en 2018-2019 et importante en 2020-2021. Les charges hydrauliques au 1^{er} mai 2019 et 2021 varient entre un minimum de 2.96 mNGF à l'ouest du modèle et un maximum de 14.16 mNGF à l'est du modèle. Les principales directions d'écoulement sont orientées NE-SW des bassins d'infiltration vers la mer (direction Est/Ouest) traversant de façon oblique la partie aval du cours d'eau du Goulot et s'infléchissant vers la mer perpendiculairement au trait de côte

Les directions d'écoulement à 3 périodes différentes (décembre, mai, août) des années hydrologiques 2018-2019 et 2020-2021 (Figure IV-14) montrent peu de changements au cours d'une année hydrogéologique, hormis entre le bassin d'infiltration le plus au nord (bassin 3) et le cours d'eau du Goulot où les conditions de marées dans le havre jouent un rôle non négligeable (*p.ex.* mai 2020, Figure IV-14).

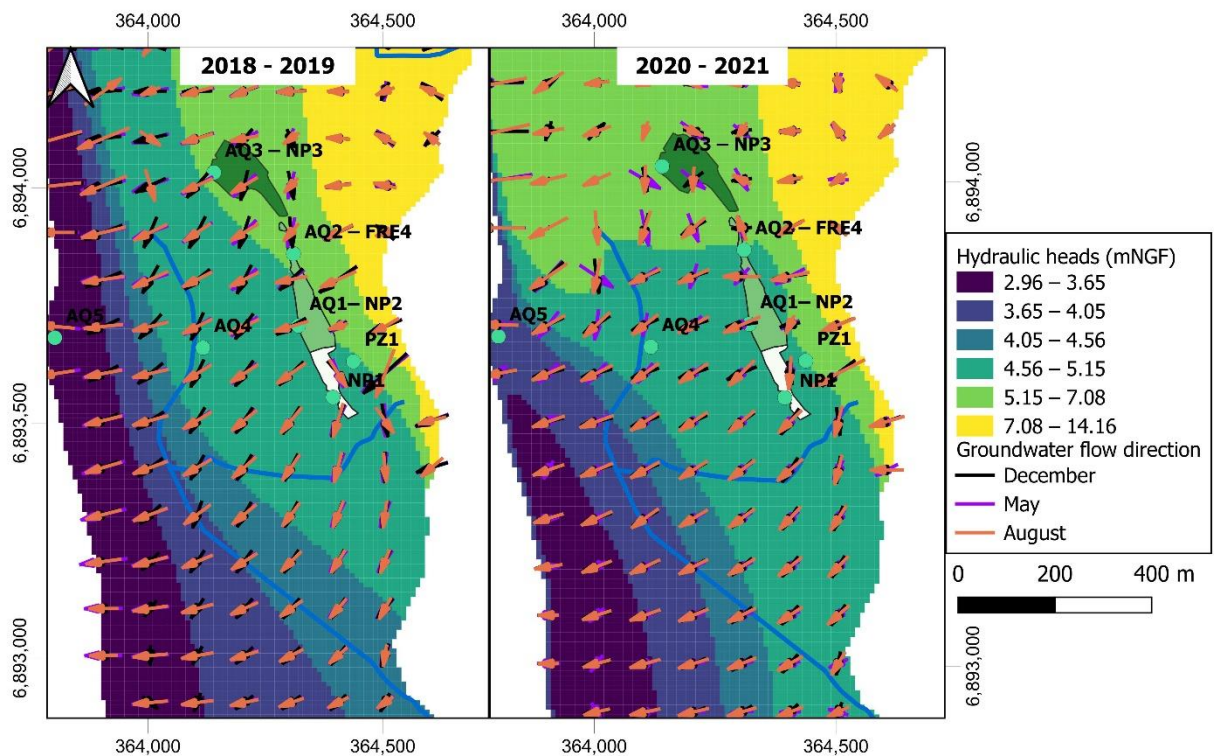


Figure IV-14 : Charge hydrauliques calculées le 1^{er} mai 2019 et le 1^{er} mai 2021. Les flèches représentent les directions d'écoulement des eaux souterraines selon 3 périodes : décembre (noire), mai (violet) et août (orange).

IV.4.4. Variations spatialisées des vitesses d'écoulement et des proportions de STWW

Les valeurs moyennes avec les coefficients de variation (CV) des vitesses d'écoulement et des proportions de STWW sont présentées spatialement pour deux situations hydrogéologiques extrêmes ; lors d'une année hydrogéologique à pluviométrie faible (2018-2019) et lors d'une année hydrogéologique à pluviométrie forte (2020-2021). Le calcul de moyennes et CV est réalisé à partir des vitesses réelles calculées sur deux pas de temps par mois (soit 24 pas de temps par année) par le modèle numérique.

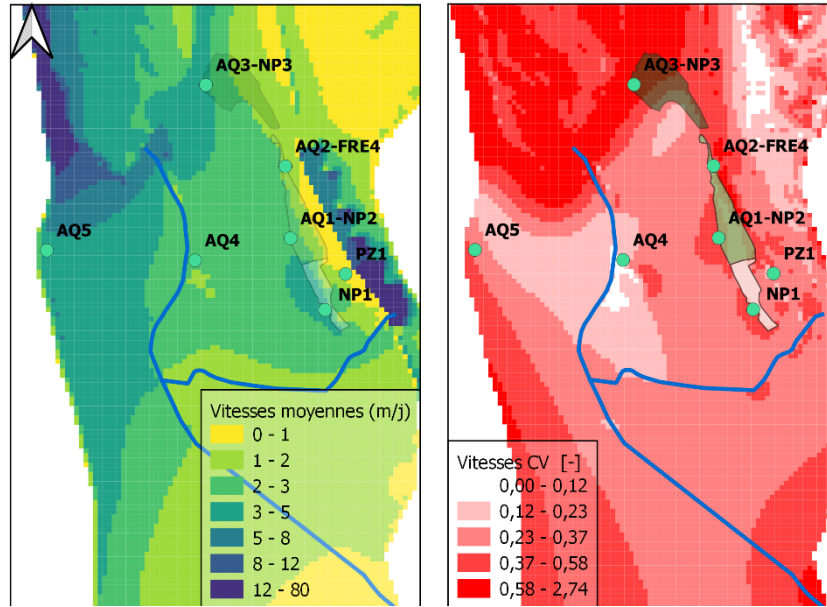
IV.4.4.1. Vitesses d'écoulement sur l'ensemble du modèle

Les vitesses moyennes sur les années hydrologiques 2018-2019 et 2020-2021 calculées par le modèle sont comprises entre 0 et 80 m/j sur l'ensemble du domaine modélisé (Figure IV-15). Les vitesses calculées les plus rapides se situent dans une zone située entre le havre et le trait de côte dans une zone située en amont des bassins d'infiltration à la limite est du modèle (10-80 m/j). Les vitesses dans la zone du havre sont biaisées par les limites de charges imposées dans le havre et sur le trait de côte. Quant à zone en amont des bassins d'infiltration, les vitesses sont biaisées par l'apport de recharge indirecte, dans une zone de sable éolien (de coefficient d'emmagasinement plus faible).

Dans les bassins d'infiltration, les vitesses moyennes sont de 2 à 3 m/j et peuvent atteindre des valeurs maximales de 3 à 5 m/j à proximité des bassins 1 et 2. Entre les bassins d'infiltration et la mer, les vitesses calculées moyennes sont comprises entre 2 et 5 m/j que ce soit pour une année hydrogéologique de forte ou faible recharge naturelle. Une différence de vitesse est calculée de part et d'autre du Goulot avec à l'ouest des vitesses plus fortes (3 à 5 m/j) qu'à l'est (2 à 3 m/j).

Les CV des vitesses moyennes calculées, présentés Figure IV-15, sont plus importants dans les bassins d'infiltration (27 à 58% de variation de la vitesse moyenne). Les CV sont plus faibles entre le cours d'eau du Goulot et la mer, atteignant de plus fortes variations de la vitesse moyenne de 12 à 23%. Dans le havre, de très importantes variations de vitesses moyennes sont également calculées (variations de 58 à 274%) où les résultats sont biaisés par les conditions aux limites de marées imposées dans la zone.

oct 2018 - oct 2019



oct 2020 - oct 2021

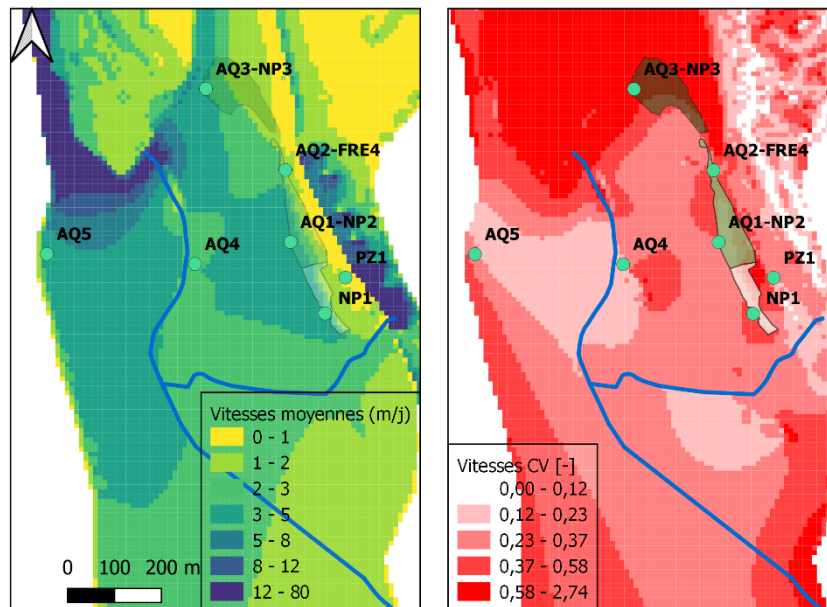


Figure IV-15: Vitesses moyennes et coefficients de variation CV calculés à partir du modèle numérique pour deux années hydrologiques entières : 2018-2019 et 2020-2021.

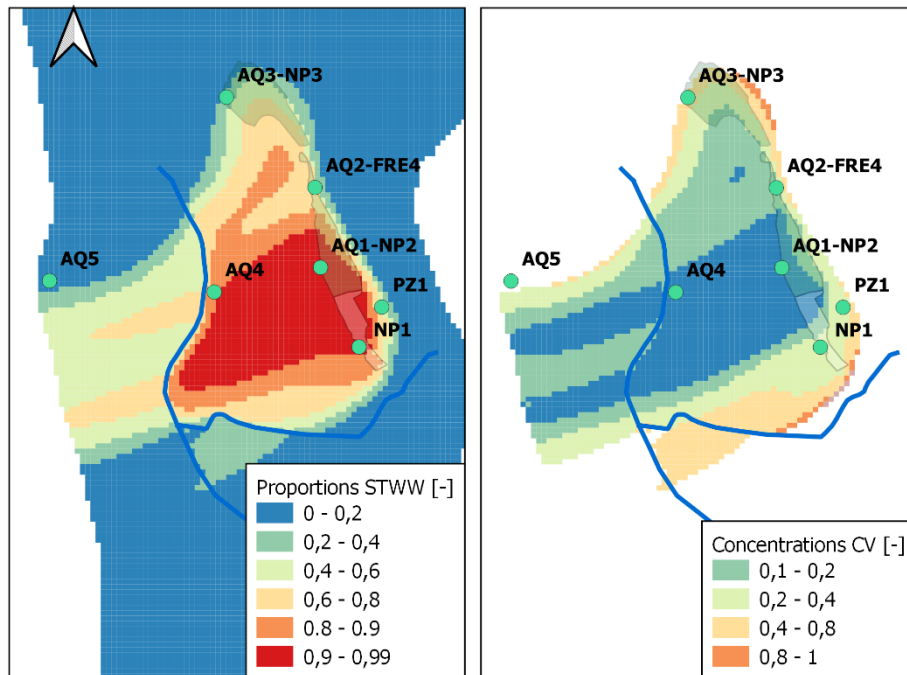
IV.4.4.2. Proportions de STWW sur l'ensemble du modèle

Les résultats de proportions moyennes de STWW dans les eaux souterraines sur les années hydrologiques 2018-2019 et 2020-2021 (Figure IV-16) sont compris entre 0% à 99% d'eau de STWW sur l'ensemble du domaine modélisé. Le panache de STWW s'étend des bassins d'infiltration jusqu'au trait de côte en passant sous le cours d'eau du Goulot. La proportion de STWW systématiquement très importante : de 90% à 99% entre les bassins d'infiltration n°1 et 2 et le cours d'eau du Goulot. Entre le Goulot et la côte, la proportion de STWW est diminuée, atteignant des valeurs autour de 40% à 80%. Le panache de STWW provenant du bassin d'infiltration n°3 s'étend en direction du Sud avec une proportion de 60% à 90%.

Les proportions de STWW sont légèrement modifiées au cours d'une année hydrologique, les CV atteignent des valeurs de 0 à 10% entre les bassins d'infiltration et le cours d'eau du Goulot (Figure IV-16). Dans la ligne d'écoulement du bassin d'infiltration n°3, des variations plus importantes (CV atteignant 20%) de STWW sont calculées par le modèle.

Les situations sèches ou humides des années hydrogéologiques 2018-2019 et 2020-2021 n'engendrent pas de différences significatives de proportions de STWW dans les eaux souterraines mis à part l'extension du panache (90-99% de STWW) légèrement plus grande d'une centaine de mètres environ vers le sud pour la période de forte recharge hivernale (Figure IV-16).

oct 2018 - oct 2019



oct 2020 - oct 2021

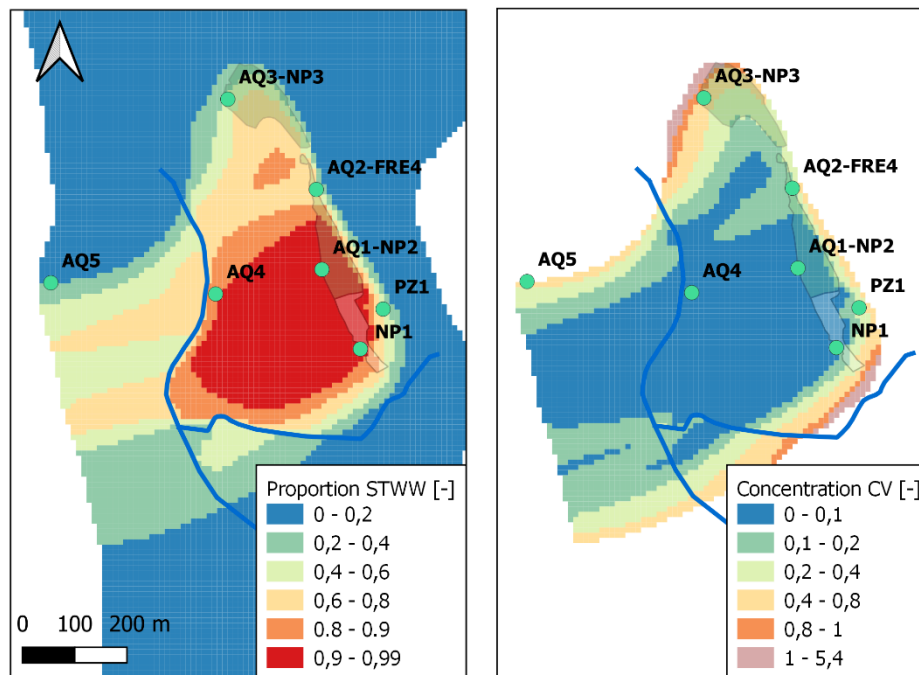


Figure IV-16: Concentrations de STWW (de 0 à 1) sur la zone d'influence du SAT et coefficient de variation (CV) calculé sur deux années hydrologiques entières : oct 2018 - oct 2019 et 2020 - oct 2021

IV.4.5. Variations selon les lignes d'écoulement des vitesses d'écoulement et des proportions de STWW

Les variations des vitesses d'écoulement et des proportions de STWW dans les eaux souterraines sont analysées sur quatre segments (numérotés n°1 de 265 m, n°2 de 325 m, n°3 de 250 m et n°4 de 190 m, Figure IV-17) définis par les lignes d'écoulement principales allant (1) des bassins d'infiltration au cours d'eau du Goulot, zone aux proportions de STWW les plus élevées (une ligne par bassin) et (2) du cours d'eau du Goulot à la côte, zone aux proportions de STWW moins importantes. Les variations sont calculées sur la période de 2017 à 2021 de façon bimensuelle pour chaque segment par les moyennes des valeurs simulées dans les mailles du segment.

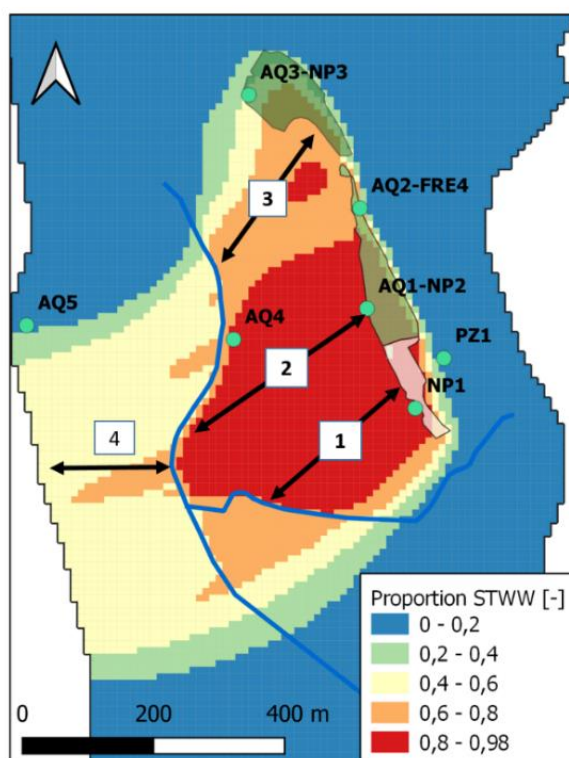


Figure IV-17 : Choix des principales directions d'écoulement des eaux souterraines pour le calcul des vitesses moyennes entre les bassins d'infiltration 1, 2 et 3 et entre le cours d'eau du Goulot et la mer. Les distances sont : 265 m pour la ligne d'écoulement n°1, 325 m pour la ligne n°2, 250 m pour la ligne n°3, 190 m pour la ligne n°4.

IV.4.5.1. Vitesses d'écoulement selon les lignes d'écoulement

Les vitesses moyennes d'écoulement calculées sur l'ensemble des mailles des segments n°1, n°2, n°3 et n°4 sont de 2.5 m/j, 2.7 m/j, 3.0 m/j et 3.7 m/j respectivement (Figure IV-18). Les vitesses les plus élevées sont calculées en période hivernale en février mars, avril (4.6 m/j, 4.7 m/j, 5.5 m/j et 6.7 m/j). Elles sont minimales lors des périodes estivales en aout, septembre et octobre (1.0 m/j, 1.3 m/j, 1.7 m/j et 0.9 m/j) indiquant la saisonnalité des variations. L'amplitude des variations de vitesse est exacerbée sur les lignes d'écoulement n°3 et n°4 à proximité de la limite du modèle que constitue la mer qui induit par ailleurs d'autres variations de plus faibles amplitudes, 0.50 m/j environ, provoqués par les cycles de marées journalières.

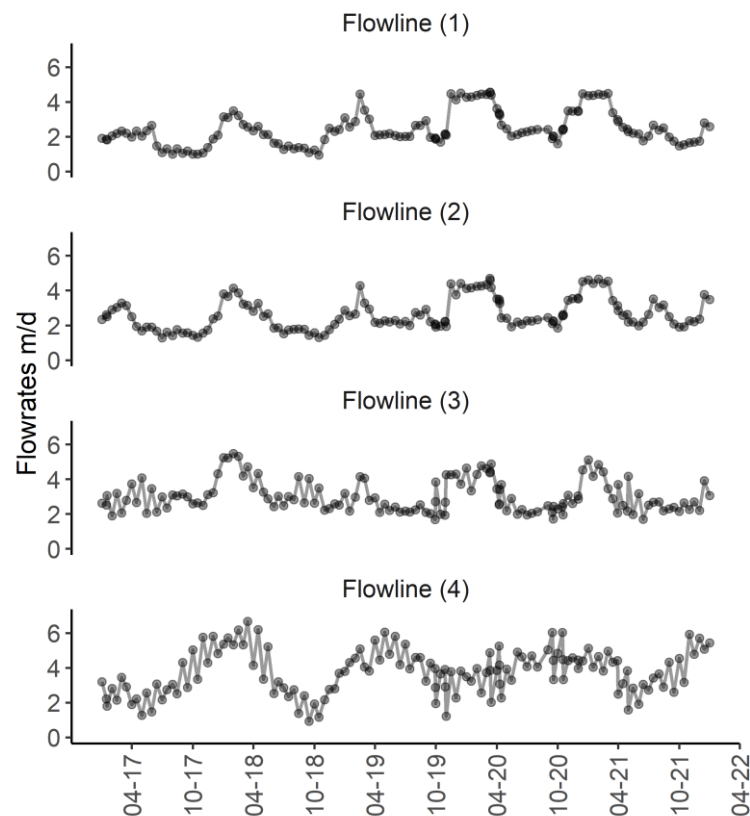


Figure IV-18 : Variations des vitesses moyennes d'écoulement calculés par le modèle selon les principales lignes d'écoulement identifiées au départ des différents bassins d'infiltration n°1, n°2, n°3 et entre le cours d'eau du Goulot et la mer.

Les temps de résidence calculés en bout de ligne à partir des résultats de vitesses d'écoulement et de la longueur des segments des lignes n°1, n°2, n°3, n°4 sont en moyenne de 107 j, 122 j, 82 j, 50 j respectivement (Figure IV-5). En période hivernale les temps de résidence sont plus courts avec des valeurs minimales de 28 j à 69 j dont les valeurs plus faibles restent celles sur les lignes n°3 et n°4 à proximité de la mer. Par contre en période estivale ils s'allongent avec des valeurs maximales de 148 j à 282 j toujours avec cette distinction de proximité des conditions aux limites de mer.

Tableau IV-5 : Statistiques descriptives des vitesses moyennes calculées selon les principales lignes d'écoulement et des temps de résidence associés (L est la longueur des segments de chaque ligne).

	Ligne n°1 L=265m	Ligne n°2 L=325m	Ligne n°3 L=250m	Ligne n°4 L=190m
Vitesses (m/j)				
Moyennes	2.48	2.67	3.03	3.77
Min	0.94	1.28	1.69	0.92
Max	4.55	4.69	5.48	6.67
Temps de résidence (jours)				
Moyennes	107	122	82	50
Min	58	69	46	28
Max	282	254	148	207

La fonction de d'intercorrélation (CCF) appliquée aux séries temporelles des vitesses moyennes d'écoulement à chaque ligne d'écoulement et des différents forçages naturels et anthropiques identifie leurs corrélations avec parfois un décalage temporel (k , équation (19)). Les coefficients de corrélation, ρ (Tableau IV-6), montrent que les vitesses sur les lignes d'écoulement n°1 et n°2 sont principalement corrélées avec les volumes de STWW infiltrés dans les bassins et avec la recharge naturelle ($\rho > 60$). Pour la ligne d'écoulement n°3, les variations des vitesses sont faiblement corrélées ($0.2 > \rho > 0.33$) avec les infiltrations de STWW, avec la recharge naturelle et avec les marées sur le trait de côte. Seule la ligne d'écoulement n°4 a des vitesses moyennes corrélées majoritairement avec les marées ($\rho = -0.82$).

Tableau IV-6 : Coefficient de corrélation ρ de la fonction CCF entre les séries temporelles de forçages naturels et anthropiques et des vitesses moyennes d'écoulement associés aux valeurs de décalages (k) des séries temporelles pour obtenir les coefficient de corrélations les plus élevés.

	Ligne n°1	Ligne n°2	Ligne n°3	Ligne n°4
Débit STWW	0.69	0.76	0.30	0.10
Recharge naturelle directe	0.63	0.68	0.25	0.13
Conditions aux limites du havre	0.14	0.13	0.20	-0.13
Conditions aux limites de marées au trait de côte	0.14	0.08	0.33 ($k = 1$ j)	-0.82

IV.4.5.2. Proportions d'eau de STWW selon les lignes d'écoulement

Les proportions moyennes de mélange de STWW dans l'aquifère calculées sur les lignes d'écoulement n°1 et n°2 sur la période de 2017 à 2021 sont en moyenne de 86% et 91% et varient parfois de façon importante lorsque l'alternance de rejet d'un bassin à l'autre est effective, avant janvier 2019 (Figure IV-19). Avant janvier 2019, les valeurs minimales et maximales des proportions calculées pour les lignes n°1 et n°2 sont respectivement de 45%-86% et 75%-93% alors que par la suite, après l'arrêt de l'alternance des rejets, les proportions moyennes de STWW sur les lignes n°1 et n°2 atteignent un plateau de 86% et 97% et ne sont que ponctuellement abaissées de 10%. Sur la ligne d'écoulement n°3, les proportions de STWW varient plus fortement avec une moyenne de 77% et des valeurs minimales et maximales plus élevées (24% atteints en mai 2017, 98%, atteints avant janvier 2019). Des fortes variations de proportions persistent (*p.ex.* 50% en novembre 2019) après cette date. Les proportions de STWW pour la ligne n°4 entre le goulot et la côte sont relativement stables avec une moyenne de 60% quels que soient les bassins d'infiltration sollicités.

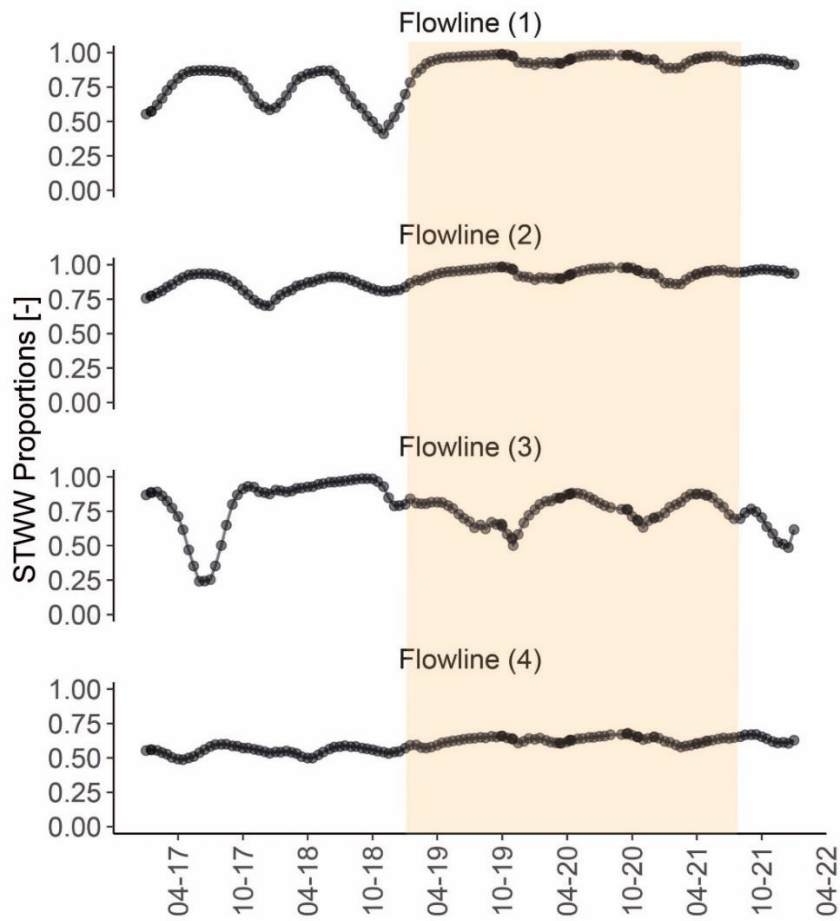


Figure IV-19 : Variations des proportions de STWW selon les principales lignes d'écoulement identifiées entre les bassins d'infiltration 1, 2, 3 et le cours d'eau du Goulot ou la mer. La zone orange représente la période où l'alternance des rejets de STWW dans les différents bassins d'infiltration n'est plus assurée.

IV.4.6.Sensibilité

L'analyse de sensibilité présente la comparaison des résultats de vitesse d'écoulement et de proportion de STWW entre le modèle calibré et différents tests de modifications de conditions limites ou de paramètres hydrodynamiques, hydrodispersifs.

L'analyse de sensibilité montre que les modifications de conditions limites du cours d'eau (baisse du niveau d'eau de 0.4 cm et profondeur du fond du cours d'eau augmentée de 1 m) et de recharge naturelle directe (10% de recharge directe) ne modifient pas significativement les vitesses

moyennes d'écoulement (de -2 à 5 %) et les proportions moyennes de STWW (de -1 à +5%) dans l'aquifère calculées sur les lignes d'écoulement n°1, n°2 et n°3 (Tableau IV-7). Seules les proportions de STWW sur la ligne d'écoulement n°4 entre le cours d'eau du Goulot et la mer sont abaissées de 18% par l'augmentation de la profondeur du cours d'eau du Goulot. Les simulations de modifications de conditions limites de la mer (le Havre non considéré) modifient les vitesses (diminution jusqu'à 20% principalement sur les segments n°3 et n°4) et modifient les proportions de STWW (augmentation de 17% sur le segment n°3 et baisse de 17% sur les segments n°1 et n°4). Pour les modifications de la recharge indirecte, la prise en compte des saisonnalités des apports modifie peu les vitesses aux segments n°1, 2, 3 et 4 (-2 à +8%) et les proportions de STWW sont faiblement modifiés aux segments n°1, 2, 3 (-4% à +8%) mais plus fortement au segment n°4 (-19%). La modification de la recharge indirecte en choisissant une charge imposée constante modifie plus fortement les vitesses (-10 à +29%) et les proportions de STWW (-30 à +12%).

Les modifications des paramètres hydrodynamiques modifient fortement les vitesses. La baisse générale de la conductivité hydraulique dans la partie de l'aquifère dunaire de $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ à $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ induit une baisse de 85% par rapport aux vitesses du modèle calibré. L'hypothèse d'une conductivité hydraulique considérée homogène sur l'ensemble du domaine à $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (initialement calibrée à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ pour les sables éoliens), induit une augmentation des vitesses principalement pour la ligne n°1 de 45% et pour la ligne n°2 de 26%. Peu de différences sont observées pour les lignes n°3 et n°4.

Le choix d'une porosité de 20% pour l'ensemble du domaine (initialement de 10% pour les sables éoliens), modifie très peu les vitesses et les proportions de STWW. Néanmoins, pour une porosité de 35%, les vitesses calculées subissent une baisse de 42% à 41% pour les quatre lignes d'écoulement. Le paramètre de dispersivité longitudinale, α_L , - porté à 100 m (calibré à 10 m) -

baisse la proportion des STWW dans l'aquifère de 18%, 16%, 35% et 2% selon les lignes d'écoulement respectives n°1, n°2, n°3 et n°4.

Tableau IV-7 : Vitesses moyennes d'écoulement et proportions moyennes de STWW dans l'aquifère de 2017 à 2021 pour le modèle de référence et d'autres modèles avec des paramètres différents selon les principales lignes d'écoulement allant des différents bassins d'infiltration 1, 2, 3 au cours d'eau du Goulot (Flowline 1, 2, 3) et du cours d'eau du Goulot au trait de côte (Flowline 4). Les différences par rapport aux résultats du modèle de référence sont indiquées en pourcentage via l'échelle de couleur (de +100% en bleu à -100% en rouge).

Model	Model modifications	Groundwater velocities (m/d)				STWW proportions (-)			
		Flowline 1	Flowline 2	Flowline 3	Flowline 4	Flowline 1	Flowline 2	Flowline 3	Flowline 4
Calibrated model	-	2.48 ± 0.97	2.67 ± 0.91	3.03 ± 0.93	3.77 ± 1.27	0.86 ± 0.14	0.91 ± 0.07	0.77 ± 0.15	0.6 ± 0.05
River 1	River water level lowered by 0.4 m	2.49 ± 0.98	2.71 ± 0.93	3.07 ± 0.90	3.67 ± 1.27	0.85 ± 0.15	0.91 ± 0.07	0.76 ± 0.16	0.63 ± 0.05
River 2	Riverbed lowered from 0.5 m to 1.5 m from topography	2.45 ± 0.97	2.58 ± 0.90	3 ± 0.95	3.95 ± 1.26	0.88 ± 0.12	0.91 ± 0.06	0.78 ± 0.15	0.49 ± 0.06
Natural recharge 1	-10% recharge	2.48 ± 0.98	2.67 ± 0.91	3.01 ± 0.91	3.75 ± 1.26	0.87 ± 0.14	0.91 ± 0.06	0.78 ± 0.15	0.61 ± 0.05
Sea	No harbour limit conditions	2.41 ± 1.00	2.48 ± 1.04	2.41 ± 1.01	3.2 ± 1.34	0.72 ± 0.26	0.89 ± 0.07	0.9 ± 0.04	0.5 ± 0.15
East recharge 1	From constant recharge value to seasonal variations of indirect recharge	2.52 ± 0.96	2.66 ± 0.89	3.06 ± 0.91	3.45 ± 1.32	0.93 ± 0.05	0.9 ± 0.07	0.74 ± 0.17	0.49 ± 0.12
East recharge 2	From constant recharge to calculated recharge with a fixed hydraulic head (4.5 mASL)	3.21 ± 0.97	2.98 ± 0.91	2.52 ± 0.93	3.37 ± 1.27	0.97 ± 0.14	0.88 ± 0.07	0.76 ± 0.15	0.42 ± 0.05
Hydraulic conductivity 1	From $K = 2 \cdot 10^{-3}$ to $2 \cdot 10^{-4}$ m.s ⁻¹ (recent dunes)	0.39 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.55 ± 0.02	0.63 ± 0.13	0.49 ± 0.14	0.54 ± 0.05	0.67 ± 0.06	0.03 ± 0.00
Hydraulic conductivity 2	Homogeneous K : from $5 \cdot 10^{-6}$ m.s ⁻¹ to $2 \cdot 10^{-3}$ (aeolian sands)	3.6 ± 1.35	3.37 ± 0.87	2.96 ± 0.75	3.56 ± 1.98	0.81 ± 0.17	0.72 ± 0.17	0.55 ± 0.2	0.45 ± 0.14
S _L , porosity 1	Homogeneous S _L , porosity: from 0.1 to 0.2 (aeolian sands)	2.48 ± 0.97	2.67 ± 0.90	3.04 ± 0.91	3.77 ± 1.27	0.86 ± 0.14	0.9 ± 0.07	0.76 ± 0.16	0.6 ± 0.05
S _L , porosity 2	Homogeneous S _L , porosity: from 0.2 (recent dunes) and 0.1 (aeolian sands) to 0.35	1.43 ± 0.54	1.54 ± 0.5	1.76 ± 0.5	2.22 ± 0.77	0.94 ± 0.08	0.91 ± 0.04	0.8 ± 0.15	0.55 ± 0.05
α _L 100m	From α _L =10 m to α _L =100 m	2.48 ± 0.97	2.67 ± 0.91	3.03 ± 0.93	3.77 ± 1.27	0.71 ± 0.12	0.76 ± 0.05	0.5 ± 0.15	0.48 ± 0.06
Differences (test/calibrated, %)		+100	+50	+25	0	-25	-50	-75	-100

IV.5. DISCUSSION

Le modèle numérique d'écoulement et de transport permet d'estimer, dans le temps et en tout point de l'aquifère du SAT de Agon-Coutainville des vitesses d'écoulement et la proportion de STWW dans les eaux souterraines mais surtout les trajectoires parcourues par les STWW infiltrées. Ces informations, non connues jusque-là sont des paramètres clefs pour interpréter la réactivité des TrOCs mesurés sur le terrain. Pour cela, le modèle développé se base sur des hypothèses de processus majeurs d'écoulement et de mélanges intégrant la dynamique de forçages naturels et anthropiques, et sur une calibration acceptable des paramètres au regard des connaissances disponibles. Une démarche itérative de nouvelles mesures sur le terrain et la poursuite de modélisation permettrait d'améliorer la compréhension de l'hydrosystème côtier de Agon-Coutainville.

Les limites identifiées du modèle sont liées à deux hypothèses de modélisation : (1) celle d'un aquifère homogène ne tenant compte d'une probable stratification ou diversité de faciès au sein du milieu poreux et (2) celle d'écoulements sans effets densitaires qui existent pourtant dans ces milieux côtiers (Bear *et al.*, 1999). Dans la zone de transition (interface entre eau douce-eau salée), la densité du fluide varie dans le temps et l'espace en fonction de la température et la concentration en sels. De ce fait, la modélisation des écoulements à densité variable est souvent effectuée pour représenter les mécanismes d'intrusions salées (Dibaj *et al.*, 2020; Simmons *et al.*, 2001). Ces travaux montrent, de possibles effets sont possibles sur les vitesses d'écoulements simulées comme par exemple (1) des baisses de vitesses d'écoulement de l'eau souterraine dans la zone de transition par l'augmentation de la concentration en salinité (2) une vitesse du panache de STWW augmentée par une stratification entre eau douce/eau salée qui limiterait l'épaisseur d'aquifère dans lequel s'effectue les écoulements d'eau douce. Concernant la proportion de STWW des effets sont également possible causés par la modification de la progression du panache de STWW, qui

s'étend sur une partie superficielle de l'aquifère, moins enclin à des dilutions avec les eaux de mer. Ces effets sont néanmoins supposés négligeables dans les zones où le biseau salé n'est pas observé, proche des bassins d'infiltration n°1 et 2. Dans les zones plus proches de la côte et du havre (bassin n°3), des investigations complémentaires notamment par des mesures de profil de conductivité électrique, ou des méthodes géophysiques (*p.ex.* des outils à induction électromagnétiques, Vandenbohede *et al.*, 2008) peuvent être utilisées pour caractériser le biseau salé et son étendue sur le site de Agon-Coutainville.

L'analyse de sensibilité montre que les résultats des vitesses d'écoulements et de proportions de STWW présentées sont sensibles aux paramètres de perméabilité, de porosité et aux choix de conceptualisation de la recharge indirecte. Des mesures in-situ supplémentaires (*p.ex.* essai de pompage) et de porosité (*p.ex.* essai de traçage) peut permettre de valider le choix de paramètres pour la calibration du modèle hydrodynamique. Des mesures complémentaires pour identifier l'apport d'eau de ruissellement à l'est de l'aquifère (*p.ex.* mesures de débits sur les cours d'eau en amont, utilisation de traceurs isotopiques de l'eau) sont également suggérés.

IV.5.1. Interaction entre SAT et dynamiques naturelle et anthropique environnantes

A l'échelle de l'aquifère, les STWW infiltrées dans les bassins n°1, 2, 3 s'écoulent vers la côte, son exutoire, intersectées perpendiculairement par le réseau hydrographique. Selon une échelle de temps interannuelle sur deux années distinctes de conditions de recharge (sur les années hydrologiques 2017-2018 et 2020-2021), les résultats montrent (1) le maintien d'un panache de STWW de forte proportion (60 à 99%) situé entre les bassins d'infiltration et le cours d'eau du Goulot et (2) des vitesses qui varient entre 2 et 5 m/j en moyenne annuelle entre les bassins d'infiltration et le cours d'eau.

Néanmoins, sur une échelle de temps intra annuelle les calculs montrent que le SAT est soumis à de fortes modifications saisonnières de vitesses et de dilutions des STWW. Ponctuellement, les vitesses moyennes (selon les lignes d'écoulement principales) varient entre 0.9 et 5.5 m/j des bassins d'infiltration à la côte (temps de résidence équivalent de 74 j et 489 j) et des épisodes de dilution du panache peuvent survenir selon l'influence dynamique des forçages naturels et opérationnels. Des dynamiques particulières sont observées selon la contribution spatiale des différents forçages : des bassins d'infiltration n°1 et n°2 (plus éloignés du havre) au cours d'eau, du bassin d'infiltration n°3 à la côte, puis du cours d'eau à la côte.

IV.5.1.1. Des bassins d'infiltration n°1 et 2 au cours d'eau

Des bassins d'infiltration n°1 et 2 au cours d'eau du Goulot, les vitesses d'écoulement sont modifiées par une dynamique saisonnière intra-annuelle importante. L'augmentation générale des niveaux piézométriques liée aux volumes d'eau apportés par la recharge naturelle hivernale et accentuée par les forts volumes infiltrés de STWW (corrélés aux précipitations) double les vitesses d'écoulement en période hivernale par rapport à la période estivale (4.7 m/j en hiver jusqu'à 2.6 m/j en été). Dans cette zone aux fortes proportions de STWW en moyenne (> 90 %), les temps de résidence de STWW infiltrées varient de 58 jours en période hivernale à 282 jours en période estivale sans que la recharge naturelle n'influe sur la dilution tant que l'alimentation des bassins est effectuée en continu (absence d'alternance). Lorsque les bassins sont alimentés alternativement, la recharge naturelle amène en période hivernale une dilution significative du panache de STWW jusqu'à 50% au bassin n°1 et 25% au bassin n°2. Même si l'hypothèse d'une corrélation entre les mesures de DBO5 et les concentrations en Cl⁻ pour reconstituer les variations saisonnières de concentrations en Cl⁻ dans les STWW se base sur uniquement 9 mesures, on peut accorder une forte confiance aux vitesses et aux proportions de STWW calculées selon ces

directions d'écoulement compte-tenu de la qualité de la calibration obtenue aux points d'observations à proximité des bassins d'infiltration, à la fois pour les charges hydrauliques et la concentration en Cl⁻.

IV.5.1.2. Du bassin d'infiltration n°3 vers la mer

Entre le bassin d'infiltration n°3 et la mer longeant le havre de Blainville, les proportions de STWW dans les eaux souterraines sont du même ordre de grandeur en moyenne (77%) que celles des bassins d'infiltration n°1 et 2 avec des vitesses d'écoulement plus fortes et plus variables. Les variations de temps de résidence entre 46 à 148 j entre le bassin n°3 et le cours d'eau sont causées par l'ensemble des facteurs : la mer, les STWW et le climat. Les cyclicités de vitesses d'écoulement sont à la fois saisonnières (1.7 m/j minimum en été à 5 m/j maximum en hiver) et également mensuelles (de moindre amplitude) liées aux cycles de marées de mortes eaux et vives eaux. Des épisodes ponctuels de dilution des panaches de STWW peuvent atteindre 24%. Ces évènements ponctuels notamment en période d'équinoxes d'automne, sont le résultat de la combinaison (1) des facteurs liés à une dynamique marine intense, notamment par des épisodes de forts coefficients, (2) de volumes plus faibles d'alimentation au bassin n°3 par les conditions opérationnelles (faible alimentation en STWW) et (3) des niveaux piézométriques de la nappe plus élevés en période de recharge hivernale. Ces variations importantes à la fois sur la charge hydraulique (et vitesses écoulements) et sur les proportions de STWW, montrent que cette zone est fortement influencée par la mer.

La calibration piézométrique est bien représentée par le modèle sur la base des hypothèses retenues même si elle pourrait être améliorée. Il est certain que la dynamique d'envahissement du havre est un processus majeur non négligeable qui a un effet significatif sur le SAT en période d'équinoxe. Il réside des incertitudes liées à certains processus d'écoulement non pris en compte (1) au sein

des méandres du havre en surface et leurs interactions avec les eaux souterraines sous-jacentes (2) effets liés aux météorologiques sur les niveaux de la mer (3) effets liés aux variations de la densité de l'eau dans la zone de transition.

IV.5.1.3. Du cours d'eau vers la mer

Entre le cours d'eau du Goulot et la mer, une augmentation de vitesses moyennes d'écoulement est calculée par rapport à la vitesse entre les bassins et le cours d'eau. L'augmentation des vitesses est causée par la contribution du cours d'eau et des échanges avec la nappe identifiée par le bilan hydrodynamique (0.39 Mm³/an d'eau échangée du cours d'eau vers la nappe en moyenne). Entre le cours d'eau et la mer, le temps de résidence de l'eau souterraine varie de 28 à 207 jours, très sensible aux dynamiques saisonnières, et dans une moindre mesure à la dynamique de mer (vives eaux mortes eaux) ; ce qui porte à un temps de résidence entre 74 j à 489 j entre les bassins d'infiltration et la côte. Le cours d'eau lisse les proportions de STWW calculées, en moyenne plus faibles (60%), causé par l'apport du cours d'eau. Des incertitudes résident sur le calcul de la dilution et des vitesses d'écoulement du fait d'une estimation peu robuste des échanges nappes-rivières et notamment par la caractérisation partielle du cours d'eau. Même si l'analyse de sensibilité (géométrie du cours d'eau) confirme que le cours d'eau induit toujours une augmentation de vitesse et une forte dilution sur cette zone, il n'est pas exclu que les écoulements puissent être ponctuellement inversés en considérant une description plus fine de la dynamique du cours d'eau contraignant alors les volumes échangés avec les eaux souterraines. Des investigations complémentaires des débits, hauteurs d'eau, géométrie du lit pourraient être envisagées pour vérifier cette dynamique d'échange, et finalement, le rôle du cours d'eau sur la dynamique du SAT comme nouvel élément de forçage.

IV.5.2. Effets des variations du SAT sur le devenir des TrOCs à l'échelle de l'hydrosystème

Les mécanismes d'atténuation les plus importants pour les TrOCs dans les systèmes SAT sont la dégradation et la sorption (Amy and Drewes, 2007; Maeng *et al.*, 2011; Sharma and Kennedy, 2017). La sorption implique des interactions physiques qui fixent ou ralentissent les composés dans les matériaux de la matrice du sol (minéraux, matière organique du sol, matière organique dissoute...), qui influence la mobilité des TrOCs dans le sol et l'aquifère.

La dégradation des TrOCs implique les micro-organismes (tels que des bactéries et/ou des champignons) qui les assimilent, via des enzymes pour le maintien de la biomasse. D'une manière générale, dans des conditions physico-chimiques favorables à la dégradation, les TrOCs sont plus dégradés lorsque le temps de résidence est plus élevé. Néanmoins, quelques composés persistants ne sont pas dégradés même pour de longs temps de résidence (Amy and Drewes, 2007; Drewes *et al.*, 2003). La dégradation de composés persistants peut être nulle, mais dans certaines conditions leur dégradation peut être améliorée. Par exemple, la dégradation de la carbamazépine, identifié comme persistant, peut être favorisée dans des conditions particulières (conditions redox, disponibilité en matière organique, Regnery *et al.*, 2015). Pour des composés peu réfractaires, biodégradables (*p.ex.* temps de demi-vie de 1-10 jours), il y a peu de chance de retrouver ces composés à l'exutoire du fait des forts temps de résidence de l'eau dans le SAT. Pour des composés assez réfractaires (*p.ex.* 50 jours), le temps de résidence de 74 et 489 jours entre les bassins d'infiltration et la côte favoriserait une baisse de leur concentration de plus de 50% et amplifiée (de 40% environ) dans les parties aval de la nappe par la dilution apportée par les eaux du cours d'eau du Goulot (sous-entendu que les eaux du cours d'eau ne contiennent pas de TrOCs) et/ou par les eaux en provenance de la mer (intrusion saline et envahissement du havre). Pour des produits de transformations, ce temps de séjour, associé à des conditions permettant la dégradation

des molécules mères, entrainerait alors à l'inverse une augmentation de leur concentration (Muntau *et al.*, 2017).

Une quantification de la réactivité des TrOCs dans le SAT d'Agon-Coutainville a déjà été effectuée sur le site par Guillemoto *et al.* (2022), à l'échelle d'un bassin d'infiltration sur une période de 35 jours et par Crampon *et al.* (2021) à l'échelle du laboratoire. Dans nos travaux, les résultats de modélisation montrent que cette réactivité peut être modifiée dans le temps et dans l'espace.

IV.5.2.1. Dynamique de la réactivité des TrOCs entre les bassins n°1 et 2 et la côte

Entre les bassins d'infiltration n°1 et 2 et le cours d'eau du Goulot une variabilité de la réactivité du SAT est attendue par l'alternance des bassins d'infiltration et les variations saisonnières, et leurs effets sur des facteurs clefs qui influencent la dégradation des TrOCs (Regnery *et al.*, 2017).

L'activité microbienne dans les environnements SAT recevant des eaux usées traitées est très liée à la disponibilité en matière organique biodégradable dissoute (BDOC) utilisée comme co-substrat aux transformations métaboliques des TrOCs (Alidina *et al.*, 2014; Hoppe-Jones *et al.*, 2012; Rauch-Williams *et al.*, 2009). Hoppe-Jones *et al.* (2012) et Rauch-Williams *et al.* (2009) montrent également qu'une adaptation microbienne à des conditions faibles en BDOC peut augmenter fortement la biodégradation de TrOCs. L'alternance d'alimentation des bassins d'infiltration et la dilution des eaux souterraines peut stimuler la diversité microbienne de par une baisse de BDOC disponible, et donc possiblement la transformation des TrOCs.

L'état redox des eaux souterraines est également un paramètre clef qui contrôle la dégradation des TrOCs (Regnery *et al.*, 2017). La dégradation de nombreuses molécules est sensible à l'état redox du système (Burke *et al.*, 2014; Greskowiak *et al.*, 2017). Souvent, des zones de conditions redox

différentes (zones oxiques-penoxiques-suboxiques-anoxiques, Burke *et al.*, 2014; Henzler *et al.*, 2016) s'établissent dans les systèmes SAT, du fait de l'apport important en matière organique en surface des bassins d'infiltration et de l'équilibre avec l'atmosphère, ce qui induit une disponibilité en oxygène plus faible le long des écoulements. L'arrêt de l'alternance d'infiltration entre les bassins modifierait les zones redox installées long des écoulements dans le système, et donc possiblement la dégradation de composés sensibles aux conditions redox.

Les variations saisonnières modifient fortement la dynamique du SAT. D'un point de vue réactif, les variations saisonnières de température peuvent influencer fortement la dégradation des TrOCs par la baisse de l'activité microbienne et la dynamique du développement des différentes zones redox dans le sol et l'aquifère (Greskowiak *et al.*, 2006; Henzler *et al.*, 2016). En période hivernale, l'activité microbienne peut être diminuée par les baisses de températures (Greskowiak *et al.*, 2006). Sur cette même période, les temps de résidences calculés sont plus courts ce qui contribue à une diminution de l'efficacité réactive globale du SAT. Néanmoins, les concentrations en TrOCs dans les STWW sont plus faibles en hiver (dilution apportée par les eaux parasites claires) ce qui diminue l'impact de la moindre réactivité du système. L'augmentation de température en période estivale, couplé à un plus fort apport en matière organique biodégradable dans les STWW crée des conditions plus favorables à la dégradation des TrOCs (Massmann *et al.*, 2006). Ces conditions, associées à l'augmentation du temps de résidence en été, augmenteraient l'efficacité globale du SAT sur cette période compensant ainsi la concentration en TrOCs plus élevée dans les STWW.

Une variation de la capacité de l'aquifère est également envisagée. En effet, la sorption de nombreux TrOCs est liée entre autre à la proportion de matière organique (Chefetz *et al.*, 2008), à l'hydrophobicité des molécules (Chefetz *et al.*, 2008; Schaffer *et al.*, 2015) et aux caractéristiques de la matière organiques (Amy and Drewes, 2007; Huang *et al.*, 2003; Laws *et al.*, 2011; Maoz

and Chefetz, 2010). L'ensemble des variations qui concernent la matière organique; variation de matière organique dissoute, proportion de matière organique peut donc modifier la mobilité des TrOCs dans l'aquifère.

IV.5.2.2. Impact de l'environnement marin sur la réactivité des TrOCs

Proche du havre (bassin n°3) et de la mer, le panache de STWW infiltrées est soumis aux intrusions d'eaux marines qui pourraient influencer la réactivité des TrOCs. Il y a peu d'information de dégradation des TrOCs dans les environnements marins ou estuaires. Benotti and Brownawell, 2009, par exemple montrent que les vitesses de dégradation dans les eaux de surface marines sont plus faibles que dans les eaux douces. Néanmoins, dans les eaux souterraines, peu d'études ont pu vérifier l'impact du milieu côtier sur la réactivité des TrOCs. Quand l'eau de mer progresse dans un aquifère côtier, la modification du gradient chimique peut fortement modifier l'activité microbienne et donc la dégradation des TrOCs, ainsi que la mobilité des TrOCs.

IV.5.2.3. Variabilités spatiales de la réactivité

Lors du parcours de l'eau, les molécules vont rencontrer des zones plus propices à la dégradation notamment lors du passage dans le sol et l'aquifère, qui évoluent également selon la température, l'activité microbiologique et l'apport en matière organique. Sur le site d'étude de Agon-Coutainville ou tout autre site SAT une plus forte réactivité des TrOCs est attendue à proximité des bassins (Stuyfzand, 2011) même si la transformation de molécules plus réfractaires peut continuer après des temps de trajet plus élevés, (Hoppe-Jones *et al.*, 2012). Les estimations de la dégradation sur site ne sont pas facilement extrapolables à un bassin versant entier ou transposables à un autre site. A l'échelle d'un SAT, il faudrait prendre en compte la spatialisation et la dynamique de réactivité des TrOCs en rétroaction perpétuelle avec celle des écoulements pour pouvoir espérer

prédire plus finement la dégradation des TrOCs dans de tels systèmes. Les formalismes empiriques établis dans la littérature actuelle sur leur dégradation et leur sorption permettent d'apporter une première caractérisation de la réactivité mais ne sont pas forcément adaptés à cette échelle d'étude (Henzler *et al.*, 2014; Sanz-Prat *et al.*, 2020).

Spatialement, la mobilité des TrOCs est également influencée par la teneur en matière organique, plus élevée au début de l'infiltration d'où la sorption plus forte sur les premiers horizons du sol (Chefetz *et al.*, 2008). Le long des écoulements, dans les zones plus faibles en matière organique, la mobilité des TrOCs peut être augmentée, sauf si la présence de minéraux (*p.ex.* oxy-hydroxides, argiles) dans l'aquifère permet de diminuer la mobilité de TrOCs chargés (Schaffer and Licha, 2015).

IV.6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE

Le modèle numérique développé répond aux besoins de quantifications des vitesses d'écoulement et de taux de STWW des bassins d'infiltration jusqu'à l'exutoire naturel de l'aquifère à l'échelle du site SAT côtier de Agon-Coutainville, des informations qui jusqu'ici n'étaient disponibles que ponctuellement et localement (Guillemoto *et al.*, 2022). Les vitesses d'écoulement et les proportions de STWW dans l'aquifère sont quantifiées dans le temps, en tout point de l'aquifère.

Les résultats montrent une forte dynamique dans le fonctionnement du SAT, notamment de fortes variations de temps de résidence des STWW entre les bassins d'infiltration jusqu'aux exutoires naturels de la nappe (de 70 et 500 jours), principalement liées aux conditions de rejet de STWW et aux conditions météorologiques. Les taux de dilution des STWW varient selon le fonctionnement opérationnel (alimentation des bassins d'infiltration) et en fonction de la proximité de la côte (dilution par le biseau salé) de la zone proche du havre, et du cours d'eau du Goulot

(dilution par l'eau de rivière). La forte dynamique du SAT modifie la réactivité des TrOCs lors du passage dans le SAT et met en perspectives les quantifications de réactivité des TrOCs obtenues par une étude à échelle locale basée sur les coefficients de dégradation du premier ordre (μ) et coefficients de retard (R) sur le site de Agon-Coutainville, qui peuvent évoluer à l'échelle de l'hydrosystème et l'échelle annuelle.

La saisonnalité des variations de concentrations de STWW, des temps de résidences, températures, modifient la réactivité potentielle du SAT en fonction du temps. Les conditions de réactivité du SAT en hiver sont moins propices à la dégradation des TrOCs : temps de résidences plus courts, baisse de température. Néanmoins les concentrations en TrOCs dans les STWW plus faibles en hiver, compensent cette réactivité réduite et permettraient d'atteindre malgré tout de faibles concentrations à l'exutoire naturel de la nappe. En été, le SAT peut répondre aux concentrations plus importantes en TrOCs dans les STWW, la réactivité du SAT est supposée plus importante avec des temps de résidences plus long, permettant d'atteindre des concentrations plus faibles en TrOCs à l'exutoire de la nappe.

Spatialement, des dynamiques différentes identifiées permettent d'anticiper les modifications de réactivité dans le SAT. Dans la zone aux enjeux plus importants (panache de STWW dans les eaux souterraines), des modifications des conditions redox, de disponibilité en matière organique peuvent améliorer le pouvoir épurateur du SAT vis-à-vis des TrOCs. Proche du havre, les variations des conditions réactives sont encore très incertaines de par les incertitudes liées à la modélisation des écoulements et du transport (effets densitaires, position du biseau salé) et par les effets d'intrusions d'eau saline qui peuvent avoir des effets importants sur l'efficacité du SAT.

Des mesures supplémentaires de TrOCs, avec un appui du modèle, peuvent permettre d'interpréter la réactivité effective du SAT, selon des conditions variables d'écoulement et des facteurs

dynamiques qui influencent la réactivité (conditions redox, disponibilité en matière organique, température...) et ainsi approfondir les connaissances vis-à-vis des conditions clef qui influencent la dégradation des TrOCs à l'échelle d'un site SAT opérationnel.

Finalement, l'outil numérique développé peut permettre d'optimiser les positions des rejets de STWW dans les différents bassins, afin d'allonger le temps de résidence proche des bassins et ainsi tenter d'optimiser la dégradation naturelle des molécules suivant les conditions de marées, de rejets, météorologiques sur le site de Agon-Coutainville. Des scénarios de rejets sur les différents bassins peuvent être envisagés afin d'obtenir des conditions optimales (temps de résidence, dilution) pour que le SAT puisse répondre aux enjeux de concentrations de TrOCs aux exutoires naturels de la nappe.

Chapitre V. Conclusions générales et perspectives

V.1. RAPPEL DE LA PROBLEMATIQUE

V.1.1. Intérêt

Dans le futur, pour répondre aux enjeux climatiques, les techniques de recharge maîtrisée des aquifères (*Managed Aquifer Recharge*, MAR) seront de plus en plus employées pour répondre à des problématiques locales de gestion de l'eau. L'utilisation des eaux usées traitées dans les systèmes MAR est très peu développée en Europe et en France. Parmi les limites de leur utilisation, la réglementation et les guides méthodologiques ou techniques sont souvent inexistantes engendrant des difficultés dans la mise en œuvre de ces systèmes en minimisant les risques sur milieux aquatiques (qualitatifs et quantitatifs) particulièrement exploités pour l'alimentation en eau potable. En France, les conclusions de concertations nationales, Assises de l'eau (2020), le Varenne Agricole (2022) ainsi que les récentes réglementations (Décret du 10 mars 2022, 2022) vont dans le sens d'une réutilisation des eaux usées traitées comme un des leviers pour la gestion des crises de sécheresse. Par rapport à d'autres ressources en eau dites conventionnelles (eaux de surfaces, rivières, lacs), les eaux usées traitées présentent certains avantages notamment au plan quantitatif car celles-ci sont des eaux disponibles aux volumes non négligeables et produites en continu sur l'année. Néanmoins, la préservation de la qualité des eaux souterraines lors de l'introduction de ces eaux dans un système MAR doit être assurée, notamment par la compréhension des processus conditionnant la qualité des eaux souterraines et des agents pathogènes (chimiques et biologiques) potentiellement présents dans les effluents de stations de traitement conventionnelles (eaux usées traitées secondaires – *Secondary Treated WasteWater*, STWW). L'enjeu est particulièrement fort pour les molécules organiques traces (*Trace Organic*

Compounds, TrOCs) présents dans les eaux usées traitées pour lesquels, malgré l'intérêt croissant que leur apporte la recherche ces dernières années, les connaissances présentent encore de nombreuses incertitudes quant à leur comportement dans les milieux souterrains et posent un défi aux praticants du MAR qui cherchent à préserver l'intégrité quantitative et qualitative des eaux souterraines (Zheng *et al.*, 2022).

V.1.2. Difficulté de l'étude des TrOCs dans le milieu naturel

L'étude et la prédiction du devenir des TrOCs à l'échelle de systèmes SAT est très complexe à cause du nombre trop important de facteurs interdépendants qui jouent sur la réactivité de ces molécules via les processus de biodégradation et de sorption. Une grande quantité de travaux existants reposent sur des approches empiriques en laboratoire pour quantifier la réactivité des TrOCs et reproduire leur comportement. Du laboratoire à l'échelle d'un site SAT, les conditions de réactivité variables spatialement et temporellement rendent plus complexe la compréhension du devenir des TrOCs, où les interprétations des baisses de concentration en TrOCs observées peuvent être liées à des causes opérationnelles, hydrodynamiques, géochimiques... Il existe encore peu de quantifications et études du devenir des TrOCs à échelle de sites SAT opérationnels où un besoin important et urgent de l'étude des TrOCs à l'échelle systèmes SAT est demandé notamment pour faire le lien entre les données obtenues au laboratoire et le comportement des TrOCs en situation réelle opérationnelle (Greskowiak *et al.*, 2017; Regnery *et al.*, 2017).

V.2. RESUME ET SYNTHESE DES RESULTATS

Ces travaux menés dans le cadre de ce travail ont été basés sur une méthodologie innovante pluridisciplinaire intégrant divers outils pour aborder le devenir des TrOCs dans des systèmes SAT à différentes échelles spatiales et temporelles, tout en intégrant la variabilité et la réactivité hydrodynamique d'un hydrosystème côtier.

V.2.1. Etude d'un site SAT opérationnel

L'application de plusieurs outils d'analyse (analyse de séries temporelles, analyse des pôles de mélanges de différentes eaux en plusieurs points du site) à partir des données acquises sur le terrain (piézométrie, conductivité électrique, précipitation, évapotranspiration potentielle, chimie des eaux) a permis d'établir une première description du fonctionnement général du SAT dans son environnement côtier. Une description spatiale de l'influence de la mer a pu être obtenue à partir de l'analyse des séries temporelles, qui montre une variation spatiale de la contribution de la mer à la fois sur les niveaux piézométriques et la qualité des eaux du site ; le bassin d'infiltration le plus au sud (n°1) étant épargné par toute variation de la mer. La contribution des différents forçages naturels (forçage de marée, météorologique) et opérationnel (alternance d'alimentation des bassins d'infiltration, débits de STWW) dans le temps et l'espace modifient significativement la qualité des eaux souterraines (pôles de mélanges aux différents points de mesure entre les eaux de mer, les eaux souterraines natives et les eaux de STWW) et les niveaux piézométriques (à l'échelle infra-annuelle on inter-annuelle).

Les analyses de TrOCs acquises sur le terrain ont montré un abattement moyen important des TrOCs présents dans les STWW par le SAT. Ces abattements varient selon les points de mesures et selon les molécules : de 45% pour la molécule la plus persistante mesurée (carbamazépine), à 95-100% pour plusieurs molécules (paracétamol, aténolol, propranolol, ibuprofène). Même si ces abattements montrent une certaine efficacité du SAT que ce soit par des processus réactifs ou par des processus de dilution, l'interprétation exacte de la part réactive du SAT à partir des campagnes de mesures ponctuelles de concentrations en TrOCs est rendue complexe. En effet, la contribution des différents forçage (volumes et concentrations des STWW infiltrées dans le SAT, alternances d'infiltration entre les bassins du SAT, recharge naturelle, marées) engendre des variations

temporelles et spatiales des temps de résidence des STWW infiltrées des points d'infiltration aux points de mesure et des dilutions des STWW infiltrées par les eaux de recharge naturelle et de mer.

L'analyse croisée des informations hydrogéologiques, chimiques et opérationnels du SAT a permis d'identifier l'action bénéfique du SAT vis-à-vis des TrOCs dont la réactivité nécessite encore d'être vérifiée/confirmée en traçant dans le SAT le cheminement et la réactivité des STWW infiltrées.

V.2.2. Réactivité à l'échelle d'un bassin d'infiltration

A l'échelle du laboratoire, de nombreuses études existent. Les essais en laboratoire ne sont guère en mesure de reproduire de manière réaliste à l'échelle d'un site. En raison de la variabilité temporelle et spatiale ainsi que la diversité des facteurs qui influencent l'atténuation des TrOCs dans les systèmes SAT, la comparaison des résultats des différentes études de terrain et de laboratoire est difficile

Une solution alternative que nous avons choisie sur le site d'Agon-Coutainville a consisté à développer une expérimentation sur site dans des conditions qui minimisent les modifications de la qualité et des écoulements des eaux souterraines par les différents forçages. Ainsi, l'expérimentation localisée sur un des bassins d'infiltration pendant une durée de 34 jours a permis de vérifier la réactivité du SAT vis à vis de certains TrOCs par les processus de dégradation et de sorption lors du transport dans le sol et aquifère. L'interprétation réalisée à partir de l'équation analytique de transport (ADE) appliquée selon un profil horizontal, 1D, de 35 m de long (du point d'infiltration au piézomètre de mesure) a permis de quantifier les coefficients de dégradations du 1^{er} ordre (μ) et coefficient de retard (R), couramment utilisés dans les systèmes SAT pour décrire la part réactivité des TrOCs. Les résultats obtenus montrent que le SAT permet bien de dégrader

et retenir les TrOCs, en un temps de résidence moyen de 12 jours, avec des temps de demi-vie respectifs de 10, 23, 7, 10 jours et des coefficients de retard respectifs de 2.26, 1.37, 1.35, 1.36 pour l'oxazepam, la carbamazépine, le tolyltriazole et le benzotriazole.

D'une manière générale, les vitesses de dégradation des TrOCs obtenues, pour ces TrOCs relativement persistant dans la littérature, sont supérieures aux vitesses de dégradations quantifiées dans la plupart des autres études, principalement par des expériences en laboratoire. Ces vitesses importantes calculées sont néanmoins en accord avec Crampon *et al.* (2021), qui quantifie sur le site de Agon-Coutainville une vitesse de dégradation encore plus importante pour l'oxazepam ($t_{1/2} = 3.6$ jours par rapport à $t_{1/2} = 10$ jours ici), principalement expliquée par la communauté microbienne présente sur le système de Agon-Coutainville.

Comparativement à des études en laboratoire, à l'échelle d'un système SAT, une dégradation plus importante des TrOCs a déjà été observée (Greskowiak *et al.*, 2017; Nham *et al.*, 2015), possiblement causée par la présence de conditions d'oxydo-réduction et d'activités microbiennes favorables à la dégradation des TrOCs ; conditions qui peuvent être multiples le long des écoulements. Ces résultats confirment, comme le précisent Nham *et al.* (2015) et Greskowiak *et al.* (2017), l'importance de connaître à l'échelle d'un site SAT les multiples facteurs, hydrauliques, microbiologiques, physico-chimiques qui jouent un rôle dans l'atténuation des concentrations en TrOCs.

Des limites de l'approche ont été identifiées et le retour d'expérience a permis de dégager des recommandations. Bien que les conditions aient été les plus contrôlées possible, cette expérimentation est restée tributaire d'une bonne estimation des concentrations dans les eaux usées traitées. Ces analyses sont coûteuses, elles doivent cependant bien couvrir toute la période de transit des eaux dans l'essai in situ (qui n'est pas forcément bien connu au départ). De même les

éléments majeurs, dont le coût analytique est bien moindre, peuvent aussi apporter des renseignements très pertinents sur les circulations comme nous avons pu le montrer. Des mesures complémentaires de niveau piézométrique dans le bassin d'infiltration seraient également très pertinents dans une telle expérience, permettant notamment la quantification de la porosité effective du milieu traversé et également permettre quantifier les variations de vitesses d'écoulements qui peuvent survenir par les variations des débits de STWW.

V.2.3. A l'échelle de l'hydrosystème

A l'échelle temporelle pluriannuelle et à l'échelle de l'aquifère, un modèle numérique transitoire hydrodynamique et de transport a permis d'intégrer l'aspect dynamique de l'hydrosystème et de quantifier dans les eaux souterraines les variations temporelles et spatiales des temps de résidences et de dilution des STWW infiltrées dans le SAT. Les temps de résidence moyens simulés varient fortement (de 74 à 489 jours) jusqu'à l'exutoire naturel de la nappe qui est la mer. Pour la dilution, sur 1/3 des bassins d'infiltration, des intrusions d'eau marine peuvent fortement modifier la qualité des eaux souterraines. Sur le reste des bassins d'infiltration, la proportion de STWW dans les bassins d'infiltration reste importante à l'échelle d'une année (90% à 98%) mais peut fortement baisser lors de l'arrêt d'alimentation en STWW dans les bassins (45% - 75%) par une dilution des eaux de recharge naturelle. En plus d'apporter des informations spatiales de dilution et de temps de résidence, la forte dynamique de vitesses d'écoulement et de taux de dilution des STWW dans le SAT démontrée ici a pour effet de modifier la réactivité potentielle des TrOCs. Temporellement, la saisonnalité des variations de concentrations de STWW, des temps de résidences, températures, modifient la réactivité potentielle du SAT. Spatialement, de fortes variations de conditions de réactivité peuvent être présentes (le long des écoulements, zones influencées par la mer, les zones redox...). Ces variations saisonnières et spatiales mettent en perspectives les quantifications de

réactivité des TrOCs par des coefficients de dégradation du premier ordre (μ) et coefficient de retard (R) estimés par ailleurs (localement – à l'échelle d'un bassin d'infiltration – sur le site de Agon-Coutainville). Des approches complémentaires, associées au modèle numérique développé dans ces travaux sont proposées dans les perspectives de la thèse.

V.3. PERSPECTIVES

De nombreuses perspectives à ces travaux de thèse s'ouvrent pour améliorer la compréhension des TrOCs dans de tels systèmes dynamiques, particulièrement concernant le développement d'outils de modélisation hydrodynamique à l'échelle du SAT, intégrant des processus réactifs ou encore la caractérisation fine de la réactivité des TrOCs dans de tels systèmes. Le devenir des organismes pathogènes n'a pas été abordé dans cette thèse, mais fait partie également des enjeux actuels et futurs pour une gestion durable de la ressource en eau souterraine (Zheng *et al.*, 2022).

V.3.1. Précision des écoulements en milieu côtier

Le modèle hydrodynamique basé sur MARTHE, développé dans le cadre de ces travaux, peut être amélioré. Une itération vertueuse entre le travail de modélisation et l'ajout de nouvelles données pour vérifier les hypothèses liées aux paramètres hydrodynamiques, aux échanges nappes-rivières, à la recharge naturelle et au biseau salé est à poursuivre. Les principales données de terrain qui ont manqué à nos travaux sont (1) des mesures de débit du cours d'eau du Goulot et des ruisseaux en amont afin de vérifier la calibration des modèles et de l'estimation de la recharge naturelle à l'échelle des bassins versants, (2) des mesures routinières en Cl^- dans les STWW infiltrées dans le SAT pour permettre limiter les hypothèses actuellement prises sur les concentrations et calibrer plus finement le modèle de transport, (3) un suivi strict de la répartition des volumes de STWW infiltrées dans les différent bassins d'infiltration. L'utilisation de méthodes isotopiques (*p.ex.* ^{18}O ,

^2H , Massmann *et al.*, 2008) peut être envisagée sur le site afin de déterminer l'âge des eaux souterraines, notamment à la bordure de l'aquifère avec les roches de socles où de fortes incertitudes ont été identifiées quant à la possibilité d'une recharge importante dans cette zone.

Des pistes d'améliorations du modèle conceptuel peuvent être envisagées par l'identification de processus supplémentaires tels que les aspects densitaires (variations de la viscosité de l'eau avec la concentration) pouvant influencer les vitesses d'écoulements et de dilution des STWW. L'interprétation des mesures géophysiques entreprises par l'entreprise IMAGEAU-SAUR (Garceran, 2017), l'implantation de piézomètres en flute de pan, des diagraphies de conductivité électrique pourraient être envisagées afin de mieux caractériser les effets de biseau salé sur le site avant de procéder à la simulation numérique des effets densitaires. Sur la côte et dans le havre, les interactions entre la mer et les eaux souterraines, les effets de fort marnage, les hétérogénéités de dépôts sédimentaires, la description des cours d'eau (géométrie, profondeurs, colmatage, débits) sont encore bien peu caractérisés. Ces points, pouvant influencer le devenir des TrOCs, sont à approfondir pour de futurs travaux de modélisation et de caractérisation du site.

V.3.2. Prise en compte de la réactivité dans la modélisation hydrodynamique

Parmi les concepts de modélisation réactive du devenir des TrOCs, la simulation du transport réactif par l'utilisation de coefficient de retard R (globalisant les processus de sorption) et coefficient de dégradation du premier ordre μ (globalisant processus de dégradation) est une première possibilité à cette échelle. Pour estimer ces paramètres à l'échelle pluriannuelle du SAT, l'application du modèle hydrodynamique et de transport calibré vis-à-vis des concentrations en TrOCs deviendrait pertinent si des mesures complémentaires (concentrations en TrOCs et analyses physico-chimiques des eaux) étaient acquises de façon plus fréquentes dans les STWW infiltrées mais aussi de façon spatialement plus étendue le long des écoulements.

En contexte SAT, sur une échelle de temps de 700 heures et sur une échelle spatiale de 120m, Nham *et al.* (2015) ont pu reproduire les variations de concentration par un modèle 1D de transport réactif (par R et μ) sur une sélection de TrOCs (16 en total). Plusieurs autres chercheurs ont tenté sur des échelles équivalentes de reproduire les concentrations en TrOCs dans une modélisation du transport réactif par l'utilisation de R et μ dans un contexte proche du SAT (MAR/Filtration par berges, Henzler *et al.*, 2014; Sanz-Prat *et al.*, 2020). Ces auteurs concluent, que à cette échelle, un simple modèle de dégradation de premier ordre ne permet pas de bien saisir les principales tendances et caractéristiques du transfert réactif des TrOCs ; l'hypothèse d'une vitesse de réaction constante (μ) et d'un seul paramètre (R) est une très forte sur-simplification de la nature en raison des nombreuses variabilités de conditions hydrogéologiques et hydrogéochimiques au sein d'un site SAT : zones d'oxydoréduction transitoires, disponibilités en matières organiques biodégradables, vitesses d'écoulement, températures... Se pose donc la significativité des paramètres R et μ à cette échelle.

Le modèle numérique (MARTHE) construit ici comprend déjà la simulation du transport et de l'hydrodynamique et pourrait considérer la réactivité des TrOCs en simulant leur transport réactif et en calibrant les paramètres réactifs R (sorption) et μ (dégradation) pré-définis soit spécifiquement sur le SAT à proximité du bassin d'infiltration (Chapitre III) soit par les valeurs proposées dans la littérature.

De plus, à l'échelle de l'aquifère, une variabilité de réactivité de différentes conditions hydrogéochimiques rencontrées pourrait être intégrée en discrétisant spatialement les paramètres R et μ le long des écoulements. Cette variabilité peut également être intégrée par des approches de modélisation du transport réactif plus complexes. La modélisation des zones d'oxydo-réduction dans l'aquifère, de la variation de l'activité biologique avec la température, de la disponibilité en

matière organique dégradable est possible (Greskowiak *et al.*, 2006). Ces travaux nécessiteraient alors une caractérisation poussée de la disponibilité en matière organique dissoute, température, conditions d'oxydo-réduction le long des écoulements et des mesures de l'évolution de concentration en TrOCs. Concernant la sorption, des approches de modélisation mécanistique (sorption électrostatique ; modèle de complexations de surfaces Appelo and Postma, 2005; Blanc *et al.*, 2016) sont possibles ; la sorption par hydrophobicité reste néanmoins encore un processus majeur où un manque de formalisme mécanistique existe encore. La modélisation réactive de la sorption nécessiterait donc alors une caractérisation complète de la fraction de carbone organique et de la phase minérale de la matrice du sol rencontrée le long des écoulements et nécessiterait d'appliquer des outils de modélisation couplant les aspects hydrodynamiques et les aspects réactifs.

V.3.3. Identification des facteurs clefs qui influencent la dégradation et sorption des TrOCs sur un SAT en milieu côtier

Sur le site de Agon-Coutainville, une réactivité particulière a été démontrée, notamment concernant la dégradation des molécules oxazepam, carbamazépine, tolyltriazole et benzotriazole (Crampon *et al.*, 2021; Guillemoto *et al.*, 2022). Des mesures complémentaires sont proposées pour vérifier et identifier cette importante réactivité, et les facteurs clefs qui permettent une telle dégradation.

Les conditions redox sont identifiées parmi les facteurs clefs sur la dégradation des molécules. Une description de la microbiologie, des enzymes clefs de dégradation des TrOCs et l'identification des produits de transformations (métabolites) selon les différentes conditions d'oxydo-réduction qui sont rencontrées dans le SAT sont des pistes à approfondir pour identifier

les causes de cette dégradation. Une poursuite des caractérisations spécifiques (*p.ex.* approche génomiques, activité enzymatique...), sur le site peuvent être entreprises en laboratoire, suivant différentes conditions rencontrées à l'échelle du site (conditions redox, températures, disponibilité en matière organique...).

Pour identifier les paramètres clés de la dégradation et de la sorption, une expérimentation sur le terrain associée à la modélisation hydrodynamique et réactive, ainsi que des investigations en laboratoire peuvent être envisagées. L'apport d'un jeu de données complet d'essai de traçage (Chapitre III) complété par (1) une caractérisation en profondeur de la matière organique et de la phase minérale, (2) un suivi des niveaux piézométriques dans le bassin d'infiltration et le long des écoulements, (3) des mesures des éléments majeurs, des TrOCs (de propriétés physico-chimiques différentes, ainsi que des produits de transformations), des phases organiques dissoutes, de la température et des conditions oxydo-réductrices dans les STWW infiltrées et dans les eaux souterraines sur une durée complète d'alimentation d'un bassin (plusieurs mois) serait idéal. Une telle caractérisation permettrait d'apporter une connaissance précise des (1) échelles de temps des écoulements par la modélisation hydrodynamique et de transport, des (2) conditions de réactivité rencontrées le long des écoulements via la modélisation réactive (évolutions des conditions redox, activité biologique, cinétiques de dégradation de la matière organique, etc.), vérifiée par les mesures in situ, et enfin permettrait d'identifier les paramètres clés qui influencent la dégradation et la sorption des TrOCs sur le SAT. Des essais complémentaires en laboratoire permettraient ensuite de vérifier les conditions spécifiques de dégradation et de sorption selon les variations des conditions hydrogéochimiques rencontrées sur le site.

Finalement, ces travaux mettent en avant les principales difficultés de compréhension du devenir des TrOCs en contexte SAT, encore peu étudiées à l'échelle d'un site opérationnel. Pour répondre

à ces complexités, des méthodes, outils, et expérimentations sont proposés et applicables sur d'autres sites SAT opérationnels ou expérimentaux existant ou envisagés dans le futur. Les campagnes ponctuelles d'analyses de concentrations dans les eaux souterraines apportent une information partielle du devenir des TrOCs dans un SAT. Pour l'étude du devenir des TrOCs et pour démontrer l'efficacité complémentaire du traitement par le SAT, l'analyse chimique des eaux souterraines doit être couplée à une analyse hydrogéologique (écoulements, dynamique temporelle, spatiale) et une compréhension du système opérationnel en collaboration étroite avec les opérateurs de SAT incluant le fonctionnement de la STEU associée. Une telle analyse hydrogéologique devrait permettre de cibler des campagnes de suivi des eaux souterraines adaptées au site, et de localiser des expériences (*p.ex.* de traçages) permettant de quantifier et de mettre en évidence l'aspect bénéfique du SAT sur les TrOCs, dans d'autres conditions qu'à Agon-Coutainville.

Annexes

ANNEXE 1 : MATERIEL SUPPLEMENTAIRE CHAPITRE II

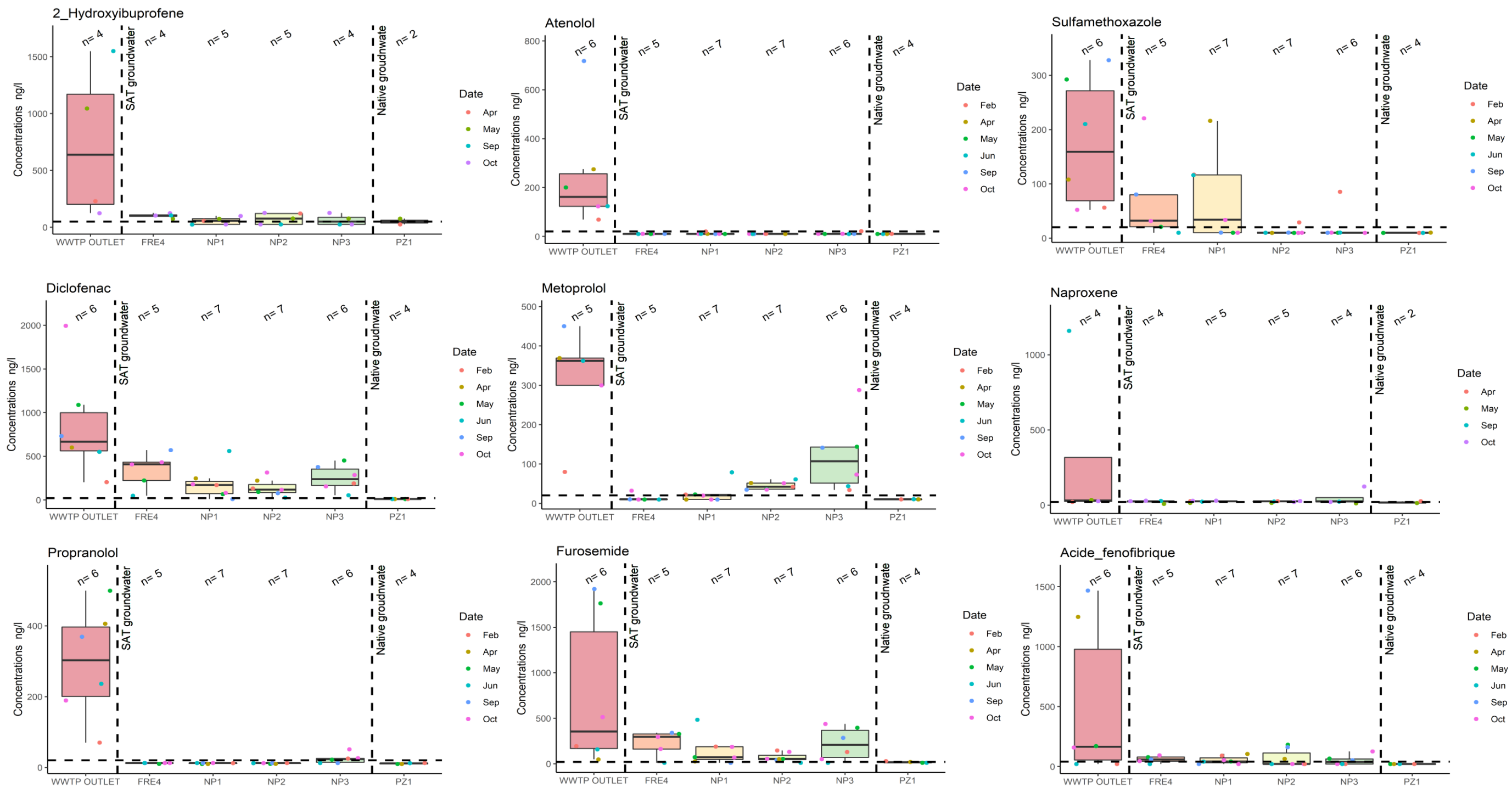


Figure A-0-0-1 : Boxplot des concentrations en 2_Hydroxyibuprofene, Atenolol, Sulfamethoxazole, Diblofenac, Metoprolol, Naproxene, Propranolol, Furosemide et Acide fenofibrique dans les STWW, les eaux souterraines aux piézomètres FRE4, NP1, NP2, NP3, eaux souterraines natives PZ1. Les points sont concentrations mesurés aux campagnes individuelles de différentes périodes de l'année.

ANNEXE 2 : MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE CHAPITRE III

Supplementary material 1: PHREEQC simulations for the Piper Diagram

The concentration used in the Phreeqc simulations (Table A-2) are the initial concentrations in the Groundwater, mean concentration in the wastewater and natural recharge water. Different mixing levels between STWW and groundwater or additional endmember were used for the simulations (Table A-1).

Simulations started from the mixing level of 60% STWW/40% Groundwater. The mixing proportion solution were set in reaction with a surface exchange equilibrated with initial groundwater concentration (Table A-2) to reproduce the first measurement affected by STWW water plume (t=13d). The surface exchange were set in equilibrium with the different mixing proportions solutions presented in the Table A-2 and reacted with the next mixing proportion.

Table A-1 : Concentration (mg/L) of the water used for the mixing to reproduce the measurements during the experiment using Phreeqc. The first groundwater (GDW) and STWW sample were used for the simulations.

Waters	Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	HCO ³⁻	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻²
Initial groundwater	196	139	113	398	13	16	99	0	3
STWW	554	78	331	291	35	30	104	5	12
local recharge water	5	140	110	500	15	18	200	0	3

Table A-2 : Mixing proportions corresponding to the different samples. Dates are indicatives where simulation correspond to the date of the measurements points.

Water		t=13d	t=20d		t=27d	t=34d	
Mixing proportions	STWW	60	70	80	90	95	100
	Initial groundwater	40	30	20	10	5	0
Additional mix	Poral Water	-	35		-	-	

Supplementary material 2 : Phreeqc code

```
DATABASE .\phreeqc.dat
```

```
SELECTED_OUTPUT
```

```
-file Mix_exchange_iteratif.out
```

```
-alkalinity true
```

```
-charge_balance true
```

```
-percent_error true
```

```
molalities Ca+2 Cl- K+ HCO3- Na+ Mg+2 SO4-2 NO3-
```

```
EXCHANGE_MASTER_SPECIES #definition of the exchanger and selection of Ca+2 and  
Na+ exchanges with the exchanger from phreeqc.dat database
```

```
X X- # exchanges sites
```

```
Ca+2 + 2X- = CaX2
```

```
-log_k 0.8
```

```
-gamma 5.0 0.165
```

```
-delta_h 7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980
```

```
Na+ + X- = NaX
```

```
-log_k 0.0
```

```
-gamma 4.08 0.082
```

```
SOLUTION 1 Groundwater solution
```

```
units mg/L
```

```
pH 7.43
```

```
pe 5.2
```

```
temp 15.0
```

Ca	138.6	
Mg	15.9	
Na	113.4	
K	12.7	
Si	12.2	as SiO2
Cl	195.9	
Alkalinity	398	as HCO3
S(6)	98.6	as SO4
N(5)	0.25	as NO3
N(-3)	0.1	as NH4
P	2.53	as PO4

SOLUTION 2 STWW solution

units	mg/L	
pH	7.41	
pe	6.9	
temp	17.5	
Ca	78.4	
Mg	30	
Na	331.1	
K	35.1	
Si	13.7	as SiO2
Cl	553.8	
Alkalinity	291	as HCO3
S(6)	104.4	as SO4
N(5)	5.3	as NO3
N(-3)	1.07	as NH4
P	11.99	as PO4

SOLUTION 3 natural water solution

units	mg/L	
pH	8	
temp	15.0	
Ca	169.8	
Mg	18.3	
Na	241.7	
K	15.3	
Si	13.3	as SiO2
Cl	318.6	
Alkalinity	366	as HCO3
S(6)	89.7	as SO4
N(5)	1.3	as NO3
N(-3)	0.08	as NH4
P	2.7	as PO4

#Creation of the different mixing levels between groundwater solution and STWW solution

TITLE Mix 10% groundwater, 90% STWW.

MIX 100

1 0.1

2 0.9

SAVE solution 100

END

TITLE Mix 20% groundwater, 80% STWW.

MIX 110

1 0.2

2 0.8

SAVE solution 110

END

TITLE Mix 30% groundwater, 70% STWW.

MIX 120

1 0.3

2 0.7

SAVE solution 120

END

TITLE Mix 40% groundwater, 60% STWW.

MIX 130

1 0.4

2 0.6

SAVE solution 130

END

TITLE Mix 50% groundwater, 50% STWW.

MIX 140

1 0.5

2 0.5

SAVE solution 140

END

TITLE Mix 60% groundwater, 40% STWW.

MIX 150

1 0.6

2 0.4

SAVE solution 150

END

TITLE Mix 70% groundwater, 30% STWW.

MIX 160

1 0.7

2 0.3

SAVE solution 160

END

TITLE Mix 80% groundwater, 20% STWW.

MIX 170

1 0.8

2 0.2

SAVE solution 170

END

TITLE Mix 90% groundwater, 10% STWW.

MIX 180

1 0.9

```
2 0.1
```

```
SAVE solution 180
```

```
END
```

```
#####simulation of the mixing level from 40%GDW to 30%GDW#####
```

```
USE solution 1
```

```
EXCHANGE 10 #definition of the exchanger
```

```
-equilibrate with solution 1 #equilibrium with initial groundwater
```

```
X 0.39 # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat
```

```
END
```

```
use EXCHANGE 10
```

```
use solution 130 #solution 40%GDW, 60%STWW
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1 #equilibrium between solution 40%GDW, 60%STWW and the  
initial exchanger
```

```
O2(g) -0.7 #in equilibrium with atmosphere
```

```
save solution 300 #solution corresponding to t=13d in the piper diagramm
```

```
END
```

```
USE solution 300
```

```
EXCHANGE 11 #definition of the new exchanger
```

```
-equilibrate with solution 300 #equilibrium with previous groundwater  
solution
```

```
X 0.39 # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat
```

```
END
```

```
use EXCHANGE 11
```

```
use solution 120 #solution 30%GDW, 70%STWW,
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 2 #equilibrium between solution 30%GDW, 70%STWW and the
previous exchanger
```

```
O2(g) -0.7
```

```
save solution 301 #not plotted in the piper diagramm
```

```
END
```

```
#####introduction of poral water#####
```

```
EXCHANGE 11 #definition of the new exchanger
```

```
-equilibrate with solution 301 #equilibrium with previous groundwater
solution
```

```
X 0.39 # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat
```

```
END
```

```
TITLE # definition of the mixing solution between 20%GDW/80%STWW and 35% of
poral water
```

```
MIX 190
```

```
110 0.65 #65% of 20%GDW/80%STWW
```

```
3 0.35 #35% of natural water
```

```
SAVE solution 302
```

```
END
```

```
use EXCHANGE 11
```

```
use solution 302
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 4 #equilibrium between natural water + 20%GDW/80% STWW
solution and previous exchanger
```

```
O2(g) -0.7
```

```
SAVE solution 303 #solution corresponding to t=20d in the piper diagramm
```

```
END
```

```
#####simulation of the mixing level from 20%GDW to 5%GDW#####
```

```
EXCHANGE 13 #definition of the new exchanger
```

```
    -equilibrate with solution 4 #surface in equilibrium with the t=20d  
measurement
```

```
        X      0.39      # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat
```

```
END
```

```
use EXCHANGE 13
```

```
use solution 110 #solution 20%GDW, 80%STWW
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 6 # equilibrium between 20%GDW/80% STWW mixing solution and  
t=20 exchanger
```

```
    O2 (g) -0.7
```

```
save solution 304 #not plotted in the piper diagramm
```

```
END
```

```
EXCHANGE 14 #definition of the new exchanger
```

```
    -equilibrate with solution 304 #equilibrium with previous groundwater  
solution
```

```
        X      0.39      # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat
```

```
END
```

```
use EXCHANGE 14
```

```
use solution 105 #solution 10%GDW, 90%STWW
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 8 # equilibrium between 10%GDW/90% STWW mixing solution and  
and previous exchanger
```

```
    O2 (g) -0.7
```

```
save solution 305 #not plotted in the piper diagramm
```

```
END
```

```

EXCHANGE 15 #definition of the new exchanger

    -equilibrate with solution 305 #equilibrium with previous groundwater
solution
        X      0.39      # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat

END

use EXCHANGE 15

use solution 100 #solution 5%GDW, 95%STWW

EQUILIBRIUM_PHASES 10 # equilibrium between 10%GDW/90% STWW mixing solution
and previous exchanger

    O2(g) -0.7

save solution 306 #solution corresponding to t=27d in the piper diagramm

END

EXCHANGE 16 #definition of the new exchanger

    -equilibrate with solution 306 #equilibrium with previous groundwater
solution
        X      0.39      # CEC = 0.39 eq/L= 80meq/kg solide X phreeqc.dat

END

use EXCHANGE 16

use solution 2 #STWW solution

EQUILIBRIUM_PHASES 10 # equilibrium between STWW solution and previous
exchanger

    O2(g) -0.7

save solution 306 #solution corresponding to t=34d in the piper diagramm

END

```

Supplementary material 3: Sensitivity analysis.

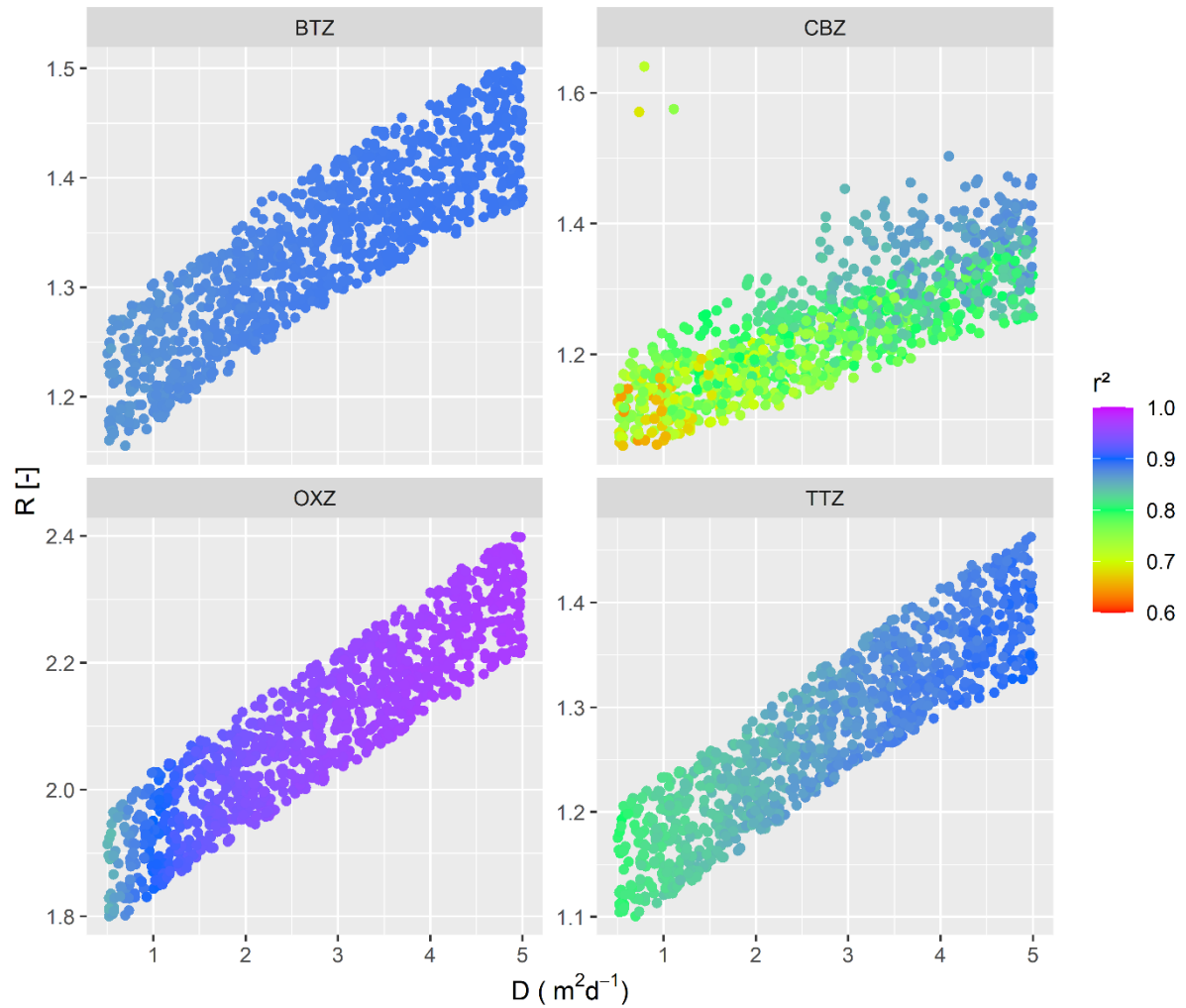


Figure A-0-2 : Sensitivity of R with variation dispersion coefficient D from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of R with different values of D , v , C_0 .

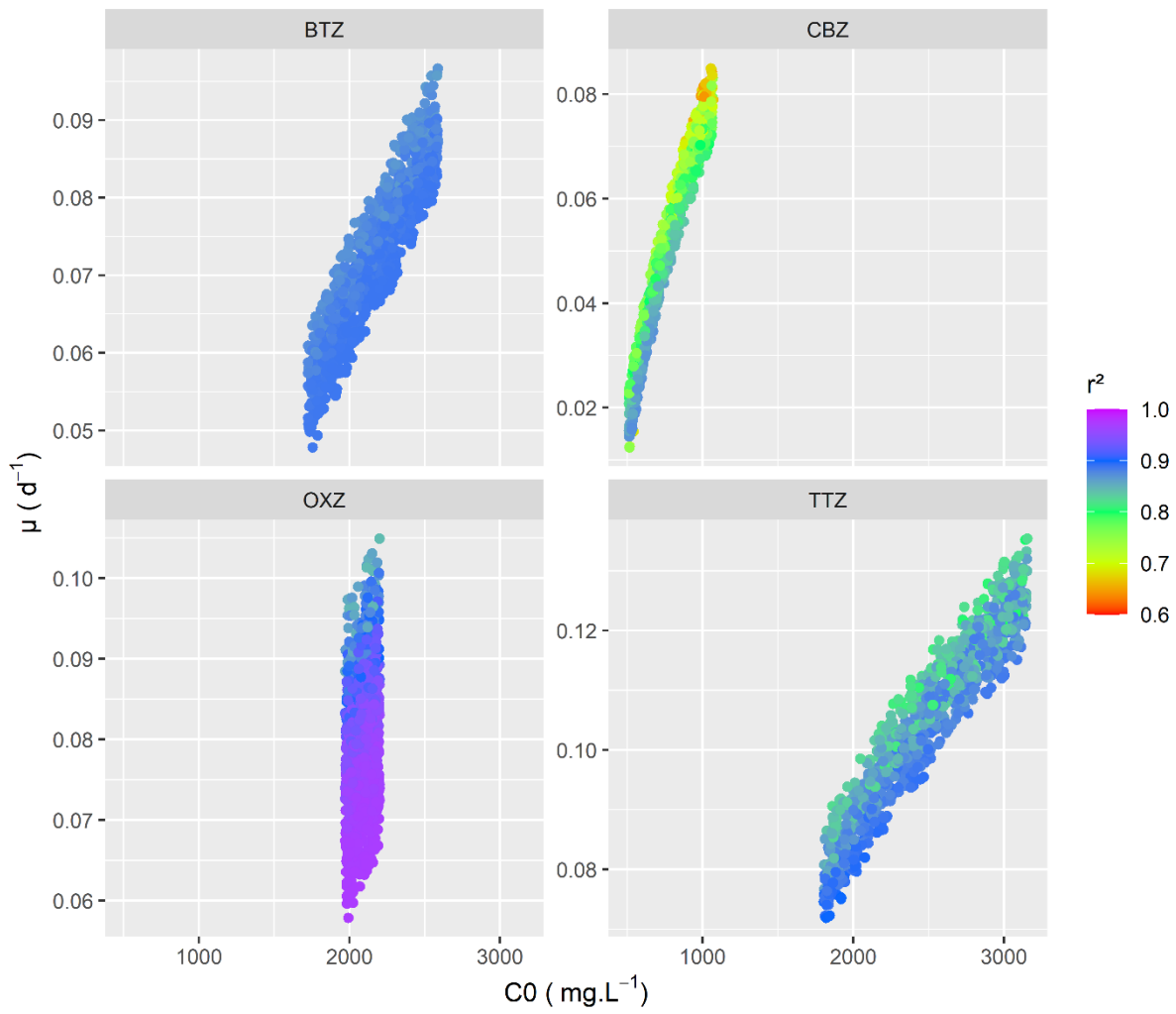


Figure A-0-3 : Sensitivity of R with first order degradation rate from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D , v , C_0 .

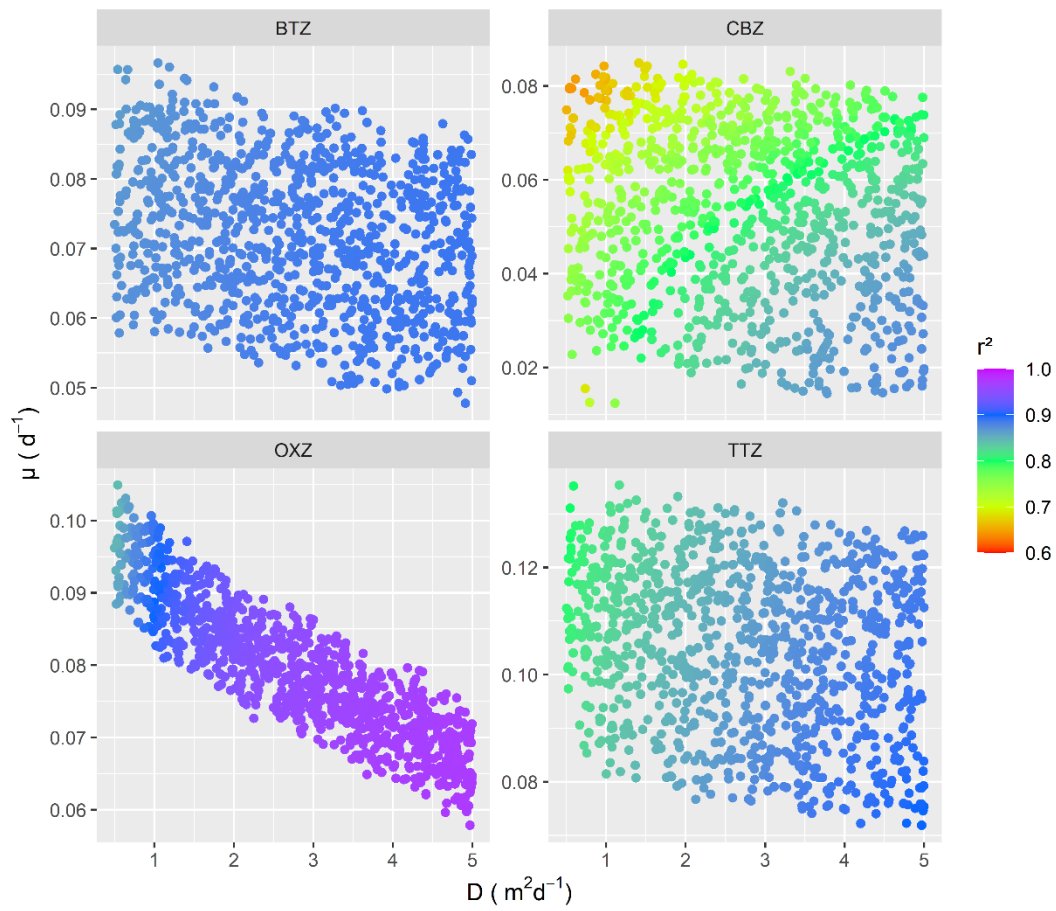


Figure A-0-4 : Sensitivity of μ with D from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D , v , C_0 .

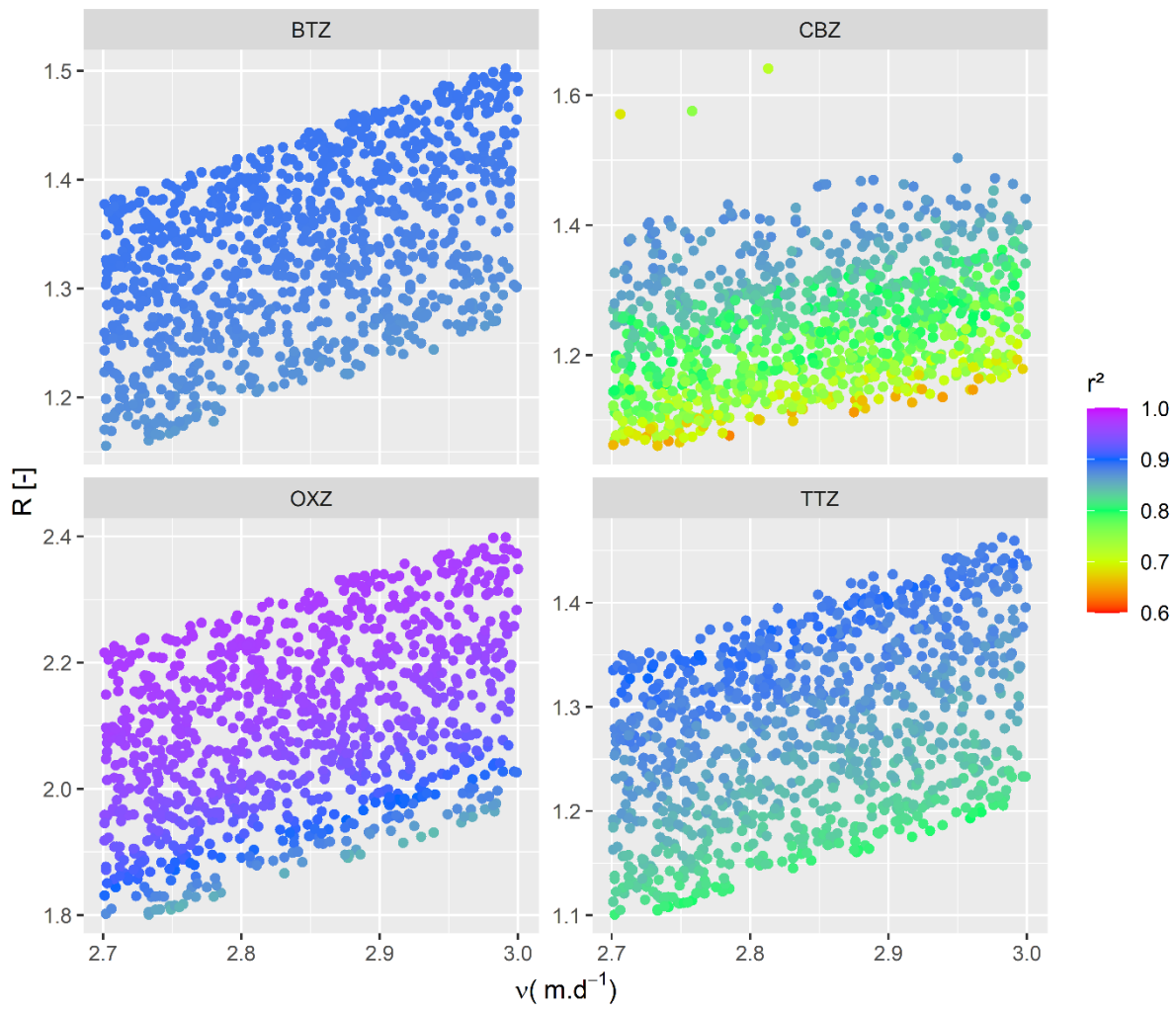


Figure A-0-5 : Sensitivity of R with v from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of R with different values of D , v , C_0 .

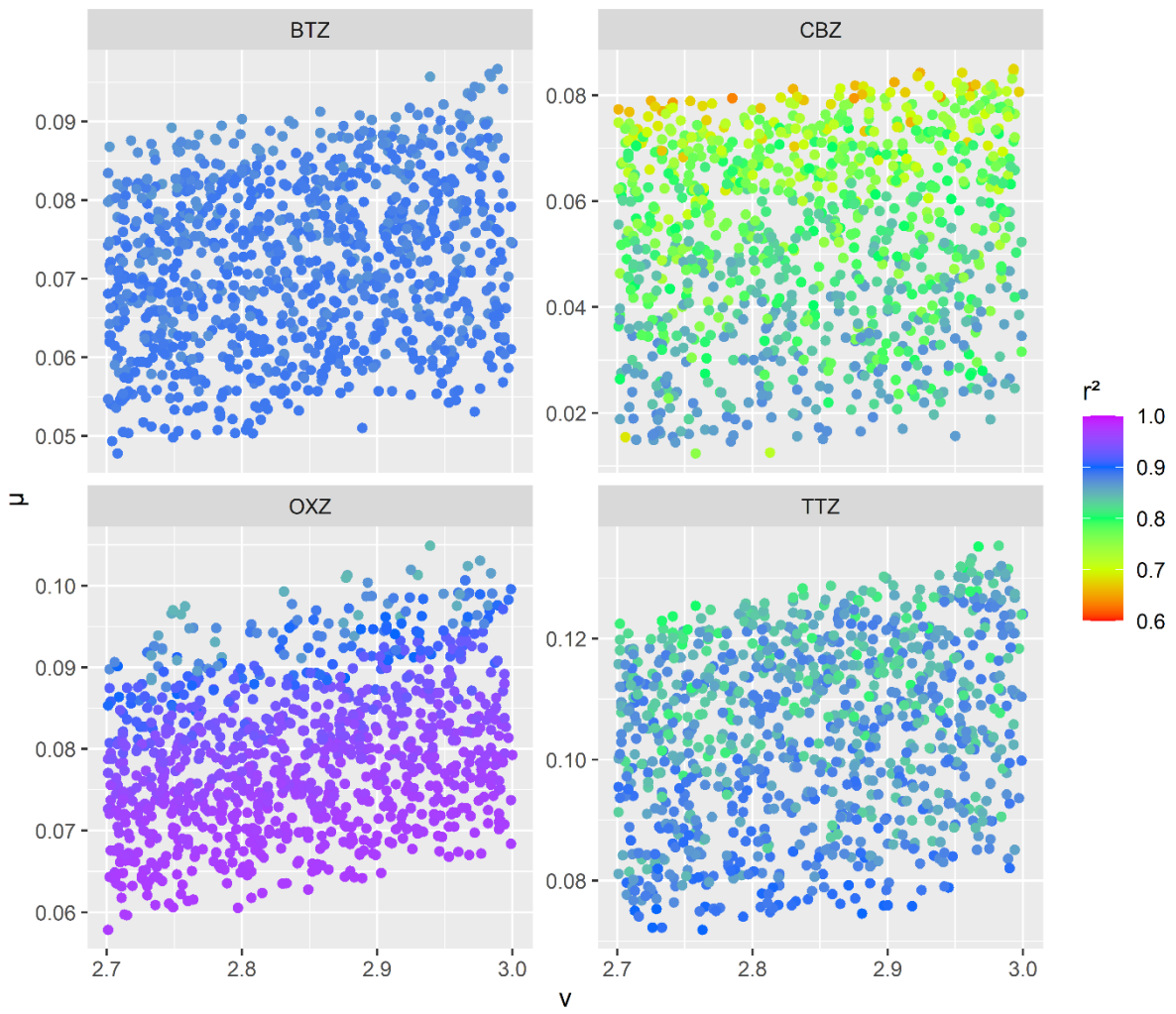


Figure A-0-6 : Sensitivity of μ with ν from the Monte-Carlo analysis. The points show the optimal value of μ with different values of D , ν , C_0 .

ANNEXE 3 : MATERIEL SUPPLEMENTAIRE CHAPITRE IV

Matériel supplémentaire 1 : Code de calcul Gardenia

La recharge naturelle est calculée à partir d'un modèle hydrologique global de bassins versants GARDENIA (Thiéry, 2014) qui simule par une succession de réservoirs, les principaux mécanismes du cycle de l'eau dans un bassin versant. Les transferts d'un réservoir à l'autre sont régis par des lois physiques contrôlées par leurs paramètres (capacité de rétention du sol, temps de transferts, seuils de débordement, etc.) évalués par ajustement sur une série d'observations (débits d'eau dans un cour d'eau, niveaux piézométriques).

La réserve superficielle (U) représente les premiers décimètres du sol soumis à l'action de la végétation et à l'évaporation. La capacité de U est la réserve disponible pour l'évapotranspiration. Les apports au réservoir U sont la pluie et il est soumis à l'évapotranspiration réelle (égale à l'évapotranspiration potentielle dans la limite de la quantité d'eau disponible). Le réservoir est vidangé par la percolation (*ALIMH*, pluie efficace) qui alimente le réservoir intermédiaire (réservoir H, Figure A-0-7).

Le réservoir H est vidangé par deux exutoires (Figure A-0-7). :

- La percolation (*ALIMG*) qui alimente la nappe (réservoir G1) suivant une fonction linéaire de la hauteur d'eau H du réservoir. Il s'agit d'une vidange suivant une loi exponentielle de constante de temps (*THG*) :

$$ALIMG = \frac{H \cdot dt}{THG}$$

- L'écoulement rapide (*QH*) qui suit une loi non-linéaire contrôlée par le paramètre *RUIPER*. Le paramètre *RUIPER* est la hauteur d'eau dans le réservoir H pour laquelle la percolation *ALIMG* et l'écoulement *QH* sont égaux :

$$QH = \frac{H \cdot dt}{THG \cdot RUIPER / H}$$

L'écoulement rapide est prépondérant lorsque l'état de remplissage du réservoir H est élevé, tandis que la percolation est plus importante lorsque l'état de remplissage du réservoir « zone non saturée » est plus faible. L'évapotranspiration n'agit pas dans ce réservoir.

Le réservoir souterrain G1 produit l'écoulement lent (ou « écoulement souterrain rapide »). Il représente généralement l'aquifère. La hauteur d'eau qu'il contient à un instant donné est notée G1. Il est alimenté en eau par le réservoir intermédiaire H. Il est vidangé à un exutoires du bassin sous forme de débit lent QG1, suivant une loi de vidange exponentielle de constante de temps TG1 :

$$QG1 = \frac{G1 \cdot dt}{TG1}$$

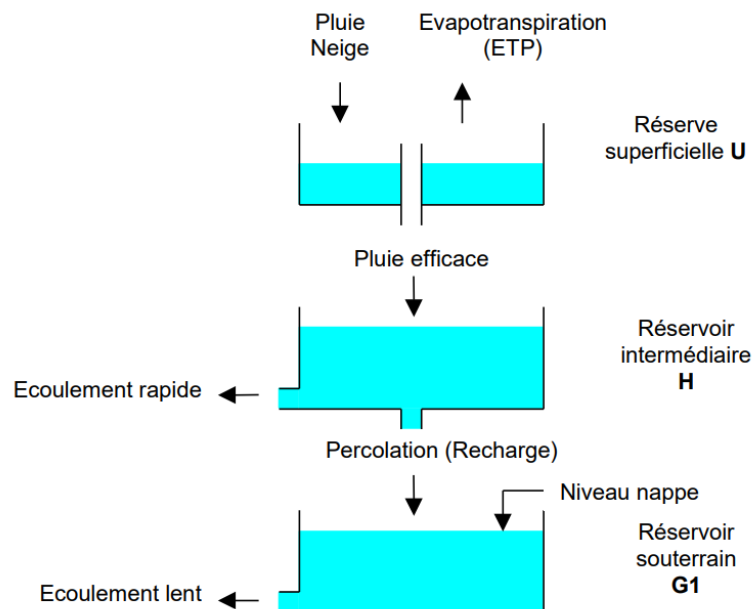


Figure A-0-7 : Modèle Gardénia d'après Thiéry (2014)

Tableau A-3: Table des paramètres Gardénia appliqué dans le calcul de recharge naturelle à Agon-Coutainville

Recharge	Capacité de la réserve superficielle progressive	RUIPER	Temps de demi-percolation du réservoir
Coteaux Est	600mm	2mm	3month
Aquifère sableux	196mm	9995mm	3.8days

Matériel supplémentaire 2 : Catherine et simulation des niveaux de marées

Le logiciel Catherine (Thiéry, 2012) permet le calcul des variations de niveau piézométrique en un point d'une nappe dont on connaît la diffusivité et qui est bordée par une limite (rivière, lac, mer) dont on connaît les variations temporelles de hauteur d'eau. Les variations de niveaux enregistrés et de marée permettent d'optimiser le paramètre $Di = T/S$ avec T la transmissivité et S le coefficient d'emménagement pour que le signal de marée aux limites du modèle permette, via la diffusivité de l'aquifère d'obtenir une série temporelle modélisée. L'optimisation se fait par méthode de dichotomie. Le coefficient de corrélation entre modélisé et observé est calculé par la racine carrée du coefficient de Nash (Nash and Sutcliffe, 1970).

Le site d'Agon-Coutainville ne disposant pas de marégraphe en place, les données de niveaux d'eau côtiers pour ce site ont été reconstituées par D. Idier (BRGM), suivant une méthode déjà utilisée sur le site de Gâvres dans le Morbihan (Idier *et al.*, 2020). Cette méthode s'appuie sur l'utilisation de la base de données des composantes de marées FES2014 (Lyard *et al.*, 2021), qui a une couverture globale, avec une résolution spatiale de $1/16^\circ$. Cette base a été utilisée pour reconstituer et prédire le signal de marée (par rapport au niveau moyen) à environ 3 km du site sur la période 2010-2021, à un pas de temps de 10 minutes. Ces données sont ensuite converties en altitude (mNGF) par rapport au repère français IGN69 à partir des Références Altimétriques Maritimes (RAM, 2020) au niveau du marégraphe de Granville (situé à environ 25 km au sud), marégraphe le plus proche où l'information de niveau moyen par rapport au référentiel IGN69 est disponible. Les niveaux d'eau ainsi obtenus incluent donc uniquement la marée, sans prise en compte ni des effets des surcotes, ni des effets des vagues. Pour plus d'information sur les différents facteurs et mécanismes contrôlant les niveaux d'eau à la côte, voir Idier *et al.* (2019).

Le coefficient de corrélation (racine carrée du coefficient de Nash, Nash and Sutcliffe, 1970) avec les niveaux piézométriques observés obtenu est de 0.85 avec un paramètre de diffusivité calibré à $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$. Le paramètre de diffusivité est plus élevé qu'attendu ($3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) avec les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère dunaire avec une conductivité de 10^{-3} m.s^{-1} , une épaisseur d'aquifère de 10 m et une porosité de 0.3.

Bibliographie

Articles scientifiques

- Aemig, Q., Hélias, A., Patureau, D., 2021. Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. *Water Res.* 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524>
- Aeschbach-Hertig, W., Gleeson, T., 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci.* 5, 853–861. <https://doi.org/10.1038/ngeo1617>
- Ajjur, S.B., Baalousha, H.M., 2021. A review on implementing managed aquifer recharge in the Middle East and North Africa region: methods, progress and challenges. *Water Int.* 46, 578–604. <https://doi.org/10.1080/02508060.2021.1889192>
- Alidina, M., Li, D., Ouf, M., Drewes, J.E., 2014. Role of primary substrate composition and concentration on attenuation of trace organic chemicals in managed aquifer recharge systems. *J. Environ. Manage.* 144, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.032>
- Amy, G., Drewes, J., 2007. Soil Aquifer Treatment (SAT) as a Natural and Sustainable Wastewater Reclamation/Reuse Technology: Fate of Wastewater Effluent Organic Matter (EfOM) and Trace Organic Compounds. *Environ. Monit. Assess.* 129, 19–26. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9421-4>
- Anderson, W.P., Emanuel, R.E., 2009. Effect of interannual climate oscillations on rates of submarine groundwater discharge. *Water Resources Research.* Vol 46. <https://doi.org/doi:10.1029/2009WR008212>
- Arye, G., Dror, I., Berkowitz, B., 2011. Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils. *Chemosphere* 82, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.062>
- Ayuso-Gabella, N., Page, D., Masciopinto, C., Aharoni, A., Salgot, M., Wintgens, T., 2011. Quantifying the effect of Managed Aquifer Recharge on the microbiological human health risks of irrigating crops with recycled water. *Agric. Water Manag.* 99, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.07.014>
- Baulon, L., Massei, N., Allier, D., Fournier, M., Bessiere, H., 2022. Influence of low-frequency variability on high and low groundwater levels: example of aquifers in the Paris Basin. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 26, 2829–2854. <https://doi.org/10.5194/hess-26-2829-2022>
- Bekele, E., Toze, S., Patterson, B., Higginson, S., 2011. Managed aquifer recharge of treated wastewater: Water quality changes resulting from infiltration through the vadose zone. *Water Res.* 45, 5764–5772. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.058>
- Benotti, M.J., Brownawell, B.J., 2009. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environ. Pollut.* 157, 994–1002. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.009>
- Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E.R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A.J., van der Hoek, J.P., Verliefde, A.R.D., 2014. Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. *Water Res.* 52, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.068>

- Biel-Maeso, M., Corada-Fernández, C., Lara-Martín, P.A., 2018. Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environ. Pollut.* 235, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.085>
- Bierkens, M.F.P., Wada, Y., 2019. Non-renewable groundwater use and groundwater depletion: a review. *Environ. Res. Lett.* 14, 063002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab1a5f>
- Brunsch, A.F., ter Laak, T.L., Rijnaarts, H., Christoffels, E., 2018. Pharmaceutical concentration variability at sewage treatment plant outlets dominated by hydrology and other factors. *Environ. Pollut.* 235, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.116>
- Bunting, S.Y., Lapworth, D.J., Crane, E.J., Grima-Olmedo, J., Korosa, A., Kuczynska, Mali, N., Rosenqvist, L., van Vliet, M.E., Togola, A., Lopez, B., 2021. Emerging organic compounds in European groundwater. *Environ. Pollut.* 13.
- Burke, V., Greskowiak, J., Asmuß, T., Bremermann, R., Taute, T., Massmann, G., 2014. Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. *Sci. Total Environ.* 482–483, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.098>
- Burke, V., Greskowiak, J., Grünenbaum, N., Massmann, G., 2017a. Redox and Temperature Dependent Attenuation of Twenty Organic Micropollutants - A Systematic Column Study. *Water Environ. Res.* 89, 155–167. <https://doi.org/10.2175/106143016X14609975746000>
- Burke, V., Greskowiak, J., Grünenbaum, N., Massmann, G., 2017b. Redox and Temperature Dependent Attenuation of Twenty Organic Micropollutants - A Systematic Column Study. *Water Environ. Res.* 89, 155–167. <https://doi.org/10.2175/106143016X14609975746000>
- Burke, V., Treumann, S., Duennbier, U., Greskowiak, J., Massmann, G., 2013. Sorption behavior of 20 wastewater originated micropollutants in groundwater — Column experiments with pharmaceutical residues and industrial agents. *J. Contam. Hydrol.* 154, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.08.001>
- Burnett, W.C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S., Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* 66, 3–33. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000006066.21240.53>
- Cabeza, Y., Ahrens, L., Ronenb, D., Teijona, G., 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *J. Hazard. Mater.* 8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- Cary, L., Casanova, J., Gaaloul, N., Guerrot, C., 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Appl. Geochem.* 34, 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.004>
- Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J., 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73, 1335–1343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.070>
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947–954. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.058>

Crampon, M., Soulier, C., Sidoli, P., Hellal, J., Joulian, C., Charron, M., Guillemoto, Q., Picot-Colbeaux, G., Pettenati, M., 2021. Dynamics of Soil Microbial Communities During Diazepam and Oxazepam Biodegradation in Soil Flooded by Water From a WWTP. *Front. Microbiol.* 12, 742000. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.742000>

Cruz-Ayala, M.B., Megdal, S.B., 2020. An Overview of Managed Aquifer Recharge in Mexico and Its Legal Framework. *Water* 12, 474. <https://doi.org/10.3390/w12020474>

Dalton, H., Stirling, D.I., Quayle, J.R., 1982. Co-metabolism [and discussion]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 297, 481-596

Dibaj, M., Javadi, A.A., Akrami, M., Ke, K.-Y., Farmani, R., Tan, Y.-C., Chen, A.S., 2020. Modelling seawater intrusion in the Pingtung coastal aquifer in Taiwan, under the influence of sea-level rise and changing abstraction regime. *Hydrogeol. J.* 28, 2085–2103. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02172-4>

Dillon, P., 2005. Future management of aquifer recharge. *Hydrogeol. J.* 13, 313–316. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0413-6>

P. Dillon, E. Fern, et G. Massmann, « Managed Aquifer Recharge for Water Resilience », *Water*, vol. 12, 1846, p. 11, 2020, doi: doi:10.3390/w12071846.

Dillon, P., Stuyfzand, P., Grischek, T., Lluria, M., Pyne, R.D.G., Jain, R.C., Bear, J., Schwarz, J., Wang, W., Fernandez, E., Stefan, C., Pettenati, M., van der Gun, J., Sprenger, C., Massmann, G., Scanlon, B.R., Xanke, J., Jokela, P., Zheng, Y., Rossetto, R., Shamrukh, M., Pavelic, P., Murray, E., Ross, A., Bonilla Valverde, J.P., Palma Nava, A., Ansems, N., Posavec, K., Ha, K., Martin, R., Sapiano, M., 2019. Sixty years of global progress in managed aquifer recharge. *Hydrogeol. J.* 27, 1–30. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1841-z>

Dimitrov, S., Pavlov, T., Dimitrova, N., Georgieva, D., Nedelcheva, D., Kesova, A., Vasilev, R., Mekenyan, O., 2011. Simulation of chemical metabolism for fate and hazard assessment. II CATALOGIC simulation of abiotic and microbial degradation. *SAR QSAR Environ. Res.* 22, 719–755. <https://doi.org/10.1080/1062936X.2011.623322>

Drewes, J.E., Heberer, T., Rauch, T., Reddersen, K., 2003. Fate of Pharmaceuticals During Ground Water Recharge. *Groundw. Monit. Remediat.* 23, 64–72. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2003.tb00684.x>

Drewes, J.E., Heberer, T., Reddersen, K., 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Sci. Technol.* 46, 73–80. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0058>

Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034–1044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>

Du, B., Price, A.E., Scott, W.C., Kristofco, L.A., Ramirez, A.J., Chambliss, C.K., Yelderman, J.C., Brooks, B.W., 2014. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. *Sci. Total Environ.* 466–467, 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.126>

Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K., Koschorreck, J., 2018. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environ. Sci. Eur.* 30, 5. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>

- Famiglietti, J.S., 2014. The global groundwater crisis. *Nat. Clim. Change* 4, 945–948. <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Ferguson, G., Gleeson, T., 2012. Vulnerability of coastal aquifers to groundwater use and climate change. *Nat. Clim. Change* 2, 342–345. <https://doi.org/10.1038/nclimate1413>
- Ferguson, G., McIntosh, J.C., Warr, O., Sherwood Lollar, B., Ballentine, C.J., Famiglietti, J.S., Kim, J., Michalski, J.R., Mustard, J.F., Tarnas, J., McDonnell, J.J., 2021. Crustal Groundwater Volumes Greater Than Previously Thought. *Geophys. Res. Lett.* 48. <https://doi.org/10.1029/2021GL093549>
- Fernández-Escalante, E., Henao Casas, J.D., Vidal Medeiros, A.M., San Sebastián Sauto, J.S.S.S., 2020. Regulations and guidelines on water quality requirements for Managed Aquifer Recharge. International comparison. *Acque Sotter. - Ital. J. Groundw.* <https://doi.org/10.7343/as-2020-462>
- Fernández-Escalante, E., Sauto, J.S.S., Gil, R.C., 2019. Sites and Indicators of MAR as a Successful Tool to Mitigate Climate Change Effects in Spain. *Water* 11, 1943. <https://doi.org/10.3390/w11091943>
- Franco, A., Trapp, S., 2008. ESTIMATION OF THE SOIL–WATER PARTITION COEFFICIENT NORMALIZED TO ORGANIC CARBON FOR IONIZABLE ORGANIC CHEMICALS. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1995. <https://doi.org/10.1897/07-583.1>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resour. Res.* 28, 1955–1974. <https://doi.org/10.1029/92WR00607>
- Ghil, M., Allen, M.R., Dettinger, M.D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M.E., Robertson, A.W., Saunders, A., Tian, Y., Varadi, F., Yiou, P., 2002. ADVANCED SPECTRAL METHODS FOR CLIMATIC TIME SERIES: CLIMATIC TIME SERIES ANALYSIS. *Rev. Geophys.* 40, 3-1-3–41. <https://doi.org/10.1029/2000RG000092>
- Giger, W., Schaffner, C., Kohler, H.-P.E., 2006. Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes †. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7186–7192. <https://doi.org/10.1021/es061565j>
- Gleeson, T., Wada, Y., Bierkens, M.F.P., van Beek, L.P.H., 2012. Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. *Nature* 488, 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature11295>
- Golovko, O., Örn, S., Söregård, M., Frieberg, K., Nassazzi, W., Lai, F.Y., Ahrens, L., 2021. Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems. *Sci. Total Environ.* 754, 142122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142122>
- Greskowiak, J., Hamann, E., Burke, V., Massmann, G., 2017. The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater – A compilation of literature values for 82 substances. *Water Res.* 126, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.017>

- Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G., Nützmann, G., 2006. Modeling Seasonal Redox Dynamics and the Corresponding Fate of the Pharmaceutical Residue Phenazone During Artificial Recharge of Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6615–6621. <https://doi.org/10.1021/es052506t>
- Guillemoto, Q., Picot-Colbeaux, G., Valdes, D., Devau, N., Mathurin, F.A., Pettenati, M., Kloppmann, W., Mouchel, J.-M., 2022. Transfer of trace organic compounds in an operational soil-aquifer treatment system assessed through an intrinsic tracer test and transport modelling. *Sci. Total Environ.* 836, 155643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155643>
- Hart, D.S., Davis, L.C., Erickson, L.E., Callender, T.M., 2004. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchem. J.* 77, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2003.08.005>
- Heberer, T., Massmann, G., Fanck, B., Taute, T., Dünnbier, U., 2008. Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. *Chemosphere* 73, 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.056>
- Hebig, K.H., Groza, L.G., Sabourin, M.J., Scheytt, T.J., Ptacek, C.J., 2017. Transport behavior of the pharmaceutical compounds carbamazepine, sulfamethoxazole, gemfibrozil, ibuprofen, and naproxen, and the lifestyle drug caffeine, in saturated laboratory columns. *Sci. Total Environ.* 590–591, 708–719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.031>
- Hellauer, K., Karakurt, S., Sperlich, A., Burke, V., Massmann, G., Hübner, U., Drewes, J.E., 2018. Establishing sequential managed aquifer recharge technology (SMART) for enhanced removal of trace organic chemicals: Experiences from field studies in Berlin, Germany. *J. Hydrol.* 563, 1161–1168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.09.044>
- Hellauer, K., Martínez Mayerlen, S., Drewes, J.E., Hübner, U., 2019. Biotransformation of trace organic chemicals in the presence of highly refractory dissolved organic carbon. *Chemosphere* 215, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.166>
- Henzler, A.F., Greskowiak, J., Massmann, G., 2016. Seasonality of temperatures and redox zonation during bank filtration – A modeling approach. *J. Hydrol.* 535, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.01.044>
- Henzler, A.F., Greskowiak, J., Massmann, G., 2014. Modeling the fate of organic micropollutants during river bank filtration (Berlin, Germany). *J. Contam. Hydrol.* 156, 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.10.005>
- Hoppe-Jones, C., Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E., 2012. The role of microbial adaptation and biodegradable dissolved organic carbon on the attenuation of trace organic chemicals during groundwater recharge. *Sci. Total Environ.* 437, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.009>
- Hoppe-Jones, C., Oldham, G., Drewes, J.E., 2010. Attenuation of total organic carbon and unregulated trace organic chemicals in U.S. riverbank filtration systems. *Water Res.* 44, 4643–4659. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.022>
- Howard, K.W.F., Gelo, K.K., 2002. Intensive groundwater use in urban areas: the case of megacities. *Intensive Use Groundw. Chall. Oppor.* 484.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.* 18, 955–972. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00205-6)

- Hübner, U., Mische, U., Jekel, M., 2012. Optimized removal of dissolved organic carbon and trace organic contaminants during combined ozonation and artificial groundwater recharge. *Water Res.* 46, 6059–6068. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.001>
- Hübner, U., Wurzbacher, C., Helbling, D.E., Drewes, J.E., 2022. Engineering of managed aquifer recharge systems to optimize biotransformation of trace organic chemicals. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 27, 100343. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100343>
- Huggins, X., Gleeson, T., Kummu, M., Zipper, S.C., Wada, Y., Troy, T.J., Famiglietti, J.S., 2022. Hotspots for social and ecological impacts from freshwater stress and storage loss. *Nat. Commun.* 13, 439. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28029-w>
- Idier, D., Bertin, X., Thompson, P., Pickering, M.D., 2019. Interactions Between Mean Sea Level, Tide, Surge, Waves and Flooding: Mechanisms and Contributions to Sea Level Variations at the Coast. *Surv. Geophys.* 40, 1603–1630. <https://doi.org/10.1007/s10712-019-09549-5>
- Imig, A., Szabó, Z., Halytsia, O., Vracholi, M., Kleinert, V., Rein, A., 2022. A review on risk assessment in managed aquifer recharge. *Integr. Environ. Assess. Manag.* ieam.4584. <https://doi.org/10.1002/ieam.4584>
- Jalón-Rojas, I., Schmidt, S., Sottolichio, A., 2016. Evaluation of spectral methods for high-frequency multiannual time series in coastal transitional waters: advantages of combined analyses: Tests of spectral analysis on coastal time series. *Limnol. Oceanogr. Methods* 14, 381–396. <https://doi.org/10.1002/lom3.10097>
- Janna, H., Scrimshaw, M.D., Williams, R.J., Churchley, J., Sumpter, J.P., 2011. From Dishwasher to Tap? Xenobiotic Substances Benzotriazole and Tolyltriazole in the Environment. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3858–3864. <https://doi.org/10.1021/es103267g>
- Jasechko, S., Birks, S.J., Gleeson, T., Wada, Y., Fawcett, P.J., Sharp, Z.D., McDonnell, J.J., Welker, J.M., 2014. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. *Water Resour. Res.* 50, 8845–8867. <https://doi.org/10.1002/2014WR015809>
- Jia, Y., Aagaard, P., Breedveld, G.D., 2007. Sorption of triazoles to soil and iron minerals. *Chemosphere* 67, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.021>
- Jin, Q., Bethke, C.M., 2005. Predicting the rate of microbial respiration in geochemical environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1133–1143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.010>
- Jin, S., Feng, G., 2013. Large-scale variations of global groundwater from satellite gravimetry and hydrological models, 2002–2012. *Glob. Planet. Change* 106, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.02.008>
- Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241–248. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)
- Kiecak, A., Breuer, F., Stumpp, C., 2019a. Column Experiments on Sorption Coefficients and Biodegradation Rates of Selected Pharmaceuticals in Three Aquifer Sediments. *Water* 12, 14. <https://doi.org/10.3390/w12010014>
- Kiecak, A., Sassine, L., Boy-Roura, M., Elsner, M., Mas-Pla, J., Le Gal La Salle, C., Stumpp, C., 2019b. Sorption properties and behaviour at laboratory scale of selected pharmaceuticals using batch experiments. *J. Contam. Hydrol.* 225, 103500. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103500>

- Kim, J.-H., Lee, J., Cheong, T.-J., Kim, R.-H., Koh, D.-C., Ryu, J.-S., Chang, H.-W., 2005. Use of time series analysis for the identification of tidal effect on groundwater in the coastal area of Kimje, Korea. *J. Hydrol.* 11. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.06.004>
- Kirk, R.W.V., Contor, B.A., Morrisett, C.N., Null, S.E., Loibman, A.S., 2020. Potential for Managed Aquifer Recharge to Enhance Fish Habitat in a Regulated River. *Water* 12, 673. <https://doi.org/10.3390/w12030673>
- Kloppmann, W., Chikurel, H., Picot, G., Guttman, J., Pettenati, M., Aharoni, A., Guerrot, C., Millot, R., Gaus, I., Wintgens, T., 2009. B and Li isotopes as intrinsic tracers for injection tests in aquifer storage and recovery systems. *Appl. Geochem.* 24, 1214–1223. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.006>
- Kløve, B., Ala-Aho, P., Bertrand, G., Gurdak, J.J., Kupfersberger, H., Kværner, J., Muotka, T., Mykrä, H., Preda, E., Rossi, P., Uvo, C.B., Velasco, E., Pulido-Velazquez, M., 2014. Climate change impacts on groundwater and dependent ecosystems. *J. Hydrol.* 518, 250–266. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.037>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lapworth, D.J., Lopez, B., Laabs, V., Kozel, R., Wolter, R., Ward, R., Vargas Amelin, E., Besien, T., Claessens, J., Delloye, F., Ferretti, E., Grath, J., 2019. Developing a groundwater watch list for substances of emerging concern: a European perspective. *Environ. Res. Lett.* 14, 035004. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaf4d7>
- Laws, B.V., Dickenson, E.R.V., Johnson, T.A., Snyder, S.A., Drewes, J.E., 2011. Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge. *Sci. Total Environ.* 409, 1087–1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.021>
- Le Gaudu, M., Thiebault, T., Quénéa, K., Alliot, F., Guigon, E., Le Callonnec, L., 2022. Trace organic contaminants within solid matrices along an anthropized watercourse: Organo-mineral controls on their spatial distribution. *Sci. Total Environ.* 822, 153601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153601>
- Leibundgut, C., Seibert, J., 2011. Tracer Hydrology, in: *Treatise on Water Science*. Elsevier, pp. 215–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00036-1>
- Li, W.-L., Zhang, Z.-F., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Song, W.-W., Li, Y.-F., 2018. An evaluation on the intra-day dynamics, seasonal variations and removal of selected pharmaceuticals and personal care products from urban wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 640–641, 1139–1147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.362>
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R.S., 2013. Biodegradation of three selected benzotriazoles in aquifer materials under aerobic and anaerobic conditions. *J. Contam. Hydrol.* 151, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.05.006>
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R.S., 2011. Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. *Water Res.* 45, 5005–5014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.001>
- Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T.A., 2005. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5209–5218. <https://doi.org/10.1021/es0484146>

- Loizeau, S., Rossier, Y., Gaudet, J.-P., Refloch, A., Besnard, K., Angulo-Jaramillo, R., Lassabatere, L., 2017. Water infiltration in an aquifer recharge basin affected by temperature and air entrapment. *J. Hydrol. Hydromech.* 65, 222–233. <https://doi.org/10.1515/johh-2017-0010>
- Lomb, N.R., 1976. Least-squares frequency analysis of unequally spaced data. *Astrophys. Space Sci.* 39, 447–462. <https://doi.org/10.1007/BF00648343>
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
- Lovrinović, I., Bergamasco, A., Srzić, V., Cavallina, C., Holjević, D., Donnici, S., Erceg, J., Zaggia, L., Tosi, L., 2021. Groundwater Monitoring Systems to Understand Sea Water Intrusion Dynamics in the Mediterranean: The Neretva Valley and the Southern Venice Coastal Aquifers Case Studies. *Water* 13, 561. <https://doi.org/10.3390/w13040561>
- Lyard, F.H., Allain, D.J., Cancet, M., Carrère, L., Picot, N., 2021. FES2014 global ocean tide atlas: design and performance. *Ocean Sci.* 17, 615–649. <https://doi.org/10.5194/os-17-615-2021>
- Maeng, S.K., Ameda, E., Sharma, S.K., Grützmacher, G., Amy, G.L., 2010. Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* 44, 4003–4014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.035>
- Maeng, S.K., Sharma, S.K., Lekkerkerker-Teunissen, K., Amy, G.L., 2011. Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. *Water Res.* 45, 3015–3033. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.017>
- Maoz, A., Chefetz, B., 2010. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions. *Water Res.* 44, 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.019>
- Mardhel, V., Pinson, S., Allier, D., 2020. Description of an indirect method (IDPR) to determine spatial distribution of infiltration and runoff and its hydrogeological applications to the French territory. *J. Hydrol.* 592, 125609. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125609>
- Masciopinto, C., Carrieri, C., 2002. Assessment of Water Quality After 10 Years of Reclaimed Water Injection: The Nardò Fractured Aquifer (Southern Italy). *Ground Water Monit. Remediat.* 22 (1), 88–87. <https://doi.org/doi.org/10.1111/j.1745-6592.2002.tb00657.x>
- Massmann, G., Greskowiak, J., Dünnbier, U., Zuehlke, S., Knappe, A., Pekdeger, A., 2006. The impact of variable temperatures on the redox conditions and the behaviour of pharmaceutical residues during artificial recharge. *J. Hydrol.* 328, 141–156. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.12.009>
- Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T., Pekdeger, A., 2008. Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin: a multi-tracer approach. *Hydrol. Process.* 22, 788–801. <https://doi.org/10.1002/hyp.6649>
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 55, 50–72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Miotlinski, K., Barry, K., Breton, M., 2010. Alice Springs SAT Project Hydrological and Water Quality Monitoring Report 2008-2009 (Report of the NWC Raising National Water Standards

project: Facilitating recycling of stormwater and reclaimed water via aquifers. No. Water for a Healthy Country Flagship Report series ISSN: 1835-095X).

Muntau, M., Schulz, M., Jewell, K.S., Hermes, N., Hübner, U., Ternes, T., Drewes, J.E., 2017. Evaluation of the short-term fate and transport of chemicals of emerging concern during soil-aquifer treatment using select transformation products as intrinsic redox-sensitive tracers. *Sci. Total Environ.* 583, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.165>

Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)

Négrel, P., Guerrot, C., Millot, R., 2007. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France: influence of sources and hydrogeochemical implications. *Isotopes Environ. Health Stud.* 43, 179–196. <https://doi.org/10.1080/10256010701550773>

Nelson, E.D., Do, H., Lewis, R.S., Carr, S.A., 2011. Diurnal Variability of Pharmaceutical, Personal Care Product, Estrogen and Alkylphenol Concentrations in Effluent from a Tertiary Wastewater Treatment Facility. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1228–1234. <https://doi.org/10.1021/es102452f>

Nham, H.T.T., Greskowiak, J., Nödler, K., Rahman, M.A., Spachos, T., Rusteberg, B., Massmann, G., Sauter, M., Licha, T., 2015. Modeling the transport behavior of 16 emerging organic contaminants during soil aquifer treatment. *Sci. Total Environ.* 514, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.096>

Ousrhire, A., Ghafiri, A., 2022. Artificial aquifer recharge: systematic mapping study. *Water Pract. Technol.* 17, 1706–1727. <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.082>

Palmer, M., Liu, J., Matthews, J., Mumba, M., D’Odorico, P., 2015. Water Security: Gray or Green? *Science.* <https://doi.org/10.1126/science.349.6248.584-a>

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Report No. 6-A43), Techniques and Methods. Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>

Patterson, B.M., Shackleton, M., Furness, A.J., Bekele, E., Pearce, J., Linge, K.L., Buseti, F., Spadek, T., Toze, S., 2011. Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 122, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.11.003>

Patterson, B.M., Shackleton, M., Furness, A.J., Pearce, J., Descourvieres, C., Linge, K.L., Buseti, F., Spadek, T., 2010. Fate of nine recycled water trace organic contaminants and metal(loid)s during managed aquifer recharge into a anaerobic aquifer: Column studies. *Water Res.* 44, 1471–1481. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.044>

Pereira, L.C., de Souza, A.O., Bernardes, M.F.F., Pazin, M., Tasso, M.J., Pereira, P.H., Dorta, D.J., 2015. A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13800–13823. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4896-6>

Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 72, 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

Prudhomme, C., Giuntoli, I., Robinson, E.L., Clark, D.B., Arnell, N.W., Dankers, R., Fekete, B.M., Franssen, W., Gerten, D., Gosling, S.N., Hagemann, S., Hannah, D.M., Kim, H., Masaki, Y., Satoh,

- Y., Stacke, T., Wada, Y., Wisser, D., 2014. Hydrological droughts in the 21st century, hotspots and uncertainties from a global multimodel ensemble experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 3262–3267. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222473110>
- Ptak, T., Piepenbrink, M., Martac, E., 2004. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport—a review of some recent developments. *J. Hydrol.* 294, 122–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.01.020>
- Qi, Y., Yu, H., Fu, Q., Chen, Q., Ran, J., Yang, Z., 2022. Future Changes in Drought Frequency Due To Changes in the Mean and Shape of the PDSI Probability Density Function Under RCP4.5 Scenario. *Front. Earth Sci.* 10, 857885. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.857885>
- Rauch-Williams, T., Hoppe-Jones, C., Drewes, J.E., 2009. The role of organic matter in the removal of emerging trace organic chemicals during managed aquifer recharge. *Water Res.* 44, 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.027>
- Reemtsma, T., Miehe, U., Duennbier, U., Jekel, M., 2010. Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles. *Water Res.* 44, 596–604. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.016>
- Refsgaard, J.C., Henriksen, H.J., 2004. Modelling guidelines—terminology and guiding principles. *Adv. Water Resour.* 27, 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2003.08.006>
- Regnery, J., Gerba, C.P., Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E., 2017. The importance of key attenuation factors for microbial and chemical contaminants during managed aquifer recharge: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47, 1409–1452. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1369234>
- Regnery, J., Wing, A.D., Alidina, M., Drewes, J.E., 2015. Biotransformation of trace organic chemicals during groundwater recharge: How useful are first-order rate constants? *J. Contam. Hydrol.* 179, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.05.008>
- Rodríguez-Escales, P., Barba, C., Sanchez-Vila, X., Jacques, D., Folch, A., 2020. Coupling Flow, Heat, and Reactive Transport Modeling to Reproduce *In Situ* Redox Potential Evolution: Application to an Infiltration Pond. *Environ. Sci. Technol.* acs.est.0c03056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03056>
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J., 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log KOC vs. log KOW correlations. *Chemosphere* 31, 4489–4514. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00327-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00327-5)
- Sanz-Prat, A., Greskowiak, J., Burke, V., Rivera Villarreyes, C.A., Krause, J., Monninkhoff, B., Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Duennbier, U., Massmann, G., 2020. A model-based analysis of the reactive transport behaviour of 37 trace organic compounds during field-scale bank filtration. *Water Res.* 173, 115523. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115523>
- Scanlon, B.R., Healy, R.W., Cook, P.G., 2002. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. *Hydrogeol. J.* 22. <https://doi.org/10.1007/s10040-001-0176-2>
- Scargle, J.D., 1982. Studies in astronomical time series analysis. II - Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. *Astrophys. J.* 263, 835. <https://doi.org/10.1086/160554>
- Schaffer, M., Boxberger, N., Börnick, H., Licha, T., Worch, E., 2012. Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere* 87, 513–520. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.053>

- Schaffer, M., Kröger, K.F., Nödler, K., Ayora, C., Carrera, J., Hernández, M., Licha, T., 2015. Influence of a compost layer on the attenuation of 28 selected organic micropollutants under realistic soil aquifer treatment conditions: Insights from a large scale column experiment. *Water Res.* 74, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.010>
- Schaffer, M., Licha, T., 2015. A framework for assessing the retardation of organic molecules in groundwater: Implications of the species distribution for the sorption-influenced transport. *Sci. Total Environ.* 524–525, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.006>
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., Heberer, T., 2005. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.042>
- Scheytt, T.J., Mersmann, P., Heberer, T., 2006. Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *J. Contam. Hydrol.* 83, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.11.002>
- Schulze-Makuch, D., 2005. Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior. *Groundwater* 43, 443–456. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.0051.x>
- Sengar, A., Vijayanandan, A., 2022. Human health and ecological risk assessment of 98 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) detected in Indian surface and wastewaters. *Sci. Total Environ.* 807, 150677. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150677>
- Shammas, M.I., 2008. The effectiveness of artificial recharge in combating seawater intrusion in Salalah coastal aquifer, Oman. *Environ. Geol.* 55, 191–204. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0975-4>
- Shamsudduha, M., Taylor, R.G., 2020. Groundwater storage dynamics in the world's large aquifer systems from GRACE: uncertainty and role of extreme precipitation. *Earth Syst. Dyn.* 11, 755–774. <https://doi.org/10.5194/esd-11-755-2020>
- Sharma, L., Greskowiak, J., Ray, C., Eckert, P., Prommer, H., 2012. Elucidating temperature effects on seasonal variations of biogeochemical turnover rates during riverbank filtration. *J. Hydrol.* 428–429, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.028>
- Sharma, S.K., Kennedy, M.D., 2017. Soil aquifer treatment for wastewater treatment and reuse. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119, 671–677. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.013>
- Shiklomanov, I.A., 2000. Appraisal and Assessment of World Water Resources. *Water Int.* 25, 11–32. <https://doi.org/10.1080/02508060008686794>
- Shubo, T., Fernandes, L., Montenegro, S.G., 2020. An Overview of Managed Aquifer Recharge in Brazil. *Water* 12, 1072. <https://doi.org/10.3390/w12041072>
- Siebert, S., Burke, J., Faures, J.M., Frenken, K., Hoogeveen, J., Döll, P., Portmann, F.T., 2010. Groundwater use for irrigation – a global inventory. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 1863–1880. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1863-2010>
- Simmons, C.T., Fenstemaker, T.R., Sharp, J.M., 2001. Variable-density groundwater flow and solute transport in heterogeneous porous media: approaches, resolutions and future challenges. *J. Contam. Hydrol.* 52, 245–275. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00160-7)

- Sprenger, C., Hartog, N., Hernández, M., Vilanova, E., Grützmacher, G., Scheibler, F., Hannappel, S., 2017. Inventory of managed aquifer recharge sites in Europe: historical development, current situation and perspectives. *Hydrogeol. J.* 25, 1909–1922. <https://doi.org/10.1007/s10040-017-1554-8>
- Srzić, V., Lovrinović, I., Racetin, I., Pletikosić, F., 2020. Hydrogeological Characterization of Coastal Aquifer on the Basis of Observed Sea Level and Groundwater Level Fluctuations: Neretva Valley Aquifer, Croatia. *Water* 12, 348. <https://doi.org/10.3390/w12020348>
- Stefan, C., Ansems, N., 2018. Web-based global inventory of managed aquifer recharge applications. *Sustain. Water Resour. Manag.* 4, 153–162. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0212-6>
- Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T.A., 2008. Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6415–6423. <https://doi.org/10.1021/es702959a>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Tang, G., Mayes, M.A., Parker, J.C., Jardine, P.M., 2010. CXTFIT/Excel—A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments. *Comput. Geosci.* 36, 1200–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2010.01.013>
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 3584–3595. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.041>
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Thiebault, T., Fougère, L., Destandau, E., Réty, M., Jacob, J., 2019. Impact of meteorological and social events on human-excreted contaminant loads in raw wastewater: From daily to weekly dynamics. *Chemosphere* 230, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.221>
- Thornthwaite, C.W., 1948. An Approach toward a Rational Classification of Climate. *Geogr. Rev.* 38, 55. <https://doi.org/10.2307/210739>
- Togola, A., Baran, N., Coureau, C., 2014. Advantages of online SPE coupled with UPLC/MS/MS for determining the fate of pesticides and pharmaceutical compounds. *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1181–1191. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7248-8>
- Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.-H., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review. *Water Res.* 133, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Tran, N.H., Uruse, T., Ngo, H.H., Hu, J., Ong, S.L., 2013. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 146, 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>
- Trenberth, K.E., Dai, A., van der Schrier, G., Jones, P.D., Barichivich, J., Briffa, K.R., Sheffield, J., 2014. Global warming and changes in drought. *Nat. Clim. Change* 4, 17–22. <https://doi.org/10.1038/nclimate2067>

- Tzoraki, O., Dokou, Z., Christodoulou, G., Gaganis, P., Karatzas, G., 2018. Assessing the efficiency of a coastal Managed Aquifer Recharge (MAR) system in Cyprus. *Sci. Total Environ.* 626, 875–886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.160>
- Vallejos, A., Sola, F., Pulido-Bosch, A., 2015. Processes Influencing Groundwater Level and the Freshwater-Saltwater Interface in a Coastal Aquifer. *Water Resour. Manag.* 29, 679–697. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0621-3>
- Van Houtte, E., Verbauwhede, J., 2012. Sustainable groundwater management using reclaimed water: the Torrelee/St-André case in Flanders, Belgium. *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua* 61, 473–483. <https://doi.org/10.2166/aqua.2012.057b>
- van Vliet, M.T.H., Jones, E.R., Flörke, M., Franssen, W.H.P., Hanasaki, N., Wada, Y., Yearsley, J.R., 2021. Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies. *Environ. Res. Lett.* 16, 024020. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abbfc3>
- Vandenbohede, A., Van Houtte, E., Lebbe, L., 2009. Sustainable groundwater extraction in coastal areas: a Belgian example. *Environ. Geol.* 57, 735–747. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1351-8>
- Vandenbohede, A., Van Houtte, E., Lebbe, L., 2008. Groundwater flow in the vicinity of two artificial recharge ponds in the Belgian coastal dunes. *Hydrogeol. J.* 16, 1669–1681. <https://doi.org/10.1007/s10040-008-0326-x>
- VanderPlas, J.T., 2018. Understanding the Lomb–Scargle Periodogram. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 236, 16. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aab766>
- Vittecoq, B., Lachassagne, P., Lanini, S., Maréchal, J.C., 2010. Évaluation des ressources en eau de la Martinique : calcul spatialisé de la pluie efficace et validation à l'échelle du bassin versant. *Rev. Sci. Eau* 23, 361–373. <https://doi.org/10.7202/045098ar>
- Voss, K.A., Famiglietti, J.S., Lo, M., de Linage, C., Rodell, M., Swenson, S.C., 2013. Groundwater depletion in the Middle East from GRACE with implications for transboundary water management in the Tigris-Euphrates-Western Iran region: GROUNDWATER DEPLETION IN THE MIDDLE EAST FROM GRACE. *Water Resour. Res.* 49, 904–914. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20078>
- Wada, Y., van Beek, L.P.H., van Kempen, C.M., Reckman, J.W.T.M., Vasak, S., Bierkens, M.F.P., 2010. Global depletion of groundwater resources: GLOBAL GROUNDWATER DEPLETION. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GL044571>
- Wang, Z., Walker, G.W., Muir, D.C.G., Nagatani-Yoshida, K., 2020. Toward a Global Understanding of Chemical Pollution: A First Comprehensive Analysis of National and Regional Chemical Inventories. *Environ. Sci. Technol.* 54, 2575–2584. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06379>
- Werner, A.D., Bakker, M., Post, V.E.A., Vandenbohede, A., Lu, C., Ataie-Ashtiani, B., Simmons, C.T., Barry, D.A., 2013. Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges. *Adv. Water Resour.* 51, 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.004>
- Wilkinson, J.L., Boxall, A.B.A., Kolpin, D.W., Leung, K.M.Y., Lai, R.W.S., Galbán-Malagón, C., Adell, A.D., Mondon, J., Metian, M., Marchant, R.A., Bouzas-Monroy, A., Cuni-Sanchez, A., Coors, A., Carriquiriborde, P., Rojo, M., Gordon, C., Cara, M., Moermond, M., Luarte, T., Petrosyan, V., Perikhanyan, Y., Mahon, C.S., McGurk, C.J., Hofmann, T., Kormoker, T., Iniguez, V., Guzman-Otazo, J., Tavares, J.L., Gildasio De Figueiredo, F., Razzolini, M.T.P., Dougnon, V., Gbaguidi, G., Traoré, O., Blais, J.M., Kimpe, L.E., Wong, M., Wong, D., Ntchantcho, R., Pizarro, J., Ying, G.-G.,

Chen, C.-E., Páez, M., Martínez-Lara, J., Otamonga, J.-P., Poté, J., Ifo, S.A., Wilson, P., Echeverría-Sáenz, S., Udikovic-Kolic, N., Milakovic, M., Fatta-Kassinos, D., Ioannou-Ttofa, L., Belušová, V., Vymazal, J., Cárdenas-Bustamante, M., Kassa, B.A., Garric, J., Chaumot, A., Gibba, P., Kunchulia, I., Seidensticker, S., Lyberatos, G., Halldórsson, H.P., Melling, M., Shashidhar, T., Lamba, M., Nastiti, A., Supriatin, A., Pourang, N., Abedini, A., Abdullah, O., Gharbia, S.S., Pilla, F., Chefetz, B., Topaz, T., Yao, K.M., Aubakirova, B., Beisenova, R., Olaka, L., Mulu, J.K., Chatanga, P., Ntuli, V., Blama, N.T., Sherif, S., Aris, A.Z., Looi, L.J., Niang, M., Traore, S.T., Oldenkamp, R., Ogunbanwo, O., Ashfaq, M., Iqbal, M., Abdeen, Z., O’Dea, A., Morales-Saldaña, J.M., Custodio, M., de la Cruz, H., Navarrete, I., Carvalho, F., Gogra, A.B., Koroma, B.M., Cerkvenik-Flajs, V., Gombač, M., Thwala, M., Choi, K., Kang, H., Ladu, J.L.C., Rico, A., Amerasinghe, P., Sobek, A., Horlitz, G., Zenker, A.K., King, A.C., Jiang, J.-J., Kariuki, R., Tumbo, M., Tezel, U., Onay, T.T., Lejju, J.B., Vystavna, Y., Vergeles, Y., Heinzen, H., Pérez-Parada, A., Sims, D.B., Figy, M., Good, D., Teta, C., 2022. Pharmaceutical pollution of the world’s rivers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 119, e2113947119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>

Yamamoto, H., Nakamura, Yudai, Moriguchi, S., Nakamura, Yuki, Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Res.* 43, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>

Yuan, J., Van Dyke, M.I., Huck, P.M., 2016. Water reuse through managed aquifer recharge (MAR): assessment of regulations/guidelines and case studies. *Water Qual. Res. J.* 51, 357–376. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2016.022>

Zechmeister, M., Kürster, M., 2009. The generalised Lomb-Scargle periodogram. A new formalism for the floating-mean and Keplerian periodograms. *Astron. Astrophys.* 496, 577–584. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:200811296>

Zhang, H., Xu, Y., Kanyerere, T., 2020. A review of the managed aquifer recharge: Historical development, current situation and perspectives. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 118–119, 102887. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102887>

Zheng, Y., Vanderzalm, J., Hartog, N., Escalante, E.F., Stefan, C., 2022. The 21st century water quality challenges for managed aquifer recharge: towards a risk-based regulatory approach. *Hydrogeol. J.* <https://doi.org/10.1007/s10040-022-02543-z>

Livres et chapitres de livres

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition. ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York.

Artimo, A., Puurunen, O., Sami, S., 2020. Case Study 2: Managed Aquifer Recharge for Drinking Water Supply, Turku Region, Southwestern Finland, in: *MANAGING AQUIFER RECHARGE A Showcase for Resilience and Sustainability*. Yan Zheng, Andrew Ross, Karen Villholth and Peter Dillon (eds), Paris, UNESCO.

Bear, J., Cheng, A., Sorek, S., Ouazar, D., Herrera, I., 1999. *Seawater intrusion in coastal aquifers : concepts, methods, and practices*.

Chapelle, F. (Geological S., Columbia, SC (United States)), 1993. *Ground-water microbiology and geochemistry*. New York, NY (United States); John Wiley and Sons, United States.

Cowpertwait, P.S.P., Metcalfe, A.V., 2009. *Introductory time series with R, Use R!* Springer, Dordrecht Heidelberg London New York.

Dashora, Y., Dillon, P., Maheshwari, B., Soni, P., Mittal, H.K., Dashora, R., Singh, P.K., Purohit, R.C., Katara, P., 2020. Case Study 4: Recharge structures in ephemeral streams in Dharta watershed, Rajasthan, India, in: *MANAGING AQUIFER RECHARGE A Showcase for Resilience and Sustainability*. Yan Zheng, Andrew Ross, Karen Villholth and Peter Dillon (eds), Paris, UNESCO., pp. 105–112.

de. Marsily, G., 1983. *Hydrogéologie Quantitative*. 216 pp., 11 p1. Paris, New York, Milan, Mexico, Rio de Janeiro: Masson. ISBN 2 225 75504 3 (paperback). *Geol. Mag.* 120, 94–94. <https://doi.org/10.1017/S0016756800025127>

Elkayam, R., Negev, I., Lev, O., 2020. Case Study 6: Soil Aquifer Treatment of Secondary Effluent for Irrigation in the Negev desert area, Israel, in: *MANAGING AQUIFER RECHARGE A Showcase for Resilience and Sustainability*. Yan Zheng, Andrew Ross, Karen Villholth and Peter Dillon (eds), Paris, UNESCO., pp. 124–130.

Huet, S., Bouvier, A., Poursat, M.-A., Jolivet, E., 2004. *Statistical tools for nonlinear regression: a practical guide with S-PLUS and R examples*, 2nd ed. ed, Springer series in statistics. Springer, New York.

Kloppmann, W., Aharoni, A., Chikurel, H., Dillon, P., Gaus, I., Guttman, J., Kraitzer, T., Kremer, S., Masciopinto, C., Pavelic, P., Picot-Colbeaux, G., Pettenati, M., Miotlinski, K., 2012. Use of groundwater models for prediction and optimisation of the behaviour of MAR sites, in: *Water Reclamation Technologies for Safe Managed Aquifer Recharge*. pp. 311–349.

Picot-Colbeaux, G., Mathurin, F., Pettenati, M., Nakache, F., Guillemoto, Q., Baïssat, M., Devau, N., Gosselin, M., Allain, D., Neyens, D., Lartigaut, C., Dufour, E., Togola, A., Depraz, O., Nauleau, F., 2020. Sustainable Managed Aquifer Recharge (MAR) – Soil Aquifer Treatment system to protect coastal ecosystem in Agon-Coutainville (Normandy), France, in: Zheng, Y., Ross, A., Villholth, K., Dillon, P. (Eds.), *Exemplary Case Studies of Sustainable and Economic Managed Aquifer Recharge*, UNESCO-IAH-GRIPP Publication. A UNESCO-IAH-GRIPP Publication.

Margat, J., Collin, J.-J., 1992. L'avenir de l'eau souterraine : la gestion active des aquifères, in: *L'avenir de l'eau. Quelques réponses des sciences hydrotechniques à une inquiétude mondiale. Vingt deuxièmes journées de l'hydraulique*. Paris, 15-17 septembre 1992. Tome 4, 1992. p. 9.

Monod, J., 1949. The Growth of Bacterial Cultures. *Annu Rev Microbiol* 371–393.

Richert, J.G., 1900. *On Artificial Underground Water*, . C. E. Fritze's Royal Book-Store. ed. Stockholm.

Seilmayer, M., 2019. *spectral: Common Methods of Spectral Data Analysis*.

Shumway, R.H., Stoffer, D.S., 2017. *Time Series Analysis and Its Applications. With R Examples*, Fourth Edition. ed. Springer Texts in Statistics, New York, NY.

Simon, B., 2007. *La marée océanique côtière*, Collection “Synthèses.” Institut océanographique, Paris.

Stuyfzand, P.J. *Hydrogeochemical Processes During Riverbank Filtration and Artificial Recharge of Polluted Sur-face Waters: Zonation, Identification, and Quantification*. In *Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries*; Shamrukh, M., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; pp. 97-128. ISBN 978-94-007-0026-0.

Zheng, Y., 2020. Case Study 1: A resilient drinking water supply using aquifer storage and recovery for coastal communities in Batiaghata, Khulna, Bangladesh, in: **MANAGING AQUIFER RECHARGE A Showcase for Resilience and Sustainability**. Yan Zheng, Andrew Ross, Karen Villholth and Peter Dillon (eds), Paris, UNESCO., pp. 82–89.

Rapports

Ahmed, K.M., Sultana, S., Chowdhury, T., Islam, R., Delwaruzzaman, M., Mahtab-ul Alam, S.M., Ravenscroft, P., Tuinhof, A., Onabolu, B., Akhter, N., Mahmud, M.N., Rahman, M.S., Ghosh, S.K.,

Assises de l'eau, 2020. Bilan des Assises de l'eau du Comité national de l'eau du 16 juillet 2020.

ANSES, 2016. Risques sanitaires liés à la recharge artificielle de nappes d'eau souterraine. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. ANSES.

Blanc, P., Devau, N., Pettenati, M., Picot, G., Mauffret, A., 2016. **FRAME : Treatment process and contaminant behavior in porous media models considering the most relevant factors determining CEC attenuation** 45p.

Casanova, J., Cagnimel, M., Devau, N., Pettenati, M., 2013. Recharge artificielle des eaux souterraines : état de l'art et perspectives 227.

Commune d'Agon-Coutainville, 2013. Profil de vulnérabilité. Rapport technique. eau seine normandie - la manche - ARS - Ifremer.

Department of Water Affairs (South Africa), 2010. The Atlantis Water Resource Management Scheme : 30 years of Artificial Groundwater Recharge. (No. PRSA 000/00/11609/10 Activity 17 (AR5.1), Strategy and Guideline Development for National Groundwater Planning Requirements.

Dupret, L.; Poncet, J.; Lautribou, J.P.; Hommeril, P. Carte géol. France (1/50000), feuille COUTANCES (142) - Orléans : Bureau de recherches géologiques et minières, 58 p. Carte géologique par DUPRET L., PONCET J., LAUTRIDOU J.P, HOMMERIL P. et coll. (1987).; BRGM: Paris, 1987;

Dillon, P., Alley, W., Zheng, Y., Vanderzalm, J., Ward, J., Megdal, S., Hipke, W., Thomas, P., Tuthill, D., Carlson, R., 2022. Managed Aquifer Recharge: Overview and Governance. IAH special publication.

Dörfliger, N., Crochet, P., Guerrin, R., Jozja, N., Marsaud, B., Mondain, P.H., Muet, P., Plagnes, V., 2010. Guide méthodologique Les outils de l'hydrogéologie karstique pour la caractérisation de la structure et du fonctionnement des systèmes karstiques et l'évaluation de leur ressource 224.

Feranec, J., 2016. Project CORINE land cover, in: European Landscape Dynamics. CRC Press, pp. 39–44.

Ferreira, J.P.L., Oliveira, M., Diamantino, C., João Moinante, M., Medeiros, A., 2007. **DELIVERABLE 31 - Inventory of alternative water sources for each Test site, G A B A R D I N E groundwater artificial recharge based on alternative sources of water: advanced integrated technologies and management.**

Garceran, R., 2017. Installation report of three imaGeau “Subsurface Monitoring Device” (SMD) and two data loggers in Agon-Coutainville, littoral of Manche department in France., Aquanes. ImagEeau.

- IPCC, 2022. Climate change 2022 :impacts, adaptation, and vulnerability (No. [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegria, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)] Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 3056 pp.,). Intergovernmental Panel on Climate Change, [Geneva].
- Kloppmann, W., 2015. Traçages multi-isotopiques : des égouts aux cathédrales. Habilitation à diriger des recherches,. Université d'Orléans.
- Lartigaut, C., 2019. Rapport de Stage BRGM.
- Lithologic, 2014. Mise en place de trois nouveaux piézomètres de contrôle au sein de la roselière de la station d'épuration d'Agon-Coutainville.
- NRMCC, EPHC, and NHMRC, 2009. Australian Guidelines for water recycling, managing health and environmental risks, vol 2C: managed aquifer recharge. Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council National Health and Medical Research Council.
- OFB, 2020, 2020. Eau et milieux aquatiques - Les chiffres clés - Édition 2020 128.
- OMS, 2003. State of the art report health risks in aquifer recharge using reclaimed water. World Health Organization.
- Organisation des Nations Unies, 2022. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2022 : Eaux souterraines : rendre visible l'invisible. UNESCO, Paris.
- Pettenati, M., Dörfliger, N., 2019. Des solutions fondées sur la nature pour s'adapter au changement climatique. Rapport au Premier ministre et au Parlement. Chapitre D. Eau et biodiversité. Observatoire national sur les effets du réchauffement climatique 306.
- Pettenati, M., Picot-Colbeaux, G., Mathurin, F., Soulier, C., Togola, A., Devau, N., Lartigaut, C., Thomas, L., Aurouet, A., Thierion, C., Wissocq, A., Baïssset, M., Neyens, D., 2019. Novel monitoring-modelling systems to manage qualitative and quantitative status of coastal aquifers (Deliverable H2020-WATER No. D2.3.1), AquaNES, Demonstrating synergies in combined natural and engineered processes for wastertreatment systems.
- Picot-Colbeaux, G., Devau, N., Pettenati, M., Akrou, R., Blanc, P., Thiéry, D., 2018. D3.2 Developments of a multi-scale modeling tool to describe the fate and transport of CECs, TPs and pathogens through IPR strategies (No. WaterJPI2013- FRAME Report), Water Challenges for a Challenging World – Joint Programming initiative –.
- Pyne, R.D.G., 1995. Groundwater Recharge and Wells: A Guide to Aquifer Storage Recovery.
- RAM, 2020. Références Altimétriques Maritimes, Ports de France métropolitaine et d'outre-mer Cotes du zéro hydrographique et niveaux caractéristiques de la marée. SHOM.
- Mohamed Shamrukh (Ed.), Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 97–128. Conference proceedings
- SAUR, 2014. Bilan annuel du système d'assainissement. STEP d'Agon Coutainville.
- Seguin, J.-J., 2015. Méthodes d'évaluation de la recharge des nappes (No. BRGM/RP-65635-FR). BRGM.

Parker, J., Van Genuchten, M., 1984. Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments. Va Agric Exp Sin Bull 84–3.

Préfecture de la Manche, 2001. Arrêté préfectoral autorisant et réglementant la station d'épuration et l'épandage des boues de la commune de Agon-Coutainville.

Thiéry, 2021. Modélisation 3D du transport de masse et du transfert thermique avec le code de calcul MARTHE version 7.5 (No. BRGM/RP-64765-FR).

Thiéry, D. Code de Calcul MARTHE Version 7.8 Modélisation 3D Des Écoulements et Des Transferts Dans Les Hydrosys-tèmes. Rapport BRGM/RP-69541-FR; 2020; p. 345 p., 160 fig;

Thiéry, D. Logiciel GARDÉNIA Version v8.2 Mise à Jour Version v8.7. Guide d'utilisation. Rapport BRGM/RP62797-FR; BRGM, 2014; p. 138 p., 67 fig., 2 ann.;

Thiéry, D. Code de Calcul CATHERINE - Principe et Mode d'emploi. Rapport BRGM RP-61430-FR; 2012; p. 41 p., 16 fig., 5 tabl.

Thiéry, D., 1977. calcul de pluie efficace au pas journalier avec les sous-programmes climat et clidat. Rapport BRGM/77SGN 211 HYD

Toride, N., Leij, F., Van Genuchten, M., 1995. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. Salin. Lab. 137.

USEPA, 2012. Guidelines for Water Reuse 2012 (No. EPA/600/R-12/ 618), US Environmental Protection Agency and US Agency for International Development. Washington, DC, USA.

van Weert, F., 2009. Global Overview of Saline Groundwater Occurrence and Genesis. 104p. IGRAC.

Van Houtte, K.M., Verbauwhe, S., 2020. Case Study 25: Water recycling with managed aquifer recharge in sand dunes of St-André (Koksijde) as one of the multiple safety barriers for drinking water to Veurne area, Belgium, in: MANAGING AQUIFER RECHARGE A Showcase for Resilience and Sustainability. Yan Zheng, Andrew Ross, Karen Villholth and Peter Dillon (eds), Paris, UNESCO., pp. 300–303.

Vernhet, Y., 2003. Carte géologique harmonisée du département de la Manche (No. BRGMIRP-52715-FR).

Varenne Agricole, 2022. Conclusions du Varenne agricole de l'eau et de l'adaptation au changement climatique.

Water JPI, 2022. EVIBAN. Evidence based assessment of NWRM for sustainable water management.

Wuilleumier, A., Seguin, J.J., 2008. Réalimentation artificielle des aquifères en France 120.

WWAP, 2018. The United Nations World Water Development Report 2018 : Nature-based solutions for water. UNESCO Paris.

Zheng, Y., Ross, A., Villholth, K.G., Dillon, P., 2020. MANAGING AQUIFER RECHARGE. A showcase for Resilience and Sustainability. Paris, UNESCO.

Documents règlementaires

Arrêté du 22 juin 2007, n.d. Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5.

Arrêté du 25 janvier 2010, 2010. Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DE L'ÉNERGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE LA MER.

Code de l'environnement, 2022. Section 1 : Sites Natura 2000 (Articles L414-1 à L414-7).

Code de l'environnement R122-2, 2022. Code de l'environnement. Article Annexe à l'article R122-2.

Code de l'environnement R214-1, 2021. Code de l'environnement Article R214-1, Version en vigueur depuis le 14 février 2021.

Code de l'environnement R214-3, 2020. Code de l'environnement Article R214-3, Version en vigueur depuis le 14 février 2021.

Décret du 10 mars 2022, 2022. Journal officiel électronique authentifié n° 0059 du 11/03/2022 Décret n° 2022-336 du 10 mars 2022 relatif aux usages et aux conditions de réutilisation des eaux usées traitées.

Directive 2000/60/CE, 23 octobre. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Directive 2006/7/CE, 15 février. DIRECTIVE 2006/7/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 15 février 2006 concernant la gestion de la qualité des eaux de baignade et abrogeant la directive 76/160/CEE.

Directive 2006/118/CE, 12 décembre. DIRECTIVE 2006/118/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.

Directive 2008/105/CE, 16 décembre. PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 16 décembre 2008.

Directive 2013/39/UE, 12 août. DIRECTIVE 2013/39/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

European Commission, 2014. Commission Directive 2014/80/EU, amending Annex II to Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Off. J. Eur. Union L 182.

Voluntary Groundwater Watch List (No. V. 3.1), 2019. , COMMON IMPLEMENTATION STRATEGY FOR THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE AND THE FLOODS DIRECTIVE.

Thèses

Pouvreau, N., 2008. Trois cents ans de mesures marégraphiques en France : outils, méthodes et tendances des composantes du niveau de la mer au port de Brest. (THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LA ROCHELLE).

Bases de données

AQUASTAT, 2022. AQUASTAT Core Database. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Consulté le 15/09/2022.

IGRAC, 2022. IGRAC, 2016. Global MAR inventory (online). Consulté le 15/10/2022.

US EPA, 2012. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows V. ., United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. Consulté le 15/05/2022.

Sites internet

Réseau31, 2021. Lancement du projet R'Garonne, partenariat phare entre le BRGM et Réseau31. <https://www.reseau31.fr/>. Consulté le 12/10/2022.

Laperche, D., 2021. Aquifer : un projet européen pour mieux gérer les eaux souterraines. Actu-Environnement.com. Consulté le 10/10/2022.

Pêches et Océans Canada, 2022. À propos des marées et des courants | Pêches et Océans Canada. Les plus grandes marées du monde : Baie de Fundy et baie d'Ungava.

Conférences

Gale, I., 2005. Strategies for Managed Aquifer Recharge (MAR) in semi-arid areas. UNESCO's International Hydrological Programme (IHP) IHP/2005/GW/MAR, 33.

IAH MAR, 2022. IAH Commission on Managing Aquifer Recharge.

Nguyen, F., Benoit, S., Gommers, K., Ghysels, G., Hermans, T., Huysmans, M., 2017. Characterization of riverbed sediments hydraulic conductivity using slug tests and electrical resistivity tomography and induced polarization tomography., in: AGU Fall Meeting Abstracts. pp. H21A-1436.