

Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés : un état des connaissances

Chemical conditions controlling natural attenuation of BTEX and chlorinated solvents: a review

O. Atteia and M. Franceschi

Volume 14, Number 4, 2001

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705426ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705426ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Atteia, O. & Franceschi, M. (2001). Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés : un état des connaissances. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 14(4), 419–444. <https://doi.org/10.7202/705426ar>

Article abstract

The increasing reliance on natural attenuation in dealing with contaminated sites in North America is the consequence of:

1. the extremely long duration and high cost of aquifer rehabilitation by classical methods, and
2. the discovery of natural biodegradation in many different situations.

However, the use of this management technique is questionable, as intrinsic biodegradation is highly dependent on chemical conditions and particularly on redox equilibria. This paper describes the role of these chemical conditions on BTEX and chlorinated solvent attenuation and, by analyzing the current research, we try to define current limits of the predictability of natural attenuation in field conditions.

Natural attenuation is defined as the sum of processes able to decrease the pollutant concentration at a sampling point in an aquifer. Several physical processes such as dispersion, retardation and solubility play a role in natural attenuation. However, only biodegradation can significantly reduce the overall amount of pollutants in an aquifer, thereby allowing the pollutant concentration to reach the low levels that are required by regulations. The physical processes cited above can be modelled at a site to account for their effect, but the main focus is on biodegradation.

A detailed analysis of the basic thermodynamics of redox reactions involved in biodegradation is necessary to describe the reactions that can potentially occur. A rough analysis shows that BTEX is mainly degraded by oxidation and therefore is degraded more efficiently in aerobic media. However, toluene (and sometime ethylbenzene and xylene) can be degraded by fermentation and thus degradation occurs even in methanogenic conditions. In contrast, chlorinated solvents are degraded mainly by reduction, with the exception of c-DCE (cis-dichloroethylene) and VC (vinyl chloride), which are degraded by reduction and oxidation, thus having two degradative pathways. An overall comparison of reaction rates obtained from laboratory and field experiments clearly demonstrates that under field conditions the supply of redox reactants is a limiting factor in the reaction kinetics.

Degradation of BTEX under field conditions has been widely documented, and toluene ethylbenzene and xylene degradation occurred in almost all chemical environments. The most persistent product observed in almost all the studies was benzene. Due to its persistence, and also its carcinogenic and toxic properties, we focussed on the results obtained for benzene. The kinetic constant for degradation of benzene under most field conditions ranged from almost no degradation in the reduced parts of the plume to fast degradation at the oxygenated border. Degradation under nitrate, methane or iron reducing conditions was almost insignificant, but degradation did occur under sulphate reducing conditions. A detailed analysis of the data on benzene degradation under sulphate reducing conditions showed that there is a competition between bacterial populations for electron acceptors. Benzene is degraded only if electron acceptors are in excess and if no other easily degradable carbon source is present.

The analysis of experimental data on chlorinated solvents is more difficult because fewer studies exist and the degradation processes are slower and more complex. Significant intrinsic biodegradation occurs mainly by reductive dechlorination, with co-metabolism being important only under modified conditions. In the field, PCE (perchloroethylene) and TCE degradation occurred only under methanogenic and sulphate reducing conditions, while c-DCE was degraded in oxygenated media and finally VC degradation occurred under almost all redox potentials. The kinetics of degradation were slow, with half-lives in the order of 1 to several years. It was shown that the variability of such constants was quite high within the same site. This variability could be explained by the availability of reducing species, particularly hydrogen. By comparing the estimated and real length of solvent plumes it was shown that biodegradation was more important than transport for the sites with the most reducing conditions. At other sites, the necessity of both methanogenic conditions and a sufficient pool of electron donors in the aquifer was demonstrated. The high toxicity of VC, when compared to TCE, was of lower concern since it was shown that the plume size was equal to or smaller than that of TCE. This was due to a fast degradation kinetics for VC observed under aerobic conditions.

In conclusion, the controversy surrounding the use of models based on first-order degradation constants arose because of the strong dependence of this constant on prevailing chemical conditions. If the target at risk is far away, use of the statistics on plume length existing for BTEX seems to be sufficient. However, when the benzene content is high and the target at risk is close, there is a need to predict the size of the reduced plume. The approach is the same for more substituted chlorinated solvents. The most important data, which are often missing, are the amount of total 'easily' degradable carbon (i.e. BTEX, short chain acids or alcohols) delivered by the source that will generate the reduced plume. In order to achieve a more precise prediction, models incorporating the whole redox chain need to be developed and tested against existing field data.

Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés : un état des connaissances

Chemical conditions controlling natural attenuation of BTEX and chlorinated solvents: a review

O. ATTEIA *, M. FRANCESCHI

Reçu le 11 juin 2001, accepté le 13 décembre 2001**.

SUMMARY

The increasing reliance on natural attenuation in dealing with contaminated sites in North America is the consequence of: (i) the extremely long duration and high cost of aquifer rehabilitation by classical methods, and (ii) the discovery of natural biodegradation in many different situations. However, the use of this management technique is questionable, as intrinsic biodegradation is highly dependent on chemical conditions and particularly on redox equilibria. This paper describes the role of these chemical conditions on BTEX and chlorinated solvent attenuation and, by analyzing the current research, we try to define current limits of the predictability of natural attenuation in field conditions.

Natural attenuation is defined as the sum of processes able to decrease the pollutant concentration at a sampling point in an aquifer. Several physical processes such as dispersion, retardation and solubility play a role in natural attenuation. However, only biodegradation can significantly reduce the overall amount of pollutants in an aquifer, thereby allowing the pollutant concentration to reach the low levels that are required by regulations. The physical processes cited above can be modelled at a site to account for their effect, but the main focus is on biodegradation.

A detailed analysis of the basic thermodynamics of redox reactions involved in biodegradation is necessary to describe the reactions that can potentially occur. A rough analysis shows that BTEX is mainly degraded by oxidation and therefore is degraded more efficiently in aerobic media. However, toluene (and sometime ethylbenzene and xylene) can be degraded by fermentation and thus degradation occurs even in methanogenic conditions. In contrast, chlorinated solvents are degraded mainly by reduction, with the exception of c-DCE (cis-dichloroethylene) and VC (vinyl chloride), which are degraded by reduction and oxidation, thus having two degradative pathways.

EGID, 1 allée Daguin, 33607 Pessac cedex, France.

* Correspondance. E-mail : atteia@egid.u-bordeaux.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 2002.

An overall comparison of reaction rates obtained from laboratory and field experiments clearly demonstrates that under field conditions the supply of redox reactants is a limiting factor in the reaction kinetics.

Degradation of BTEX under field conditions has been widely documented, and toluene, ethylbenzene and xylene degradation occurred in almost all chemical environments. The most persistent product observed in almost all the studies was benzene. Due to its persistence, and also its carcinogenic and toxic properties, we focussed on the results obtained for benzene. The kinetic constant for degradation of benzene under most field conditions ranged from almost no degradation in the reduced parts of the plume to fast degradation at the oxygenated border. Degradation under nitrate, methane or iron reducing conditions was almost insignificant, but degradation did occur under sulphate reducing conditions. A detailed analysis of the data on benzene degradation under sulphate reducing conditions showed that there is a competition between bacterial populations for electron acceptors. Benzene is degraded only if electron acceptors are in excess and if no other easily degradable carbon source is present.

The analysis of experimental data on chlorinated solvents is more difficult because fewer studies exist and the degradation processes are slower and more complex. Significant intrinsic biodegradation occurs mainly by reductive dechlorination, with co-metabolism being important only under modified conditions. In the field, PCE (perchloroethylene) and TCE degradation occurred only under methanogenic and sulphate reducing conditions, while *c*-DCE was degraded in oxygenated media and finally VC degradation occurred under almost all redox potentials. The kinetics of degradation were slow, with half-lives in the order of 1 to several years. It was shown that the variability of such constants was quite high within the same site. This variability could be explained by the availability of reducing species, particularly hydrogen. By comparing the estimated and real length of solvent plumes it was shown that biodegradation was more important than transport for the sites with the most reducing conditions. At other sites, the necessity of both methanogenic conditions and a sufficient pool of electron donors in the aquifer was demonstrated. The high toxicity of VC, when compared to TCE, was of lower concern since it was shown that the plume size was equal to or smaller than that of TCE. This was due to a fast degradation kinetics for VC observed under aerobic conditions.

In conclusion, the controversy surrounding the use of models based on first-order degradation constants arose because of the strong dependence of this constant on prevailing chemical conditions. If the target at risk is far away, use of the statistics on plume length existing for BTEX seems to be sufficient. However, when the benzene content is high and the target at risk is close, there is a need to predict the size of the reduced plume. The approach is the same for more substituted chlorinated solvents. The most important data, which are often missing, are the amount of total easily degradable carbon (i.e. BTEX, short chain acids or alcohols) delivered by the source that will generate the reduced plume. In order to achieve a more precise prediction, models incorporating the whole redox chain need to be developed and tested against existing field data.

Key-words: *natural attenuation, BTEX, chlorinated solvents, aquifer, redox, kinetics, degradation.*

RÉSUMÉ

L'atténuation naturelle des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylène) et des solvants chlorés est de plus en plus étudiée en raison des potentialités offertes par cette technique de gestion. Cet article, après avoir présenté les

aspects abiotiques de l'atténuation détaille les conditions chimiques nécessaires à la réalisation des réactions de biodégradation des polluants organiques. Les aspects thermodynamiques sont abordés afin de décliner les réactions possibles et celles qui ne le sont pas selon les environnements chimiques. La dégradation des BTEX est focalisée sur le benzène, produit le plus toxique et le moins dégradé sur la plupart des sites. Les détails de la dégradation du benzène sur le terrain sont analysés dans la littérature et leur comparaison permet de décrire les mécanismes responsables de celle-ci. Dans le cas des solvants chlorés, l'attention est portée sur le TCE (Trichloréthylène), produit le plus couramment rencontré sur les sites pollués. Une mise en parallèle des évolutions de teneurs observées et des conditions chimiques locales permet de mettre en évidence les conditions nécessaires à la dégradation du TCE, et de ses congénères, ainsi que les cinétiques de dégradation dans différentes conditions. La mise en évidence du rôle prépondérant des conditions chimiques conduit à remettre en cause l'utilisation répandue des constantes de dégradation du premier ordre et donne des pistes pour les modèles nécessaires à une prédiction plus fine de l'atténuation naturelle.

Mots clés : atténuation naturelle, BTEX, solvants chlorés, aquifère, oxydoréduction, cinétique, dégradation.

1 – INTRODUCTION

L'atténuation naturelle de la pollution est un sujet d'actualité car les pays industrialisés se rendent compte que le nombre de sites contaminés par les polluants organiques est important et que leur traitement coûte des sommes de plusieurs dizaines de MF par site. Le coût du traitement est particulièrement élevé dans le cas des eaux souterraines car la source peut difficilement être éliminée et la solution classique du « pompage-traitement » dure de nombreuses années (RIFAI *et al.*, 1997). C'est pour quoi cet article sera centré sur les eaux souterraines. La mise en évidence de la biodégradation de certains composés en conditions naturelles a conduit certains pays, notamment ceux d'Amérique du Nord, à se pencher sur l'atténuation naturelle (CHAPELLE, 1999). C'est actuellement une méthode de gestion de sites contaminés reconnue et « normalisée » aux États-Unis et plus de 30 % de sites contaminés sont actuellement suivis à l'aide de cette méthode (KREMER, 1999). En Europe cette technique n'est invoquée que depuis quelques années, certainement car les gouvernements ne se sont pas lancés dans des grandes politiques extrêmement coûteuses de type « Superfund » (sites sur lesquels tout a été mis en œuvre pour obtenir une réhabilitation totale) comme aux États-Unis durant les années 1980. Cet article est consacré aux BTEX (Benzène, toluène, Éthylbenzène, Toluène) et solvants chlorés (Trichloréthylène...) car ce sont les principaux polluants présents sur les sites contaminés.

Il semble important, dans le cadre réglementaire encore incertain dans de nombreux pays européens, de faire un bilan des connaissances acquises, principalement outre-atlantique. Nous verrons qu'une analyse détaillée de la bibliographie existante permet d'obtenir des conclusions générales sur des sites pourtant très variés. Cette approche permettra de préciser les points suivants :

- dans quelles conditions l'atténuation naturelle des BTEX et des solvants chlorés est efficace ;

- sur quelle échelle de temps elle présente un effet notable ;
- et, s'il existe des techniques de prévision fiables.

Pour cela nous utiliserons une approche en trois phases. Dans la première partie de cet article nous présenterons les bases physicochimiques théoriques permettant de situer la place de la dégradation microbiologique dans l'atténuation naturelle et de prédire les conditions dans lesquelles les réactions de dégradation peuvent advenir. Dans un deuxième temps, et en se basant sur la théorie et l'analyse des conditions d'oxydoréduction, nous essaierons de préciser, en comparant les données de nombreux sites, quelles sont les cinétiques de dégradation *in situ*. La troisième phase consiste à reprendre les données précédentes afin d'essayer d'établir une méthodologie de prédiction des tailles de panaches de pollution. La partie théorique regroupe BTEX et solvants chlorés alors que l'analyse des cinétiques et l'aspect prévisionnel est séparé selon les types de polluants, car les processus et échelles de temps sont différents.

2 – MÉCANISMES DE L'ATTÉNUATION NATURELLE

L'atténuation naturelle peut être définie comme la somme des processus qui entraînent une diminution des concentrations de polluants en un point de mesure. La biodégradation intrinsèque est la transformation d'un polluant donné en produits de dégradation dans les conditions naturelles. C'est le seul mécanisme qui permet une réduction de la masse totale de contaminant.

2.1 Advection et dispersion

Au sein d'un aquifère, une source ponctuelle de traceur parfait va générer un nuage de cette substance délimité dans l'espace qui va se déplacer par advection, mais aussi s'étaler par dispersion. Ainsi, lorsqu'une concentration limite ne doit pas être dépassée, il est certain que l'avancée de ce nuage est intéressante car la concentration diminue en tout point de celui-ci, néanmoins la masse totale reste constante. Ceci n'est valable que pour une source ponctuelle dans le temps ; à l'inverse, si celle-ci est continue, la dispersion va atténuer le gradient au front du panache créé, mais la concentration atteindra tôt ou tard celle présente au droit de la source, s'il n'existe pas de mécanisme réduisant la masse de contaminant. Pour les polluants, on est souvent dans un cas intermédiaire : la source n'est pas permanente, mais a duré un temps assez long (quelques dizaines d'années) pour créer un panache et non un nuage. Lorsque l'on traite la source, l'intéressant est de passer du cas du panache à celui du nuage : on peut compter, à long terme sur la dispersion.

2.2 Retard

Les polluants organiques se comportent en première approximation comme des substances ayant un transport retardé : ce retard étant dû à une sorption réversible sur la matière organique des aquifères. Pour les polluants organiques courants, tels que BTEX ou solvants chlorés, les coefficients de partition sont

connus (tableau 1) et ont été validés sur le terrain (BENKER *et al.*, 1998), l'approche est simplificatrice, mais l'erreur est plus petite que celle faite sur la teneur mesurée sur le terrain elle-même (FRIND *et al.*, 1999). En un point situé en aval de la source la pollution mettra plus de temps à arriver mais la concentration atteindra la même valeur qu'en absence de retard. Si le facteur de retard est très élevé (> 100) le polluant peut-être considéré comme immobile. Le retard peut permettre à la dégradation de faire son œuvre mais il correspond à une quantité accumulée dans la phase solide qui peut être bien supérieure à celle de la phase liquide (tableau 1), et donc un flux de substance important au cours du temps.

Tableau 1 Propriétés physiques et toxicité des BTEX et solvants chlorés.

Table 1 Physical properties and toxicity of BTEX and chlorinated solvents.

	K_{oc} L·kg ⁻¹	R_f -	S mg·L ⁻¹	RFD mg·kg ⁻¹ ·j ⁻¹	SF _{oral} mg·kg ⁻¹ ·j ⁻¹	MCL mg·L ⁻¹
Benzène* (B)	59	1,16	1 750		0,029	0,005
Éthylbenzène (E)	363	1,98	169	0,1		0,7
Toluène (T)	182	1,49	526	0,2		1
m-Xylène (X)	407	2,10	161	2		10
o-Xylène (X)	363	1,98	178	2		10
p-Xylène (X)	389	2,05	185	2		10
Tétrachloroéthylène* (PCE)	155	1,42	200	0,01	0,052	0,005
Trichloroéthylène* (TCE)	166	1,45	1 100	0,006	0,01	0,005
1,1-Dichloroéthylène (DCE)	59	1,16	2 250	0,01		0,007
Chlorure de vinyl* (VC)	19	1,05	2 760		1,9	0,002

K_{oc} : coefficient de partition eau-matière organique, R_f : facteur de retard calculé pour un aquifère de porosité efficace de 25 % contenant 0,1 % de matière organique (c'est aussi le rapport entre quantité fixée au solide et quantité dissoute par m³ d'aquifère), solubilité à 25 °C, toxicité dans l'eau (la RFD : dose de Référence est une dose d'ingestion maximale journalière, la SF : Facteur de pente ou de risque correspond à la dose pour un risque de cancer donné, elle augmente avec la toxicité) et MCL : concentration maximale légale dans l'eau aux États-Unis (il n'existe pas encore de norme correspondante en Europe), * : composé cancérigène.

K_{oc} : partition coefficient between water and organic-matter. R_f : retardation factor calculated for an aquifer having a 25% porosity and containing 0.1% organic-matter (that is also the ratio of the amount of fixed to dissolved amount for a m³ of aquifer), solubility at 25°C, toxicity in water (RfD: reference dose is that maximal ingestion daily doses, SF: Slope Factor or the doses corresponding to a given cancer risk, increasing with toxicity) and MCL: Maximum Concentration Level for the USA (not all compounds are given legal values in Europe), *: carcinogenic compound.

2.3 Solubilité

Les polluants organiques ont des solubilités (cf. table 1) allant d'une certaine de mg·L⁻¹ à plusieurs g·L⁻¹. Dans les produits pétroliers, les solubilités beaucoup plus faibles des alcanes par rapport aux BTEX induisent la présence majoritaire de ces derniers dans les eaux. La solubilité doit être prise en compte dans l'étude de l'atténuation naturelle pour estimer le temps de rémanence d'une source. Au contact d'un mélange, la solubilité doit être corrigée par la loi de Raoult qui stipule que la concentration d'une substance dans l'eau

est égale à sa solubilité multipliée par la fraction molaire de cette substance dans le mélange.

2.4 Dégradation

Le dernier mécanisme est la dégradation, qui entraîne, selon un schéma réactionnel plus ou moins complexe une transformation du produit organique en une substance non nocive (généralement du CO_2). C'est évidemment le mécanisme le plus intéressant car c'est le seul qui entraîne une diminution de la masse totale de contaminant présent dans l'aquifère. En revanche c'est le phénomène le plus complexe car il dépend du métabolisme bactérien lui-même fortement lié aux conditions chimiques du milieu (BORDEN *et al.*, 1995).

L'atténuation naturelle est la somme de ces processus qui tendent à diminuer la concentration d'une substance dans un aquifère (ou un sol). On peut débattre sur le rôle de la dispersion ou du retard dans l'atténuation naturelle, néanmoins ces deux processus ne diminuent pas la masse totale de contaminant et généralement, les concentrations ne varient pas assez pour descendre en dessous des normes légales. Par ailleurs ces deux phénomènes sont bien connus et leur rôle peut facilement être estimé sur un site même moyennement caractérisé. Le mélange d'eaux et la volatilisation peuvent aussi jouer un rôle, mais ceci dans des cas très spécifiques. Cette première analyse nous a conduit à une focalisation sur la dégradation en conditions naturelles, aussi appelée biodégradation intrinsèque. La suite de l'article concerne uniquement ce phénomène.

3 – CONDITIONS CHIMIQUES : BASES THERMODYNAMIQUES

La majorité des réactions de dégradation des polluants organiques sont effectuées, dans les sols et les eaux souterraines, par les bactéries : on parle de biodégradation. La plupart des dégradations proviennent des réactions d'oxydoréduction qui présentent des cinétiques extrêmement lentes et ne se déroulent en milieu naturel à température ambiante que si elles sont catalysées par ces bactéries. Pour leur développement, les micro-organismes ont besoin d'une source de carbone (C) pour créer de nouvelles cellules, d'énergie pour leur métabolisme et de certains nutriments (N, P) en faibles quantités (SALANITRO, 1993). La source de carbone peut être la matière organique des sols, mais la cinétique de dégradation est très lente ; lors de développement bactériens importants, la source principale de carbone est en général constituée de chaînes carbonées courtes telles que le lactate, l'acétate... ou les BTEX présents dans le panache de pollution (WIEDMEIER *et al.*, 1999). L'énergie est le plus souvent obtenue en catalysant des réactions d'oxydoréduction. Cette dégradation peut faire partie intégrante du métabolisme des micro-organismes, mais il existe aussi des réactions dont l'organisme ne tire pas de profit, appelées cométabolisme (GOSSETT et ZINDER, 1997).

Toute réaction d'oxydoréduction nécessite deux demi-réactions, soit la présence d'un donneur d' e^- (le réducteur) et une accepteur d' e^- (l'oxydant). Les bactéries stockent leur énergie sous forme d'ATP et l'énergie libre de la réac-

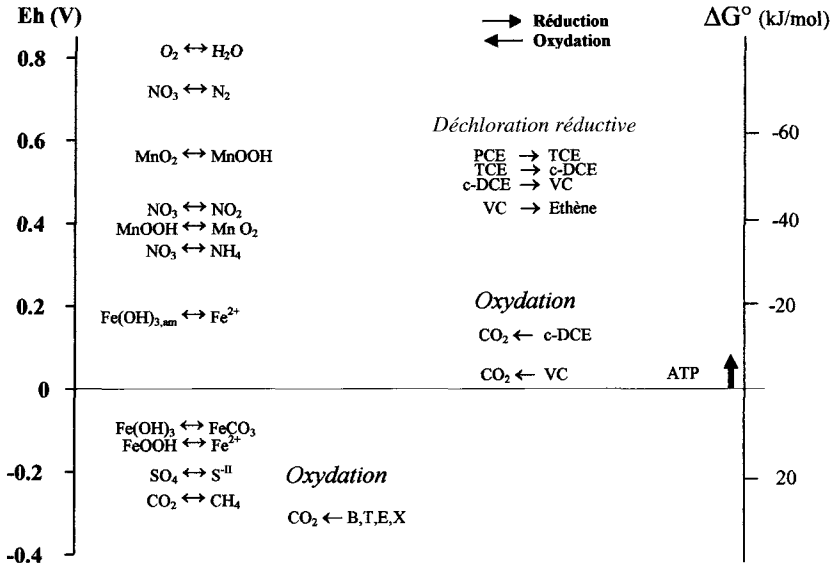


Figure 1 Potentiel redox des demi-couples impliqués lors de la dégradation de BTEX et de solvants chlorés.

L'échelle des Eh (mV) est donnée pour un pH de 7 et une PCO_2 de 10^{-2} atm. Les ΔG° sont donnés en kJ par mol d'électrons. La hauteur de la flèche pleine indique l'énergie nécessaire à la formation d'une mole d'ATP. Les flèches doubles indiquent que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens alors qu'une flèche vers la droite indique une réduction et vers la gauche une oxydation. Pour que la réaction ait lieu, il faut que l'oxydant soit localisé plus haut que le réducteur.

Redox potential for half reactions involved during BTEX and chlorinated solvents degradation.

Eh scale (in V) is given for a pH 7 and a PCO_2 of 10^{-2} atm. ΔG° are given in kJ for electron moles. The height of the arrow is equal to the energy necessary to form one mole of ATP. Double sided arrows indicate that the reaction can occur on both sides whereas an arrow towards right indicates reduction only, and towards left oxidation. For the reaction to occur, the oxidant must be localised higher than the reducer.

tion de dégradation, ΔG négative, doit être supérieure en valeur absolue à environ 7 kJ/mol afin que la bactérie puisse synthétiser une mole d'ATP au cours de la réaction (JAKOBSEN *et al.*, 1998). Une réaction utile à la bactérie se fera donc entre deux couples présentant une différence de potentiel correspondant au minimum au ΔG cité ci-dessus. La *figure 1* montre les Eh et ΔG des principales réactions redox des polluants organiques et des substances minérales présentes dans les sédiments, à pH 7. Nous pouvons ainsi clairement identifier les grands groupes de réactions : les polluants organiques sont soit oxydés en CO_2 , soit réduits par perte d'atomes de Cl. Cette approche thermodynamique permet donc de distinguer les réactions possibles mais ne donne pas les valeurs des cinétiques de réaction.

La thermodynamique nous montre que l'oxydation des BTEX sera la plus favorable en présence d' O_2 (c'est avec ce couple que la différence de potentiel est la plus importante) l'énergie libérée diminuant dans le sens de la réduction

de NO_3 , Fe^{3+} puis SO_4 . Le cas du toluène est original car il peut être dismuté (on parle aussi de fermentation) : certains atomes du toluène sont oxydés en CO_2 les autres étant réduits en CH_4 . L'éthylbenzène et les xylènes peuvent avoir des comportements intermédiaires entre le benzène et le toluène selon les situations. Les solvants chlorés ayant plus de deux atomes de chlore ont un potentiel élevé et ne seront dégradés que par réduction : la déchloration réductrice qui permet, par paliers successifs de descendre jusqu'à l'éthylène. Cette réduction sera favorisée lors de l'oxydation de substances ayant des potentiels de références beaucoup plus bas, soit le H_2S ou le CH_4 . Lorsque le nombre d'atomes de Cl^- diminue, les composés ont un potentiel plus faible et peuvent donc être oxydés par O_2 , c'est notamment le cas du chlorure de vinyle (VC, nous utilisons les abréviations anglaises afin de pouvoir comparer facilement à la littérature) et du cis-dichloroéthène (c-DCE). Ainsi pour le VC ou le c-DCE, il y a deux chemins de dégradation : soit par oxydation, soit par réduction. Les chlorobenzènes ont un comportement similaire à celui des solvants chlorés aliphatiques : les composés les plus chlorés, ne sont dégradés qu'en milieu fortement anoxique par déchloration réductrice alors que les moins chlorés peuvent, en revanche, subir une oxydation.

4 - ASPECTS CINÉTIQUES

En présence de bactéries, la thermodynamique influence la cinétique : plus l'énergie libérée par la réaction est importante, plus la population bactérienne catalysant cette réaction est favorisée et se développe rapidement. Ainsi les énergies mises en jeu par la réduction de O_2 sont en général les plus élevées et donc les cinétiques plus rapides en milieu aérobie. Par ailleurs lors du développement bactérien, une période d'adaptation permettant à la population bactérienne capable de dégrader la substance de se développer est nécessaire : elle peut être de quelques heures dans un microcosme et ne dépasse pas quelques mois sur site (SALANITRO, 1993). La vitesse des réactions de dégradation peut être approchée par la notion de facteurs limitants qui sont liés au renouvellement des réactifs et au développement bactérien. Plusieurs substances nécessaires aux réactions redox sont apportées par l'eau souterraine, par exemple, O_2 , NO_3^- , H_2S , CH_4 ... si ce facteur est limitant, la cinétique de la réaction sera limitée par l'apport de ces réactifs. Le manque de nutriment est rarement le facteur limitant la dégradation naturelle (SALANITRO, 1993), en revanche l'absence de source de carbone entraîne un arrêt de toutes les réactions (STURCHIO *et al.*, 1998). La concurrence entre population bactérienne est source de complexité : VROBLESKY *et al.* (1996) citent un site sur lequel en présence de conditions favorables une population se développe au détriment d'une autre alors que thermodynamiquement les réactions catalysées par chacune des populations sont possibles.

De façon globale la majorité des panaches de pollution étudiés mettent en évidence une séquence de réduction logique : $\text{O}_2 - \text{NO}_3^- - \text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$. Les conditions fortement réductrices résultent le plus souvent de la présence de composés facilement dégradables (chaînes aliphatiques courtes, BTEX...).

On observe cette séquence sur une courte distance au droit de la source et elle est ensuite inversée et distribuée sur une longue distance à l'aval du panache par oxydation progressive des eaux contaminées par les eaux environnantes, le plus souvent oxiques. Un polluant passe donc généralement par des eaux fortement réductrices puis oxydées. Ce schéma conduit, pour les chlorés à une déchloration réductive selon les écoulements et la taille du panache jusqu'au c-DCE ou jusqu'à l'éthylène. Si le c-DCE ou le VC arrivent dans une zone oxydée, ils seront oxydés en libérant du CO_2 et du Cl. Dans le cas des BTEX, le toluène sera dégradé dès le centre du panache en conditions réductrices alors que le benzène ne sera dégradé qu'aux abords du panache, en conditions oxydantes.

Afin de caractériser les réactions redox une estimation du potentiel redox est nécessaire, or, sur le terrain, les cinétiques des réactions redox abiotiques étant extrêmement lentes, il est établi que le potentiel redox mesuré ne reflète pas nécessairement les conditions réelles. L'approche la plus courante consiste donc à mesurer les teneurs des espèces redox présentes et à les utiliser pour calculer le potentiel. La mesure des concentrations des espèces redox montre assez rapidement ses limites car il arrive que l'on obtienne du NO_3^- et du CH_4 dans le même échantillon, auquel cas on ne peut savoir dans quelle conditions d'oxydoréduction on se trouve. Ceci est possible car les cinétiques des réactions sont très lentes et le système peut-être en déséquilibre contenant des substances rémanentes (CH_4 ou H_2S) provenant de zones réduites situées en amont (CHAPELLE *et al.*, 1995). La mesure des teneurs en H_2 permet de lever une partie des incertitudes, car cette substance est en quantité très faible et renouvelée en quelques heures (CHAPELLE *et al.*, 1996). Le H_2 est un intermédiaire de réactions redox produit lors de la fermentation. Cet H_2 sera ensuite utilisé par les bactéries pour réduire des composés tels que Fe^{3+} , SO_4^{2-} et CO_2 ou même des solvants chlorés. En raison du potentiel très bas du couple H_2/H^+ l'énergie des réactions va décroissant dans le sens de la réduction de Fe, puis S et enfin CO_2 . Le H_2 étant extrêmement réactif et présent en de très faibles teneurs, les teneurs en H_2 seront significatives des réactions en cours actuellement au point de mesure.

5 – BTEX

Les BTEX ont été très étudiés car ce sont des constituants des produits pétroliers, dispersés lors de fuites de citernes de stockage. Les produits pétroliers tels qu'essence, fuels ou autres contiennent de très nombreux composés organiques, mais les BTEX et le MTBE (MethylTertButylEther) sont les plus solubles et les plus toxiques. Leur dégradation a été mise en évidence dans un premier temps par la constatation suivante : la taille des panaches augmente progressivement, puis reste stable et enfin diminue (WIEDMEIER *et al.*, 1999). Par ailleurs plusieurs études ont clairement démontré la dégradation de ces composés dans des microcosmes (KELLY *et al.*, 1996 ; BAKER *et al.*, 2000) ou à l'aide de mesure isotopiques de terrain (AELION *et al.*, 1997 ; CONRAD *et al.*, 1997).

La thermodynamique suggère (figure 1) que la dégradation des BTEX est favorisée en conditions aérobies. En effet, au laboratoire et en conditions aéro-

Tableau 2

Données sélectionnées de demi-vies de dégradation des BTEX en microcosme et sur sites présentant une information sur les conditions redox du site.

Table 2

Selected data of degradation half-lives for BTEX in microcosms and for sites having information on the redox state.

Référence	Échelle	BTEX (mg·L ⁻¹)	Redox	Taille panache (m)	BTEX tot.	t _{1/2} vie (j) ou *K (mg·L ⁻¹ ·j ⁻¹)				Technique
						B	T	E	X	
Microcosmes et colonnes										
BARKER <i>et al.</i> (1987) KAO et BORDEN (1997)	microcosme microcosme	1-2	NO ₃			28 ∞	15-40	25-150	50-80 (m), 60-300 (o)	isotopie
ANDERSON <i>et al.</i> (1998)	microcosme	0,01	Fe			0-40				
NIELSEN <i>et al.</i> (1995) BAKER <i>et al.</i> (2000)	microcosme microcosme	4 000	CH ₄ O ₂			∞ -	∞ 2,3*	1,1* (p)	∞ (o)	
HUTCHINS (1991) KELLY <i>et al.</i> (1996)	microcosme colonne		NO ₃ O ₂			< 1	6,1 < 1		5,6 < 1	
Expériences in situ										
NIELSEN <i>et al.</i> (1995) "	microcosme "		NO ₃ Fe			∞ ∞	∞ ∞		∞(o) ∞(o)	Microcosme <i>in situ</i> Microcosme <i>in situ</i>
SCHROTT <i>et al.</i> (1998) REINHARD <i>et al.</i> (1997) " ANDERSON <i>et al.</i> (2000)	Puits Seal Beach CA " Ponca City	0-2 0,25 8	Fe SO ₄ NO ₃ SO ₄	50	< 1	∞ ∞ ~35	0,01* 0,025-0,12*	0,01* 0,02-0,05*	0,01* 4e-3*	push-pull slug test slug test Injection
Panaches										
THIERRIN <i>et al.</i> (1995) "	Perth (AU) "	20-90	μO ₂ SO ₄	420		75-420 ∞	< 6-73 69-95		< 15-279 150-300 (p)	isotopie isotopie

Tableau 2 (suite) Données sélectionnées de demi-vies de dégradation des BTEX en microcosme et sur sites présentant une information sur les conditions redox du site.**Table 2 (continued)** Selected data of degradation half-lives for BTEX in microcosms and for sites having information on the redox state.

Référence	Échelle	BTEX (mg·L ⁻¹)	Redox	Taille panache (m)	BTEX tot.	t _{1/2} vie (j) ou *K (mg·L ⁻¹ ·j ⁻¹)				Technique
						B	T	E	X	
Panaches THIERRIN <i>et al.</i> (1992)	"		SO ₄			∞	120	230	170 (m, p), 125 (o)	modèle
EGANHOUSE <i>et al.</i> (1994) "	Bemidji MN "	1-10	O ₂ CH ₄	120		~6 ^b ∞	~2 ^b	~6 ^b ∞		
WILSON <i>et al.</i> (1994) STAUFFER <i>et al.</i> (1994) BORDEN <i>et al.</i> (1995)	Eglin Colombus Sampson (États-Unis)	20 60 10	Fe, CH ₄ O ₂ μO ₂ , NO ₃	75 300		∞ 67 500	5 100	23 120	35 (m, p), 3.2 (o) 37 (p) 200 (m, p) 400 (o)	TMB tracage H ³ flux de masse
HUTCHINS (1991) BARKER <i>et al.</i> (1987) WILSON <i>et al.</i> (1994a)	panache panache Traverse City ^a	~1	NO ₃ Fe, (S) CH ₄	400		111 30-95	42 4-10		55 50-150	Variation de concentration
WIEDMEIER <i>et al.</i> (1996) WIEDMEIER <i>et al.</i> (1999)	Hill Williams	6 60	μO ₂ , SO ₄ μO ₂ , SO ₄	450 450		21 ~50	26 ~80	69	99	TMB, Buschek Alcantar Buschek Alcantar

Le redox représente le couple le plus actif dans le milieu étudié. La demi-vie est ∞ lors d'une absence de dégradation. Lorsqu'il y a cinétique d'ordre 0 les données sont suivies d'une * et exprimées en mg·L⁻¹·j⁻¹. Pour les xylènes les lettres entre parenthèses désignent les isomères. μO₂ : conditions microaérophiles, ^a : traitement en cours, ^b : estimé à partir des données de la publication.

Redox shows the most active couple at the studied place. The half-life is given as ∞ where no degradation was found. When the degradation kinetics is a zero order one, numbers are followed by a * and expressed in mg/L/day. For xylenes letters in parenthesis are the isomers.

bies, tous les BTEX sont dégradés très rapidement avec une demi-vie de quelques heures à une journée (KELLY *et al.*, 1996, cf *table 2*). Quelles que soient les conditions, le toluène et les xylènes peuvent être dégradés, le premier l'étant plus rapidement que les seconds, alors que le benzène est difficilement dégradé en conditions réductrices. Sachant que le benzène est le BTEX le plus toxique, et le moins dégradable, il est clair que toute étude de l'atténuation naturelle doit être centrée sur cette substance.

Sur le terrain les mêmes constatations ont été effectuées : le toluène est dégradé dans toutes les conditions, éthylbenzène et xylène sont faiblement dégradés en conditions réductrices et le benzène principalement en conditions oxydantes. En conditions de terrain influencées, lors de l'ajout de O_2 ou de NO_3^- , SCHROTH *et al.* (1998) montrent une dégradation très rapide des BTEX (1/2 vie de quelques heures), avec des cinétiques proches de celles mesurées dans les microcosmes. En conditions de terrain non influencées et à grande échelle, les demi-vies de dégradation du benzène sont plusieurs ordres de grandeur plus élevées que les précédentes : de 300 à 500 jours (BORDEN *et al.*, 1997). Dans ce cas, les cinétiques mesurées englobent en général l'ensemble des conditions redox.

5.1 Dégradation du benzène en conditions anaérobies

La dégradation du benzène en conditions anaérobies a souvent été ignorée *in situ* car difficile à mesurer et obéissant à une dynamique complexe. La *figure 2* montre les demi-vies de dégradation du benzène selon les conditions chimiques du milieu. Celles-ci ne suivent visiblement pas la thermodynamique qui conduirait à des cinétiques de plus en plus lentes vers le méthane. En effet, il faut tenir compte de la disponibilité des accepteurs d' e^- sur le terrain et des spécificités de chaque réaction. En conditions NO_3^- réductrices, seul quelques microcosmes sur de nombreux exemples ont montré des résultats positifs (KAO et BORDEN, 1997). Sur le terrain, la dégradation de benzène n'a pas été mise en évidence, de plus ces milieux contiennent toujours un peu d'oxygène ce qui rend la différenciation des deux mécanismes difficile. ANDERSON *et al.* (1998) ont clairement démontré que l'oxydation du benzène en conditions Fe réductrices n'était présente que dans quelques rares sédiments et dans ces conditions les demi-vies sont de l'ordre de 60 jours. Notons que le benzène est dégradé en conditions Fe réductrices sur le seul site qui donne aussi des résultats positifs sur les microcosmes.

Seules quelques expériences sur sites ont permis de mesurer des vitesses de dégradation du benzène *in situ*. Les résultats sont très variés puisque THIERRIN *et al.* (1995), en conditions sulfatoréductrices, démontrent l'absence de dégradation du benzène alors qu'aux abords du panache, en conditions légèrement aérobies, la demi-vie n'est plus que de 75 j, et en milieu oxydé il a totalement disparu. REINHARD *et al.* (1997) ne trouvent quant à eux qu'une dégradation négligeable du benzène dans un puits au sein d'un panache en conditions nitrato- et sulfatoréductrices. À l'inverse, (ANDERSON et LOVLEY, 2000) démontrent une dégradation du benzène, avec des demi-vies de l'ordre de 25 à 35 j dans des conditions strictement sulfatoréductrices. Le débat autour de la dégradation du benzène en conditions anaérobies est donc tout à fait justifié. Cette apparente contradiction peut-être levée à la lumière d'autres expériences : VROBLESKY *et al.* (1996) suggère que sur le site de Hanahan

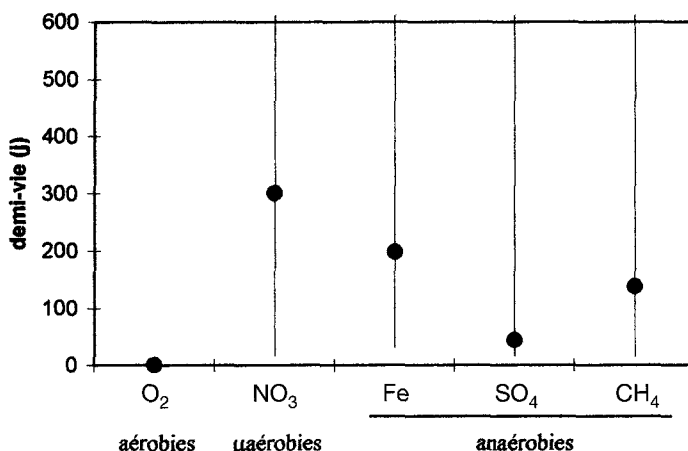


Figure 2 Demi-vies de dégradation du benzène selon les conditions chimiques.

Les données en conditions aérobies proviennent du tableau 2 et en conditions anaérobies, de ARONSON et HOWARD (1997), les barres représentent les valeurs minimales et maximales (∞ s'il n'y a pas de dégradation), le rond la moyenne.

Degradation half-lives for benzene according to chemical conditions.

Data for aerobic conditions come from table II and for anaerobic conditions from ARONSON and HOWARD (1997), bars show minimum and maximum values (∞ for no degradation), filled circle for the average value.

(États-Unis), il y a concurrence entre bactéries sulfatoréductrices et méthanogènes, concurrence en faveur des méthanogènes lorsque les conditions sont favorables (c-à-d. en présence de beaucoup de carbone organique). Par ailleurs GRBIC-GALIC et VOGEL (1987) ont montré que la dégradation du benzène en conditions méthanogènes n'était réalisable que lorsque le benzène était seul présent, et non associé au toluène. Le comportement des bactéries est donc assez logique : les populations qui utilisent le substrat avec le plus d'efficacité sont favorisées et mobilisent tous les nutriments limitant ainsi la croissance d'autres espèces, sauf si les ressources sont en excédent.

La différence entre les deux expériences citées plus haut peut donc être expliquée ainsi : sur le site australien (THIERRIN *et al.*, *op. cit.*) la concentration en benzène est proche de $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle du toluène de $21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la différence de concentration des sulfates entre extérieur et intérieur du panache est de $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la quantité de sulfates présent ne permet pas une dégradation totale des deux composés (la consommation de sulfate étant de $4,6 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ benzène), il y a donc concurrence et la dégradation de toluène étant la plus aisée elle est favorisée au détriment du benzène. Les expériences de REINHARD *et al.* ont été conduites avec des mélanges contenant en proportions égales benzène et toluène, le toluène étant dégradé en premier. De même sur le site de Eglin (WILSON *et al.*, 1994a), le benzène en faible proportion n'est pas dégradé alors que les autres BTEX le sont. À l'inverse, sur le site Ponca City (ANDERSON et LOVLEY, 2000) le benzène, présent à $7,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, est le polluant majeur (selon les auteurs) et les teneurs en sulfates vont jusqu'à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: les accepteurs d' e^- ne sont pas limitatifs et il n'y a pas d'autres substances en

quantités importantes, les bactéries vont donc consommer une substance difficile à dégrader, « faute de mieux ». De la même manière, sur le site de Hill (WIEDMEIER *et al.*, 1996), la dégradation de benzène et de toluène ont lieu à la même vitesse en conditions anaérobies. Les deux substances ont des concentrations de l'ordre de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et les sulfates — $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'extérieur du panache et absents au centre — sont en excès pour la dégradation des deux substances. Sur ce site, il est cependant difficile d'attribuer la dégradation du benzène aux zones strictement anaérobies en raison de l'implantation des forages la démontrant en bordure de cette zone. Sur le site de Traverse City, WILSON *et al.* (1994b) ont montré une dégradation de benzène en conditions anaérobies strictes avec une contamination majeure en benzène et toluène. Sur ce site la dégradation de benzène devient importante lorsque le toluène a disparu. Il convient néanmoins de prendre ces résultats avec certaines précautions car le site était traité et il n'est pas fait mention exacte du traitement effectué, hormis un pompage. *A contrario*, dans l'exemple de Bemidji (EGANHOUSE *et al.*, 1994), présentant des données géochimiques très fournies, le benzène est le composé majeur (90 %) mais il n'est pas dégradé au centre du panache, zone méthanogène. Il semble donc que la dégradation du benzène soit possible en conditions sulfatoréductrices lorsque les bactéries n'ont que le benzène comme substrat, en revanche la dégradation du benzène en conditions méthanogènes sur le terrain ne semble advenir que sur de très rares sites dont il faudrait préciser les conditions chimiques.

5.2 Application aux panaches contenant plusieurs zones géochimiques

Les cinétiques de dégradation en conditions sulfatoréductrices, ayant une demi-vie au mieux de l'ordre de 30 à 50 j, sont nettement plus lentes qu'en conditions aérobies ou elles peuvent approcher la journée au moins (SCHROTH *et al.*, 1998). Les constantes mesurées *in situ* sont donc un mélange complexe d'une dégradation lente sur la majeure partie du panache — souvent anaérobie — et d'une dégradation beaucoup plus rapide sur les abords de celui-ci. Ceci conduit souvent à des demi-vies « globales » de l'ordre d'une centaine ou de plusieurs centaines de jours selon l'extension du panache. Dans ce cadre l'approche par une cinétique du premier ordre à l'échelle du site est discutable : la dégradation s'effectue presque exclusivement dans la zone microaérobie des abords du panache, la cinétique y étant un à deux ordres de grandeur plus rapide. Ceci conduit à un fait classiquement observé : le panache s'étend, se stabilise et enfin diminue (WIEDMEIER *et al.*, 1999). La taille stable correspond à l'état dans lequel la périphérie aérobie du panache est assez étendue pour dégrader le flux provenant de la source. Cette stabilité est assez vite atteinte et dure pendant le temps d'émission de la source, justifiant ainsi les statistiques démontrant une présence majeure de panaches stables par rapport à ceux en extension ou diminution.

6 – SOLVANTS CHLORÉS

6.1 Réactions

À partir de la *figure 1* nous avons déjà déduit que plusieurs chemins de dégradation existent : les solvants les plus chlorés, PCE et TCE, ne peuvent être dégradés que par déchloration réductive, en perdant leurs atomes de chlore un à un. Selon les données thermodynamiques, cette réaction peut avoir lieu en conditions Fe réductrices et jusqu'en conditions méthanogènes, plus favorables. Néanmoins elle n'a été mise en évidence sur le terrain qu'en conditions sulfatoréductrices et méthanogènes. Ces réactions peuvent aussi avoir lieu par cométabolisme, avec du toluène par exemple (MCCARTY *et al.*, 1998) mais plusieurs souches de bactéries ont aussi été identifiées comme déchlorateurs directs (HOLLIGER *et al.*, 1993), utilisant l'énergie de la réaction. Il semble établi que la déchloration réductive soit effectuée par des bactéries utilisant H_2 comme donneur d' e^- (BALLAPRAGADA *et al.*, 1997 ; CARR et HUGHES, 1998). Ceci justifierait la prédominance de la réaction en conditions méthanogènes dans lesquelles H_2 est présent en concentration non négligeable. Plusieurs auteurs (MCCARTY, 1997 ; WIEDMEIER *et al.*, 1999) s'accordent pour dire que les cinétiques rapides observées sur certains sites seraient le fruit de la déchloration directe, les cinétiques lentes étant effectuées par cométabolisme. Bien que de nombreux micro-organismes aient été identifiées dans des microcosmes, la relation entre efficacité réactionnelle et type de population bactérienne n'a pas encore été précisée sur le terrain.

Le DCE et le VC peuvent aussi être dégradés par déchloration mais dans leur cas des conditions fortement anaérobies deviennent nécessaires en raison des potentiels redox de ces substances. Ceci justifie certainement la présence de concentrations élevées de DCE dans de nombreux panaches de solvants chlorés. Une bactérie capable de dégrader le PCE jusqu'à l'éthylène a été identifiée (MAYMO-GATELL *et al.*, 1995), les autres espèces capables de dégrader DCE et VC sont moins connues. En raison de leur potentiel redox, ces deux molécules peuvent aussi être dégradées par oxydation en CO_2 en milieu aérobie. La dégradation de DCE n'a été constatée qu'en milieu aérobie (KLIER *et al.*, 1999) alors que le VC peut se dégrader en conditions aérobies et Fe-réductrices (BRADLEY *et al.*, 1998 ; BRADLEY et CHAPELLE, 1996), la réaction n'a pas été montrée en conditions nitratoréductrices.

6.2 Cinétiques de dégradation

Sur le terrain toutes les réactions citées ci-dessus ont été observées, et validées en microcosme. Une grande majorité des panaches de pollution montrent un cœur chargé en méthane et en produits de dégradation : c-DCE, VC et parfois éthylène. Néanmoins le calcul des cinétiques de dégradation est toujours difficile : il existe souvent une stratification verticale nette (SEMPRINI *et al.*, 1995), les réactions présentent des cinétiques très différentes selon les conditions redox qui elles-mêmes sont rarement totalement caractérisées et enfin l'historique du site est en général méconnue. Dans la bibliographie internationale, on trouve environ une douzaine de sites sur lesquels des mesures assez détaillées permettant d'extraire des constantes de dégradation *in situ*. Parmi ceux-ci, à notre connaissance, tous ne fournissent pas de données précises de

conditions redox, aussi les observations décrites ci-dessous ne pourront être totalement généralisées.

Il faut tout d'abord isoler les rares sites sur lesquels aucune dégradation n'a été constatée. Le cas de Paducah (STURCHIO *et al.*, 1998) est symptomatique : la dégradation semble avoir cessé depuis plusieurs années et le milieu est en conditions oxydantes. Comme nous l'avons signalé, le TCE ne se dégrade pas en conditions oxydantes.

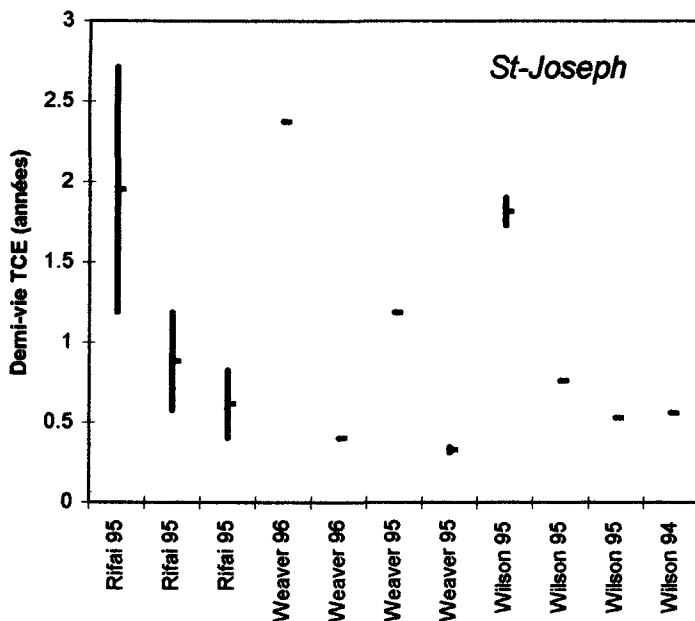


Figure 3 Demi-vies (années) de dégradation du TCE mesurées selon différentes sources, données synthétisées par ARONSON et HOWARD (1997), et selon différentes techniques (traceurs, modèles) sur le site de St-Joseph (États-Unis).

Degradation half-lives (years) for TCE given from different sources, data synthesised by ARONSON and HOWARD (1997), and using different techniques (tracers or models) for the St-Joseph sites (USA).

Parmi les sites au sein desquels il y a dégradation, il est particulièrement intéressant de constater que les constantes de dégradation du TCE (les plus fréquentes) sont assez homogènes : exprimées en demi-vies, 90 % des données se situent entre 0,5 et 2 ans (WILSON *et al.*, 1997), ce qui, au vu des différences entre sites, est fort satisfaisant. Par ailleurs il apparaît que la variabilité au sein d'un même site, lorsqu'elle est accessible, est du même ordre de grandeur qu'entre les sites (cf. *figure 3*). Ceci pourrait s'expliquer par la forte influence des conditions chimiques sur les cinétiques de dégradation. En effet sur la plupart des sites toutes les conditions Fe, SO₄ et CO₂ réductrices existent et sont réparties de façon complexe sur le site. Ainsi le développement de souches bactériennes aptes à dégrader les polluants aurait lieu sur chaque site, mais les cinétiques réelles seraient déterminées par la disponibilité des

espèces redox. À St-Joseph (WEAVER *et al.*, 1997), de même qu'à Plattsburg (WIEDMEIER *et al.*, 1997) les cinétiques les plus rapides sont observées dans les parties les plus réduites du panache.

Les données concernant le PCE sont beaucoup moins nombreuses que celles du TCE car ce composé est moins présent sur les sites. Néanmoins les constantes de dégradation sont similaires et les mêmes limites sont applicables au PCE.

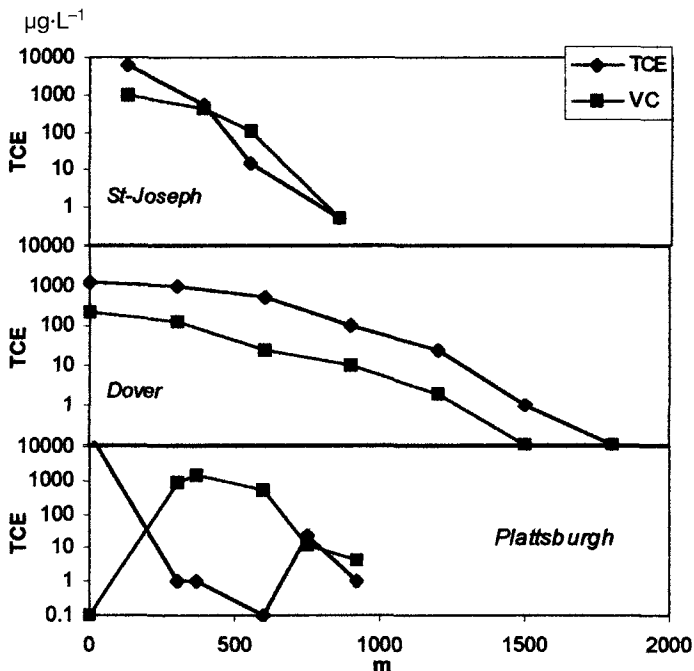


Figure 4 Comparaison des tailles de panaches de TCE et VC (teneurs en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sur les sites de St-Joseph, Dover et Plattsburgh (États-Unis).

Comparison of VC and TCE plume sizes (concentrations in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) for the St-Joseph, Dover and Plattsburgh sites.

Le cas du cis-DCE et surtout du VC doivent être examinés en détail car leur toxicité est plus élevée que celle du TCE (cf. *tableau 1*). Nous avons signalé précédemment que deux mécanismes pouvaient conduire à la dégradation de ces substances, ce qui est positif car celles-ci pourront être dégradées dans des environnements plus variés. Ceci est bien mis en évidence par les données de terrain : sur la majorité des sites les panaches de VC sont moins étendus que ceux de TCE (*figure 4*). Le site de St-Joseph constitue une exception à cette observation avec un panache de VC légèrement plus étendu que celui de TCE, néanmoins dans la partie concernée le panache est encore en conditions fortement réductrices. Dans le cas du modèle appliqué sur le site de Dover (PRABHAKAR-CLEMENT *et al.*, 2000), les constantes de dégradation du VC ajustées montrent une cinétique de dégradation 2 à 4 fois plus élevée en milieu aérobie qu'en milieu anaérobie. La cinétique de dégradation en milieu anaéro-

Tableau 3 Données sélectionnées de demi-vies de solvants chlorés sur des sites présentant des informations sur les conditions redox, la taille des panaches et des estimations de vitesses réelles de l'eau souterraine.

Table 3 Selected half-lives of chlorinated solvents degradation for sites presenting data on redox conditions, plume sizes and estimated real groundwater velocities.

Référence	Site	Durée ans	Concentration (masse totale) mg·L ⁻¹	Redox	Taille panache km	Vitesse m/an	1/2 vie (ans)				Méthode
							PCE	TCE	cDCE	VC	
SWANSON (1999) WIEDMEIER <i>et al.</i> (1999) ELLIS <i>et al.</i> (1997)	Cape Canaveral Dover	30 40	20 (1 700 kg)	toutes	0,28 2,7	30 45-60	2,5	2,3-4,6	1,4-2,3	1,7-2,3	Flux masse
PRABAKHAR (2000)	" "			Anaérobie Aérobie			4,5-7	2,3-4,6 >10	2,5 0,5	0,25-0,5 1	Modèle "
DUPONT <i>et al.</i> (1997) YAGER <i>et al.</i> (1997) STURCHIO <i>et al.</i> (1998) IMBRIGIOTTA <i>et al.</i> (1997)	Eielson Niagara Falls Paducah Picatinny Plant 44	30 37 40 30 35	90 10-20 (1 000 kg) 15 (3 800 kg)	Fe Aérobie toutes toutes	0,2-0,3 1,5 4 0,5 8	10-15 75-300 150 100-350 75-240		0,75 ND 2			Isotopes Cl Flux masse, Labo...
WIEDMEIER <i>et al.</i> (1997) BRADLEY <i>et al.</i> (1998) WEAVER <i>et al.</i> (1997)	Plattsburgh " St Joseph	40 50	25-50 6-120	toutes Fe SO ₄ , CH ₄	0,75 0,7-0,8	40 40		0,5-2,3 2,3-0,4	0,8 → 10	1,5 → 10 6,9-0,4 4,6-0,3	Modèle, flux masse
BARCELONA (1997) MONToux (1999) WIEDMEIER <i>et al.</i> (1999)	Wurtsmith Offutt	45 50	25	toutes μO ₂ , Fe	0,6 0,9	36-100 16-36		4,5-45			

bie étant similaire à celle du TCE. La présence de panache de VC prouve que la dégradation a lieu, néanmoins la dimension moindre de ces panaches démontre que sur la majorité des sites, comme à Dover, la dégradation du VC en conditions aérobies est plus rapide que celle du TCE.

Ainsi, hormis le cas d'un panache de polluant dans un aquifère naturellement réduit, les panaches de c-DCE et de VC pourront être considérés comme ayant la même extension ou plus restreints que ceux de TCE. Dans un aquifère originellement aérobie, il faut donc prendre en compte en premier lieu la cinétique de dégradation du TCE, c'est la cinétique limitante de tout le panache. Le cas des aquifères totalement réduit, bien que rare, sera plus complexe : les cinétiques de déchloration de DCE et de VC sont en général plus lente ou au mieux de même intensité que celle du TCE et donc il y a risque d'observer un panache fort étendu de VC cancérigène.

Tableau 4 Comparaison entre taille réelle et taille calculée de panaches de sites contenant des solvants chlorés.

Table 4 Comparison between actual and calculated plume size for sites contaminated with chlorinated solvents.

	Picatinny	Wurtsmith	Niagara Falls	St Joseph	Plattsburg	Paducah	Eielson	Offutt	Plant 44	Dover
	groupe 2					groupe 1				
rapport calculé/mesuré	11,2	4,5	4,1	2,7	2,1	1,5	1,5	1,3	0,6	0,8

La taille calculée est obtenue en multipliant le temps depuis le début présumé de la pollution par la vitesse moyenne de l'eau au sein de l'aquifère (les données sont présentées en tableau 3). Le groupe 1 comprend, à l'inverse du groupe 2, des sites sur lesquels la taille calculée et la taille réelle sont similaires.

Calculated size is obtained by multiplying the time since the assumed beginning of the contamination by the average groundwater velocity (data are given in table III). Group 1 includes, contrary to group 2, sites for which calculated and real sizes are similar.

6.3 Taille des panaches

La taille des panaches de solvants chlorés est très variable et en règle générale de 5 à 10 fois plus étendue que celle de panaches de BTEX, allant jusqu'à plusieurs km. Ceci indique des cinétiques de dégradation plus lentes. Il est possible de différencier deux situations (tableau 4). Dans le premier groupe de sites la taille du panache est similaire à la durée de la source multipliée par la vitesse de pores (données du tableau 3) : sur ces sites la dégradation n'a pas été très marquée car on ne peut distinguer en premier abord le TCE d'un traceur parfait. Une approche plus détaillée permet de montrer qu'il y a dégradation dans certains cas, néanmoins, celle-ci a été trop lente pour dégrader tout le TCE sur 40 ans (âge moyen des sources). Parmi ce groupe on retrouve évidemment les sites présentant des conditions aérobies, mais aussi des sites présentant des

conditions mixtes. Dans le cas de Dover, la zone anaérobie stricte (sans O_2) est très peu étendue par rapport à la taille du panache. La dégradation a été mise en évidence, mais c'est le site qui présente les demi-vies de TCE les plus élevées : de 2,5 à 4,5 années (PRABHAKAR-CLEMENT *et al.*, 2000). Dans ce cas, pour passer d'un $mg \cdot L^{-1}$ à un $\mu g \cdot L^{-1}$, un facteur 1 000, il faut environ 10 demi-vies, soit 25 à 45 ans, une durée proche de celle de la source.

Le deuxième groupe de sites (*tableau 4*) présente des tailles de panaches nettement réduites par rapport à celle d'un hypothétique traceur parfait. Ces sites présentent des conditions nettement réductrices et pour la plupart méthanogènes. Les cinétiques de premier ordre extrapolées sur ces sites sont de 0,5 à 2 ans. Bien que ces valeurs soient peu différentes de celles du premier groupe, ceci conduit à des temps de rémanence des sources équivalents à une vingtaine de demi-vies et donc des panaches s'amenuisant.

Le cas de Plattsburgh, intermédiaire entre les deux groupes, est assez démonstratif : il semble que la dégradation soit très active au centre du panache (nommée zone 1 par les auteurs) et inexistante aux extrémités de celui-ci (nommée zone 3). Les auteurs montrent qu'en zone 3 il n'y a plus assez de BTEX, ou de matière organique facilement dégradable, pour permettre le maintien des conditions réductrices. Ainsi les teneurs en oxygène augmentent avec la distance depuis la source par mélange avec les eaux extérieures au panache et les constantes de dégradation du TCE diminuent conduisant à une rémanence complète du produit.

En *figure 5* sont représentés, sur les sites rassemblés par WIEDMEIER *et al.* (1999), les $mMol \cdot L^{-1}$ d' e^- fournies par les réducteurs naturels entre l'extérieur et l'intérieur des panaches. Ces valeurs sont comparées au pourcentage de dégradation estimé par le rapport $(c - DCE + VC + Cl) / (\Sigma \text{solvants} + Cl)$ en molarité. Trois groupes peuvent clairement être distingués :

- les sites présentant des concentrations de réducteur importantes ($> 40 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$) avec des dégradation estimées à plus de 95 % ;
- des sites avec du méthane et d'autres réducteurs et une dégradation de 75 à 95 %
- et enfin des sites sans méthane pour lesquels la dégradation est inférieure à 25 %.

La nécessité de présence du méthane est clairement démontrée, néanmoins la distinction entre les niveaux de dégradation dans le groupe 2 est difficile, il faut certainement regarder plus en détail les panaches. Comme signalé auparavant, le cas de Plattsburgh est à la limite entre groupe 2 et 3. Le rôle des conditions chimiques est encore souligné par le fait que sur le site de Hill seule la partie présentant des conditions méthanogènes (OU1) entraîne une dégradation.

Le développement des panaches de solvants est donc dépendant de la quantité de matière organique rapidement utilisable par les bactéries : cette quantité doit être assez importante pour permettre de faire passer en conditions fortement réductrices une zone de plusieurs km au sein de l'aquifère. Lorsque cette zone est réductrice, la réduction des solvants chlorés, et surtout du TCE, peut commencer et doit accompagner le panache pendant au moins 10 ou 20 ans afin de faire décroître les teneurs de 3 ordres de grandeur. Nous voyons donc qu'il est nécessaire d'estimer le bilan de masse solvants/courtes

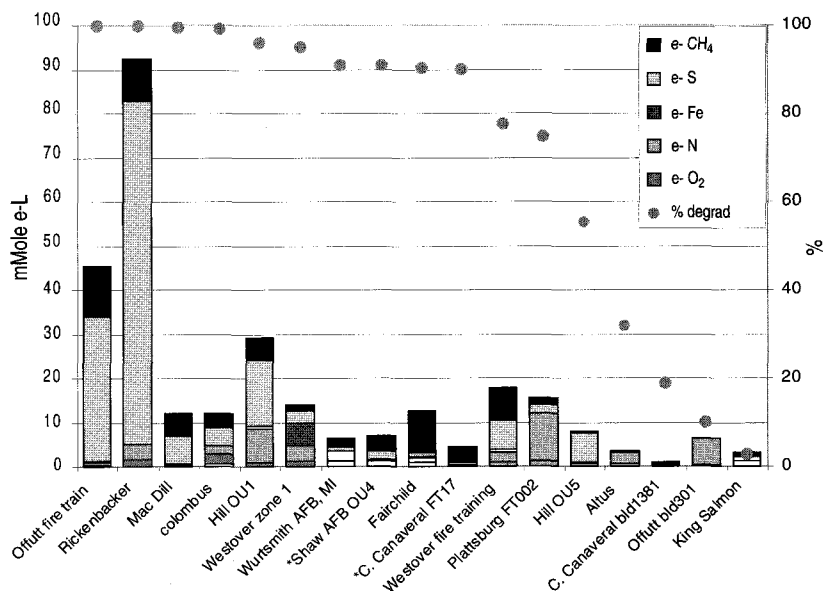


Figure 5 Bilan d'électrons entre extérieur et intérieur du panache mis en relation avec une dégradation estimée par le rapport molaire de produits de dégradation sur le total des teneurs en solvant original, soit $(Cl_{DCE} + Cl_{VC} + Cl^*) / (\sum Cl_{solvants} + Cl^*)$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou Cl^* est la différence entre extérieur et intérieur du panache en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- . On estime que le Cl est conservatif et que le Cl en excès dans le panache provient entièrement de la dégradation des solvants chlorés.

Electron balance between the inside and outside of the plume related to the degradation estimated by the molar ratio between degradation products and total original solvent, or $(Cl_{DCE} + Cl_{VC} + Cl^) / (\sum Cl_{solvent} + Cl^*)$ in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ where Cl^* is the difference between outside and inside of the plume in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- . We assume that Cl is conservative and that excess Cl comes only from solvents degradation.*

chaînes organiques sur la source si l'on veut prédire le développement du panache. Ce bilan ne peut être réalisé simplement puisqu'il y a un échange permanent par dispersion sur les abords du panache entre le cœur de celui-ci et les eaux non contaminées.

6.4 Modélisation

La figure 4 montre clairement que le modèle de cinétique du 1^{er} ordre n'est pas réellement adapté, car on ne peut justifier des valeurs de constante différentes sur un même site. Malheureusement une approche simplifiée de réaction instantanée du type de celle développée dans le modèle Bioscreen ou Biochlor est rarement plus performante. Les modèles de transport réactif complets (PRABHAKAR-CLEMENT *et al.*, 2000) nécessitent encore trop de paramètres pour être réellement probants, par ailleurs plusieurs d'entre eux comprennent

encore en leur sein des constantes de dégradation du premier ordre estimées, ce qui limite fortement leur capacité de prédiction.

7 – DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons mis en évidence, sur les exemples des BTEX et des solvants chlorés, que la dégradation existe lorsque les conditions thermodynamiques sont réunies. De façon générale les réactions les plus favorables thermodynamiquement sont amplifiées par les catalyseurs bactériens qui, de plus, éliminent les autres réactions par concurrence. Les expériences de laboratoire présentent des cinétiques équivalentes ou plus rapides de 2 ou 3 ordres de grandeur par rapport à celles du terrain : ceci est dû au rôle des facteurs limitants chimiques. L'analyse des données de terrain a permis de montrer que deux types de substances représentent, dans 90 % des cas, la plus grande extension du panache de pollution : ce sont le benzène pour les BTEX et le TCE (rarement le PCE) pour les solvants chlorés.

Ainsi l'atténuation naturelle a lieu sur tous les sites pour les BTEX et le c-DCE et le VC et uniquement dans les parties fortement réductrices des aquifères pour le PCE et le TCE. Les conditions dans lesquelles l'atténuation naturelle devient un processus suffisant pour atteindre des concentrations en dessous des normes sont plus difficiles à définir. Autant pour les BTEX que pour les solvants chlorés la problématique à régler est celle de la taille du panache méthanogène ou sulfatoréducteur. Pour le PCE et le TCE le panache doit atteindre une taille permettant la dégradation complète au sein du panache qui peut être estimée par $n \cdot t_{1/2} \cdot v$ où v est la vitesse réelle, $t_{1/2}$ la constante de dégradation en conditions anaérobies et n le nombre de demi-vies nécessaires pour faire décroître la concentration de celle de la source à la norme en vigueur. Ce calcul nécessite la connaissance du flux de matière organique dégradable émis par la source et la quantité d'accepteurs d' e^- disponibles dans l'aquifère. Pour les BTEX le même type d'approche peut être utilisé : le composé le plus problématique est le benzène et bien qu'il soit dégradé en milieu anaérobie dans certaines conditions, seules les cinétiques en milieu aérobie sont assez efficace pour atteindre les valeurs limites dans les eaux potables.

La statistique des tailles de panaches de BTEX montrent que la majorité de ceux-ci ne dépassent pas 300 m et qu'ils sont pour plus de la moitié soit stables soit en rétraction. Hormis lors de conditions naturellement réductrices, la dégradation du benzène est donc inexorable, mais la prédiction nécessite la détermination de la taille que peut atteindre le panache anoxique. Les statistiques montrent qu'il n'y a pas de relation évidente entre les caractéristiques hydrodynamiques du milieu et la taille du panache. En revanche l'ampleur de la source semble jouer un rôle notable : les panaches des sites industriels et des bases aériennes sont en moyenne deux fois plus longs que ceux provenant des cuves de stockage (NEWELL *et al.*, 1990). Face à un panache de BTEX, il faut donc, dans un premier temps, se fier aux statistiques : si l'aquifère non contaminé est en conditions aérobies et s'il n'y a pas de cibles à moins de

500 m, il est possible de mettre en place un dispositif de surveillance car l'atténuation naturelle fera certainement effet. Si les cibles sont proches et les quantités de polluants importantes, il convient, avant de prendre une décision, d'estimer la taille du panache réduit au sein duquel la dégradation du benzène sera faible. Pour cela, une estimation des flux de matières organiques totales et facilement dégradables est nécessaire.

En ce qui concerne les solvants chlorés, l'utilisation de l'atténuation naturelle comme technique de gestion ne peut être décidée aussi aisément. En effet, seule la moitié des sites détaillés présentent des tailles de panaches plus faible que celle d'un traceur parfait. Pour l'autre moitié des cas, l'atténuation existe mais la taille des panaches n'est pas significativement réduite. En premier lieu, les sites sur lesquels les polluants sont en milieu aérobie doivent être réhabilités avec des techniques invasives. Quelle que soit la situation l'évolution est très lente et une surveillance doit être envisagée sur plusieurs dizaines d'années et un effort particulier doit être entrepris pour diminuer la source de pollution. Comme nous l'avons signalé plus haut, la seule possibilité de faire de la prédiction passe par la modélisation de l'évolution des conditions chimiques. Dans ce cadre des améliorations importantes sont encore nécessaires pour passer de modèles descriptifs avec des constantes ajustées à des modèles prédictifs basés sur la chimie locale détaillée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AELION C.M., KIRTLAND B.C., STONE P.A., 1997. Radiocarbon Assessment of Aerobic Petroleum Bioremediation in the Vadose Zone and Groundwater at an AS/SVE Site. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 3363-3370.
- ANDERSON R.T., LOVLEY D.R., 2000. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (11), 2261-2266.
- ANDERSON R.T., ROONEY-VARGA J.N., GAW C.V., LOVLEY D.R., 1998. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe (III) Reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1222-1229.
- ARONSON D., HOWARD P.H., 1997. Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater: A Summary of Field and Laboratory Studies. Report from Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation.
- BAKER R.J., BAEHR A.L., LAHVIS M.A., 2000. Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from measured respiration rates. *J. Contam. Hydrol.*, 41 (1-2), 175-192.
- BALLAPRAGADA B.S., STENSEL H.D., PUHAKKA J.A., FERGUSON J.F., 1997. Effect of Hydrogen on Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes. *Environ. Sci. Technol.*, 6, 1728-1734.
- BARCELONA M.J., 1997. Case Study: Wurtsmith Air Force Base, Michigan, *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504, Washington, DC 20472, 100.
- BARKER J.F., PATRICK G.C., MAJOR D., 1987. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. *Ground Water Monitor. Rev.*, 64-71.
- BENKER E., DAVIS G.B., BARRY D.A., 1998. Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon – a comparison of methods. *J. Contam. Hydrol.*, 30 (1-2), 155-176.
- BORDEN R.C., DANIEL R.A., LEBRUN IV L.E., DAVIS C.W., 1997. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gaso-

- line-contaminated aquifer. *Water Resour. Res.*, 33 (5), 1105-1115.
- BORDEN R.C., GOMEZ C.A., BECKER M.T., 1995. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Ground Water*, 33 (2), 180-189.
- BRADLEY P.M., CHAPELLE F.H., 1996. Anaerobic Mineralization of Vinyl Chloride in Fe (III)-Reducing Aquifer Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2084-2086.
- BRADLEY P.M., CHAPELLE F.H., WILSON J.T., 1998. Field and laboratory evidence for intrinsic biodegradation of vinyl chloride contamination in a Fe (III)-reducing aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 31 (1-2), 111-127.
- CARR C.S., HUGHES J.B., 1998. Enrichment of High-Rate PCE Dechlorination and Comparative Study of Lactate Methanol and Hydrogen as Electron Donors To Sustain Activity. *Environ. Sci. Technol.*, 1817-1824.
- CHAPELLE F.H., 1999. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater: the perspectives of history and hydrology. *Ground Water*, 37 (1), 122-132.
- CHAPELLE F.H., HAACK S.K., ADRIAENS P., HENRY M.A., BRADLEY P.M., 1996. Comparison of Eh and H₂ Measurements for Delineating Redox Processes in a Contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (12), 3565-3569.
- CHAPELLE F.H., MCMAHON P.B., DUBROVSKY N.M., FUJII R.F., OAKSFORD E.T., VROBLESKY, 1995. Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resour. Res.*, 31 (2), 359-371.
- CONRAD M.E., DALEY P.F., FISCHER M.L., BUCHANAN B.B., LEIGHTON T., KASHGARIAN M., 1997. Combined ¹⁴C and ¹³C Monitoring of in Situ Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (5), 1463-1469.
- DUPONT R.R., GORDER K., SORENSEN D.L., KEMBLOWSKI M.W., HAAS P., 1997. Case study: Eielson Airforce base, Alaska, *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504, Washington, DC 20466, 106.
- EGANHOUSE R.P., BAEDECKER M.J., COZZARELLI I.M., 1994. Biogeochemical Processes in an Aquifer Contaminated by Crude Oil: An Overview of Studies at the Bemidji Minnesota Research Site. *Symposium on Natural Attenuation of Ground Water EPA/600/R-94/162*, 89.
- ELLIS D.E., LUTZ E.J., KLECKA G.M., PAR-DIECK D.L., SALVO J.J., HAITKAMP M.A., GANNON D.J., MIKULA C.C., VOGEL C.M., SAYLES G.D., KAMPBELL D.H., WILSON J.T., MAIERS D.T., 1997. Remediation technology development forum intrinsic remediation project at Dover air force base, Delaware, *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504, Washington, DC 20466, 95.
- FRIND E.O., MOLSON J.W., SCHIRMER M., GUIGUER N., 1999. Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source. *Water Resour. Res.*, 35 (3), 683-694.
- GOSSETT J.M., ZINDER S.H., 1997. Microbiological Aspects Relevant to Natural Attenuation of Chlorinated Ethenes. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20461, 12.
- GRBIC-GALIC D., VOGEL T.M., 1987. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Appl. Environ. Microb.*, 53, 254-260.
- HOLLIGER C., SCHRAA G., STAMS A.J.M., ZEHNDER A.J.B., 1993. A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. *Appl. Environ. Microb.*, 59, 2991-2997.
- HUTCHINS S.R., 1991. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 68-76.
- IMBRIGIOTTA T.E., EHLKE T.A., WILSON B.H., WILSON J.T., 1997. Case Study: Natural Attenuation of a Trichloroethene Plume at Picatinny Arsenal, New Jersey, *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504, Washington, DC 20470, 85.

- JAKOBSEN R., ALBRECHTSEN H.-J., RASMUSSEN M., BAY H., BJERD P.L., CHRISTENSEN T., 1998. H₂ concentrations in a landfill leachate plume (Grinsted Denmark): in situ energetics of terminal electron acceptor processes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2142-2148.
- KAO C.-M., BORDEN R.C., 1997. Site-specific variability in BTEX biodegradation under denitrifying conditions. *Ground Water*, 35 (2), 305-311.
- KELLY W.R., HORNBERGER G.M., HERMAN J.S., MILLS A.L., 1996. Kinetics of BTX biodegradation and mineralization in batch and column systems. *J. Contam. Hydrol.*, 23 (1), 113-132.
- KLIER N.J., WEST R.J., DONBERG P.A., 1999. Aerobic biodegradation of dichloroethylenes in surface and subsurface soils. *Chemosphere*, 38, 1175-1188.
- KREMER F.V., 1999. Applications of Monitored Natural Attenuation in the United States. in Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III) Special Session on Monitored Natural Attenuation NATO Report N° 236, 24.
- MAYMO-GATELL X., TANDOI W., GOSSETT J.M., ZINDER S.H., 1995. Characterization of an H₂-utilising enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethene to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis. *Appl. Environ. Microb.*, 61 (11), 3928-3933.
- MCCARTY P.L., 1997. Biotic and Abiotic Transformations of Chlorinated Solvents in Ground Water. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20460, 7.
- MCCARTY P.L., GOLTZ M.N., HOPKINS G.D., DOLAN M.E., ALLAN J.P., KAWAKAMI B.T., 1998. Full-Scale Evaluation of In Situ Cometabolic Degradation of Trichloroethylene in Groundwater through Toluene Injection. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 88-100.
- NEWELL C.J., HOPKINS L.P., BEDIENT P.B., 1990. A hydrogeologic database for ground water modeling. *Ground water*, 28 (5), 703-714.
- NIELSEN P.H., BJARNADOTTIR H., WINTER P.L., CHRISTENSEN T.H., 1995. In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate plume, 2. Fate of aromatic and chlorinated aliphatic compounds. *J. Contam. Hydrol.*, 20 (1), 51-66.
- PRABHAKAR-CLEMENT T., JOHNSON C.D., SUN Y., KLECKA G.M., BARTLETT C., 2000. Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. *J. Contam. Hydrol.*, 42 (2-4), 113-140.
- REINHARD M., SHANG S., KITANIDIS P.K., ORWIN E., HOPKINS G.D., LEBRON C.A., 1997. In Situ BTEX Biotransformation under Enhanced Nitrate- and Sulfate-Reducing Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 28-36.
- RIFAI H.S., BEDIENT P.B., BURGESS K.S., 1997. Case Study: Plant 44 Tucson Arizona. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20471, 92.
- SALANITRO J.P., 1993. The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers. *Ground Water Monitor. Rev.*, 150-161.
- SCHROTH M.H., ISTOK J.D., CONNER G.T., HYMAN M.R., HAGGERTY R., O'REILLY K.T., 1998. Spatial variability in in situ aerobic respiration and denitrification rates in a petroleum-contaminated aquifer. *Ground Water*, 36 (6), 924-937.
- SEMPRINI L., KITANIDIS P.K., KAMPBELL D.H., WILSON J.T., 1995. Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distributions. *Water Resour. Res.*, 13 (40), 1051-1062.
- STAUFFER T.B., ANTWRORTH C.P., MARKBOGGS J., MACINTYRE W.G., 1994. A Natural Gradient Tracer Experiment in a Heterogeneous Aquifer With Measured In Situ Biodegradation Rates: A Case for Natural Attenuation. *Symposium on Natural Attenuation of Ground Water*, EPA/600/R-94/162, 68.
- STURCHIO N.C., CLAUSEN J.L., HERATY L.J., HUANG L., HOLT B.D., ABRAJANOJR T.A., 1998. Chlorine Isotope Investigation of Natural Attenuation of Trichloroethene in an Aerobic Aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 3037-3042.

- THIERRIN J., DAVIS B.D., BARBER C., 1995. A ground-water tracer test with deuterated compounds for monitoring in situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons. *Ground Water*, 33 (3), 469-475.
- THIERRIN J., DAVIS G.B., BARBER C., PATTERSON B.M., PRIBAC F., POWER T.R., LAMBERT M., 1992. Natural degradation rates of BTEX compounds in a sulfate reducing groundwater environment. *Hydrol. Sci J.*, 38 (4), 309-322.
- VROBLESKY D.A., BRADLEY P.M., CHAPPELLE F.H., 1996. Influence of Electron Donor on the Minimum Sulfate Concentration Required for Sulfate Reduction in a Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1377-1381.
- WEAVER J.W., WILSON J.T., KAMPBELL D.H., 1997. Extraction of Degradation Rate Constants From the St. Joseph Michigan Trichloroethene Site. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20468, 71.
- WIEDEMEIER T.H., WILSON J.T., KAMPBELL D.H., 1997. Natural Attenuation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons at Plattsburgh Air Force Base New York. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20469, 76.
- WIEDMEIER T.H., RIFAI H.S., NEWELL C.J. WILSON J.T., 1999. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. *Wiley and sons*.
- WIEDMEIER T.H., SWAWSON M.A., WILSON J.T., KAMPBELL D.H., MILLER R.N., HANSEN J.E., 1996. Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water. *Ground Water Monitor. Rev.*, 186-194.
- WILSON B.H., WILSON J.T., KAMPBELL D.H., BLEDSOE B.E., ARMSTRONG J.M., 1994a. Traverse City: Geochemistry and Intrinsic Bioremediation of BTX Compounds. *Symposium on Natural Attenuation of Ground Water EPA/600/R-94/162*, 80.
- WILSON J.T., PFEFFER F.M., WEAVER J.W., KAMPBELL D.H., WIEDEMEIER, T.H., HANSEN J.E., MILLER R.N, 1994b. Intrinsic Bioremediation of JP-4 Jet Fuel, *Symposium on Natural Attenuation of Ground Water, EPA/600/R-94/162*, 60.
- WILSON J.T., KAMPBELL D.H., WEAVER J.W., 1997. Environmental Chemistry and the Kinetics of Biotransformation of Chlorinated Organic Compounds in Ground Water. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA report/540/R-97/504 Washington DC 20474, 133.
- YAGER R.M., BILOTTA S.E., MANN C.L., MADSEN E.L., 1997. Metabolic Adaptation and in Situ Attenuation of Chlorinated Ethenes by Naturally Occurring Microorganisms in a Fractured Dolomite Aquifer near Niagara Fall, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 3138-3147.