UNIVERSITE LOUIS PASTEUR STRASBOURG

INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES UMR 7507 ULP-CNRS

INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT, ANTENNE DE STRASBOURG

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
Spécialité : Mécanique des fluides

par

Fabien NEX

MODELISATION NUMERIQUE DE LA BIODEGRADATION DES COMPOSES ORGANO-CHLORES DANS LES AQUIFERES FONDEE SUR DES EXPERIMENTATIONS IN SITU

Le cas des chloroéthènes

Soutenue le 12 octobre 2004 devant le jury constitué de :

MM.	G. SCHÄFER	Directeur de thèse
	T.M. VOGEL	Directeur de thèse
	S.VUILLEUMIER	Rapporteur interne
	F. DELAY	Rapporteur externe
	P. WERNER	Rapporteur externe
	J.-M. CÔME	Examinateur

Thèse préparée au sein du Groupe d'Animation de la Recherche "IFARE" de l'IMFS

Co-financement

Préambule : qualités et spécialités des membres du jury

Stéphane VUILLEUMIER
Rapporteur interne

Professeur à l'ULP
Equipe de microbiologie de l'environnement
Dynamique, évolution et expression de génomes de microorganismes
FRE 2326 ULP-CNRS
Université Louis Pasteur
28 rue Goethe
F - 67083 Strasbourg Cedex
Spécialités : Microbiologie de l'environnement

Frédéric DELAY
Rapporteur externe

Professeur à l'Université de Poitiers
Laboratoire HydrASA – UMR CNRS 6532
Bâtiment Sciences Naturelles
40 avenue du recteur Pineau
86022 Poitiers Cedex
Spécialités : Hydrogéologie quantitative, modélisation numérique du transfert dans les aquifères

Peter WERNER
Rapporteur externe

Professeur à la Technische Universität Dresden
Institut für Abfallwirtschaft
Pratzschwitzer Str. 15
D – 01796 Pirna
Spécialités : Microbiologie de l'eau, remédiation des sites pollués par voie microbienne

Jean-Marie CÔME
Examinateur

Directeur R&D de BURGÉAP
BURGÉAP
19 rue de la Villette
69425 Lyon Cedex 03
Spécialités : Modélisation, sites et sols pollués

Gerhard SCHÄFER
Directeur de thèse

Professeur à l'ULP, Enseignant-Chercheur à l'IMFS
Directeur de l'antenne française de l'IFARE
Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement
23 rue du Loess
67037 Strasbourg Cedex
Spécialités : expérimentation et modélisation mathématique du transfert de masse en système multiphasique

Timothy M. VOGEL
Directeur de thèse

Professeur à l'Université Claude Bernard (Lyon 1)
Laboratoire d'Ecologie Microbienne – UMR CNRS 5557
Bâtiment Grégor Mendel
16 rue Raphaël Dubois
69622 Villeurbanne Cedex
Spécialités : Microbiologie, bioremédiation, biodégradation des solvants chlorés

Remerciements

Après avoir mis le point final à la rédaction d'un document synthétisant trois années d'un travail scientifique sérieux et approfondi, on pourrait penser que l'écriture de la page des remerciements est en comparaison un travail aisé et détendu. Erreur ! En ce qui me concerne en tout cas, j'ai eu l'opportunité de réaliser une thèse résultant de la collaboration entre un laboratoire d'université (l'IMFS-IFARE de l'université Louis Pasteur de Strasbourg), un bureau d'études spécialisé dans l'environnement et l'aide au développement (BURGÉAP) et un établissement public à caractère industriel et commercial avec comme missions phares l'environnement et la maîtrise de l'énergie (l'ADEME). Cela implique nécessairement le côtoiement d'un grand nombre de personnes de compétences diverses et complémentaires, personnes qu'il ne faut pas oublier au moment crucial des remerciements. Je vais donc tenter de n'en oublier aucune et de remercier tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien mon travail de thèse.

Tout d'abord, j'exprime ma vive reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Gerhard Schäfer, Professeur à l'ULP de Strasbourg, et Tim Vogel, Professeur à l'UCB de Lyon, pour m'avoir aidé et soutenu tout au long de ce travail et pour m'avoir transmis, du moins je l'espère, une partie de leurs compétences.

Je tiens également à remercier vivement mes deux directeurs scientifiques, Claude Mouton, Ingénieur Sites et Sols pollués à l'ADEME, et Jean-Marie Côme, Directeur R&D de BURGÉAP, pour s'être montrés disponibles et m'avoir apporté leur expérience personnelle du vaste problème que posent les solvants chlorés. Tout particulièrement à Jean-Marie, merci d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs Stéphane Vuilleumier, Professeur à l'ULP, Frédéric Delay, Professeur à l'Université de Poitiers et Peter Werner, Professeur à l'Université de Dresde, d'avoir bien voulu juger mon travail en tant que rapporteurs et participer à mon jury de thèse.

Merci également à Marcel Ropars, Pierre le Thiez et Frank Haeseler de l'Institut Français du Pétrole (IFP) pour m'avoir apporté leur aide lors de certaines étapes délicates de ce travail de recherche.

Enfin, j'adresse ma profonde gratitude à trois groupes de personnes que j'ai le plus côtoyés pendant ces trois années et qui m'ont permis, qui pour les moments de détente passés ensemble, qui pour les parties de flipper, de pingouins et de guitare pendant les pauses syndicales bien méritées, qui pour l'aide et l'expérience qu'ils m'ont transmises, de mener à bien ce travail profondément enrichissant dans les meilleures conditions.

Le premier groupe correspond à tout le personnel de l'IFARE, Personnel administratif, Titulaires, Thésards, Stagiaires, que je ne souhaite pas nommer pour n'oublier personne mais qui savent tous et toutes ce qu'ils m'ont apporté et ce que je leur dois.

Le second groupe est toute l'équipe de BURGÉAP, BURGÉAP Lyon en particulier, que là non plus je n'ai pas la force d'énumérer tant elle est nombreuse, mais de laquelle j'ai le grand plaisir de faire désormais partie.

Enfin, le dernier groupe de personnes que je souhaite particulièrement remercier est constitué de mes parents, ma famille et mes amis, tous ces gens proches même s'ils ne le sont pas toujours au quotidien, et à qui j'ai donné rendez-vous le 12 octobre pour m'apporter une fois de plus leur soutien dans l'épreuve finale qui a clos, du moins pour l'instant, ce travail de longue haleine mais ô combien enrichissant et gratifiant qu'est une thèse de doctorat.

TABLE DES MATIERES

PRÉAMBULE : QUALITÉS ET SPÉCIALITÉS DES MEMBRES DU JURY 1

REMERCIEMENTS 3

INTRODUCTION 13

CHAPITRE 1 19

1 - LE DEVENIR DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORES DANS LES AQUIFÈRES 21

1.1 CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS ORGANO-CHLORÉS 21

1.1.1 Définition, origine et utilisation des composés organo-chlorés 21

1.1.1.1 Les composés organo-halogénés 21

1.1.1.2 Origine des composés organo-chlorés 21

1.1.1.3 Production, consommation et utilisation des composés organo-chlorés 23

1.1.2 Propriétés physico-chimiques 25

1.1.3 Impact des OHV sur la santé humaine 26

1.2 COMPORTEMENT DES COMPOSES ORGANO-CHLORÉS DANS LES MILIEUX SOUTERRAINS 28

1.2.1 Les OHV, sources de pollution à long terme des milieux souterrains 28

1.2.1.1 Les pollutions industrielles par les OHV 28

1.2.1.2 Devenir d'une source de pollution d'OHV 29

1.2.1.3 Définition de l'atténuation naturelle 30

1.2.2 Mécanismes de biodégradation des OHV 35

1.2.2.1 Introduction / définition des principaux termes 35

1.2.2.2 Les réactions d'oxydation 36

1.2.2.3 Les réactions de réduction 37

1.2.2.4 Aspect thermodynamique de la biodégradation – le rôle des accepteurs d'électrons 40

1.2.2.5 Biodégradabilité des différentes familles d'OHV 44

1.2.2.6 Biodégradation de la phase organique d'OHV 45

1.3 ANALYSE CRITIQUE DES CODES NUMÉRIQUES PRENANT EN COMPTE LA BIODEGRADATION DES ORGANO-HALOGENES DISSOUS 46

1.3.1 Fonctionnalités souhaitées d'un code numérique modélisant la biodégradation des OHV 46

1.3.2 Analyse des modèles existant de biodégradation des OHV 47

1.3.2.1 Cinétiques de dégradation 48

1.3.2.2 Réaction séquentielle 48

1.3.2.3 Prise en compte de plusieurs accepteurs d'électrons / zonation du panache 48

1.3.2.4 Prise en compte de la biomasse 48

1.3.2.5 Spécificité des modèles 48

1.3.3 Conclusion 49

1.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 49

CHAPITRE 2 **53**

2 - ELABORATION D'UN MODÈLE CONCEPTUEL ET MATHÉMATIQUE DE BIODÉGRADATION DES CHLOROETHENES **55**

2.1 MODÈLE CONCEPTUEL DE BIODÉGRADATION **55**

2.1.1 Introduction : la démarche du modélisateur **55**

2.1.2 Choix des constituants **56**

2.1.2.1 Organo-halogénés volatils *56*

2.1.2.2 Accepteurs d'électrons inorganiques *57*

2.1.2.3 Donneurs d'électrons *59*

2.1.2.4 Produits de dégradation *60*

2.1.2.5 Récapitulatif *61*

2.1.3 Réflexions sur la prise en compte explicite de la biomasse **61**

2.1.4 Choix des mécanismes **63**

2.1.4.1 Activité des populations bactériennes sur un site pollué *63*

2.1.4.2 Mécanismes de dégradation en fonction des conditions environnementales *63*

2.1.4.3 Mécanismes de dégradation en fonction du composé chloré *65*

2.1.5 Présentation du modèle conceptuel **66**

2.2 MODÈLE MATHÉMATIQUE DE BIODEGRADATION **68**

2.2.1 Description du transport réactif de composés dissous en milieu poreux **68**

2.2.1.1 Equation de conservation de la masse *68*

2.2.1.2 Lois cinétiques de biodégradation *69*

2.2.2 Présentation du modèle mathématique développé **75**

2.2.2.1 Formalisme mathématique *75*

2.2.2.2 Paramètres et variables d'état *82*

2.3 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2 **85**

CHAPITRE 3 **87**

3 - MODELISATION NUMERIQUE DE LA BIODEGRADATION DES CHLOROETHENES **89**

3.1 ELABORATION DU MODELE NUMÉRIQUE **89**

3.1.1 Aperçu du code numérique DULAMO **89**

3.1.2 Méthodes de discrétisation et techniques de résolution numérique **90**

3.1.3 Descriptif fonctionnel **93**

3.1.3.1 Structure du programme *93*

3.1.3.2 Données d'entrée, conditions initiales et aux limites *94*

3.1.3.3 Structure des sous-routines *96*

3.1.4 Test du code numérique **97**

3.1.4.1 Données du test *97*

3.1.4.2 Résultats *98*

3.1.4.3 Etude de sensibilité *101*

3.1.4.4 Etude du fonctionnement de la cinétique hyperbolique *106*

3.2 PARAMÉTRISATION **107**

3.2.1 Coefficients stœchiométriques **107**

3.2.1.1 Echelle de variation des coefficients selon l'espèce chimique du donneur *108*

3.2.1.2 Détermination de la formule chimique moyenne représentative du COD *109*

3.2.2 Paramètres des lois cinétiques de biodégradation **110**

3.2.2.1 Méthodes de détermination *110*

3.2.2.2 Données bibliographiques *115*

3.2.2.3 Exploitation des données d'un site réel *115*

3.3 VÉRIFICATION DU CODE NUMÉRIQUE **125**

3.3.1 Interprétation d'une expérience de biodégradation en laboratoire **125**

3.3.1.1 Données expérimentales *125*

3.3.1.2 Mise en œuvre du code numérique *126*

3.3.1.3 Comparaison des résultats – Conclusion *126*

3.3.2 « Benchmark » sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension **128**

3.3.2.1 Description du cas test *128*

3.3.2.2 Mise en œuvre des codes numériques *129*

3.3.2.3 Comparaison des résultats – Conclusion *129*

3.3.3 Confrontation avec les données d'un site réel **131**

3.3.3.1 Mise en œuvre du code numérique développé *131*

3.3.3.2 Comparaison avec UTCHEM utilisé en approche monophasique *140*

3.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 **147**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **149**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **155**

ANNEXES **167**

ANNEXE 1 : CODES ANALYTIQUES ET NUMÉRIQUES POUR MODÉLISER LA BIODÉGRADATION DES OHV DISSOUS **169**

ANNEXE 2 : FORMALISME MATHÉMATIQUE DES ÉQUATIONS DE BIODÉGRADATION **173**

ANNEXE 3 : DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES PARAMÈTRES CINÉTIQUES DE BIODÉGRADATION **189**

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Formules développées des principaux composés organo-chlorés 22

Figure 1-2 : Migration et devenir d'une pollution par organo-chlorés dans le milieu souterrain 31

Figure 1-3 : Réactions abiotiques et biotiques de dégradation des organo-halogénés 33

Figure 1-4 : Oxydation aérobie directe 36

Figure 1-5 : Oxydation aérobie cométabolique 37

Figure 1-6 : Mécanismes de déchloration réductrice des organo-chlorés 39

Figure 1-7 : Modèle du système de respiration de Dehalobacter restrictus 39

Figure 1-8 : Potentiel redox des demi-couples impliqués dans la dégradation des OHV 41

Figure 1-9 : Cascade des accepteurs d'électrons dans un aquifère non pollué 42

Figure 1-10 : Décomposition de la matière organique en milieu méthanogène 42

Figure 1-11 : Cascade des accepteurs d'électrons dans un aquifère pollué 43

Figure 1-12 : Principaux mécanismes de biodégradation des OHV en fonction des conditions redox 43

Figure 2-13 : Mécanismes de dégradation de matière organique dans le lac Onondaga, New-York 58

Figure 2-14 : Schéma conceptuel de biodégradation développé 67

Figure 2-15 : Effet de la concentration en substrat sur le taux de croissance bactérien par une cinétique de Monod 70

Figure 2-16 : Effet de la concentration en substrat sur la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme par une cinétique de Michaelis-Menten 72

Figure 3-17 : Modèle DULAMO 89

Figure 3-18 : Organigramme fonctionnel du programme 95

Figure 3-19 : Cas test a – Concentrations à t=50j 99

Figure 3-20 : Cas test a – Zoom de la Figure 3-19 99

Figure 3-21 : Etude de sensibilité – Influence du pas de temps 103

Figure 3-22 : Etude de sensibilité – Influence de Vmax 105

Figure 3-23 : Etude de sensibilité – Influence de K 105

Figure 3-24 : Etude de sensibilité – Influence de E 105

Figure 3-25 : Influence des paramètres cinétiques sur la forme des courbes d'évolution 107

Figure 3-26 : Calcul de la vitesse initiale de biodégradation 111

Figure 3-27a et b : Description et données analytiques du site réel étudié (concentrations en µg/L) 119

Figure 3-28 : Graphe V=f(-V/C) pour le PCE 122

Figure 3-29a et b : Graphe V=f(C) pour le PCE 123

Figure 3-30 : Graphe V=f(C) pour le DCE 124

Figure 3-31 : Expérience de biodégradation en laboratoire – Concentrations à t= 10 j 125

Figure 3-32 : Comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats analytiques lors de l'expérience de biodégradation en laboratoire 127

Figure 3-33 : Schématisation du cas test représentant un site théorique de grande dimension 128

Figure 3-34 : Comparaison des résultats pour le « benchmark » 130

Figure 3-35 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations simulées et observées en régime permanent pour le cas d'application a 134

Figure 3-36 : Zoom de la Figure 3-35 135

Figure 3-37 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations simulées et observées en régime permanent pour le cas d'application b 135

Figure 3-38 : Zoom de la Figure 3-37 136

Figure 3-39 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations observées et simulées en OHV en régime permanent 137

Figure 3-40 : Zoom de la Figure 3-39 137

Figure 3-41 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations observées et simulées en SO4, CO2, COD et organo-chlorés en régime permanent 138

Figure 3-42 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Comparaison des concentrations observées et simulées en PCE, TCE, DCE et VC en régime permanent 144

Figure 3-43 : Zoom de la Figure 3-42 144

Figure 3-44 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Comparaison des concentrations observées et simulées en SO4, CO_2, COD et méthane en régime permanent 145

Figure 3-45 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Concentrations en biomasse 145

Figure 3-46 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations en OHV entre le code développé et UTCHEM 146

Figure 3-47 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations en SO_4 et CO_2 entre le code développé et UTCHEM 146

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Présentation des composés organo-chlorés 22

Tableau 1-2 : Fabrication industrielle des principaux organo-chlorés 23

Tableau 1-3 : Principales utilisations industrielles des composés chlorés 24

Tableau 1-4 : Evolution de la consommation des principaux composés chlorés en Europe occidentale (en milliers de tonnes) 24

Tableau 1-5 : Evolution de la consommation des principaux organo-chlorés en France et dans le monde (en tonnes) 24

Tableau 1-6 : Propriétés physico-chimiques des OHV à 25°C 25

Tableau 1-7 : Classes de cancérogénécité des principaux composés organo-chlorés 27

Tableau 1-8 : Concentrations maximales admissibles (Cmax,adm) pour les eaux destinées à la consommation humaine (en µg/L) 28

Tableau 1-9 : Les dix principales familles de polluants sur les sites français 28

Tableau 1-10 : Liste des composé organo-chlorés les plus courants dans les eaux souterraines 29

Tableau 1-11 : Demi-vie d'organo-chlorés pour des réactions abiotiques et biotiques 34

Tableau 1-12 : Principales enzymes responsables de l'oxydation cométabolique aérobie des OHV 37

Tableau 1-13 : Principaux accepteurs d'électrons inorganiques participant au processus d'atténuation naturelle 41

Tableau 1-14 : Biodégradabilité des OHV en fonction des conditions environnementales 45

Tableau 2-15 : Concentrations maximales admissibles dans les eaux de boisson des principaux ions 57

Tableau 2-16 : Concentrations en H_2 caractéristiques d'un processus métabolique dominant 60

Tableau 2-17 : Constituants pris en compte dans le modèle 61

Tableau 2-18 : Mécanismes de dégradation retenus en fonction des concentrations en accepteurs d'électrons 64

Tableau 2-19 : Concentrations limites en accepteurs d'électrons observées pour différentes voies métaboliques dans des sédiments aquatiques 64

Tableau 2-20 : Concentrations critiques en oxygène pour divers organismes 65

Tableau 2-21 : Mécanismes de dégradation en fonction du composé chloré 66

Tableau 2-22 : Bilan de masse des constituants modélisés 75

Tableau 2-23 : Paramètres utilisés dans les cinétiques de dégradation 83

Tableau 2-24 : Méthodes d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation 83

Tableau 2-25 : Valeur des coefficients $Y_{C1/C2}$ 84

Tableau 3-26 : Méthodes de discrétisation utilisées 92

Tableau 3-27 :Sous-routines du modèle numérique 97

Tableau 3-28 : Structure de la sous-routine TCE_SO4 97

Tableau 3-29 : Données du cas test a 98

Tableau 3-30 : Bilans de masse du cas test a 101

Tableau 3-31 : Données d'entrée du cas test b 104

Tableau 3-32 : Données d'entrée du cas test c 106

Tableau 3-33 : Echelle de variation des coefficients stœchiométriques pour la biodégradation des OHV en fonction de la classe chimique du donneur 108

Tableau 3-34 : Echelle de variation des paramètres cinétiques issus de la littérature 115

Tableau 3-35 : Concentrations observées et retenues sur les 5 zones du site réel 117

Tableau 3-36 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X1 et X2 118

Tableau 3-37 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X2 et X3 121

Tableau 3-38 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X3 et X4 121

Tableau 3-39 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X4 et X5 121

Tableau 3-40 : Paramètres Vmax et K issus de l'ajustement des données du site réel 124

Tableau 3-41 : Données et paramètres d'entrée pour la modélisation de l'expérience de biodégradation en laboratoire 127

Tableau 3-42 : Données cinétiques du cas test représentant un site théorique de grande dimension 129

Tableau 3-43 : Données et paramètres d'entrée pour le « benchmark » 130

Tableau 3-44 : Détermination de la formule chimique moyenne du donneur d'électrons sur le site réel étudié à l'abscisse X1 132

Tableau 3-45 : Formule chimique et concentration du donneur d'électrons sur le site réel étudié 132

Tableau 3-46 : Coefficients stœchiométriques déterminés sur le site réel étudié 132

Tableau 3-47 : Paramètres d'entrée pour la modélisation du site réel étudié 133

Tableau 3-48 : Paramètres d'entrée de UTCHEM pour la modélisation du site réel 143

Tableau 3-49 : Comparaison des vitesses maximales apparentes de biodégradation entre le code développé et UTCHEM 147

Tableau A-50 : Codes analytiques et numériques pour modéliser la biodégradation des OHV dissous 172

Tableau A-51 : Paramètres cinétiques de biodégradation issus de la littérature 212

INTRODUCTION

Suite à l'industrialisation croissante qui a eu lieu en Europe et en Amérique du Nord dès les lendemains de la seconde guerre mondiale, les cas de pollution industrielle et agricole d'aquifères n'ont cessé de se multiplier. Ce n'est qu'au tout début des années 1980 que s'est effectuée la prise de conscience du potentiel danger de ces pollutions vis-à-vis des écosystèmes en général et de la santé en particulier. Parmi la quantité de produits déversés dans l'environnement, que ce soit sous la forme de rejets de stations d'épuration, de fuites de réservoirs de stockage ou de déversements accidentels lors du transport de ces produits, une part non négligeable est attribuée aux composés Organo-Halogénés aliphatiques Volatils (OHV). Ces composés ont été très largement utilisés dans les pays industrialisés comme solvants dans l'industrie chimique et mécanique, pour le nettoyage à sec des vêtements, le dégraissage des pièces métalliques, l'extraction des huiles et des graisses, la fabrication de peintures, vernis, colles, etc. Les pollutions résultantes sont donc nécessairement significatives. En France par exemple, les chiffres de l'Institut Français de l'Environnement (IFEN) font état en 1996 de 895 cas de pollution d'aquifères par des OHV. Par ailleurs, la base de données BASOL (BASe de données sur les sites et sOLs pollués) indique qu'aujourd'hui en France les solvants organo-halogénés constituent la source de pollution principale sur plus de 12 % des sites pour lesquels une pollution des sols ou d'une nappe d'eau souterraine est constatée.
Parmi ces composés organo-halogénés, les composés organo-chlorés, souvent dénommés, parfois improprement, solvants chlorés, représentent la part la plus importante, tant en terme d'utilisation industrielle que de présence dans les aquifères. Du fait de leur solubilité relativement peu élevée, ils constituent des sources de pollution à long terme des milieux souterrains, d'un caractère d'autant plus inquiétant que leur toxicité pour l'homme est avérée. Les principaux organes cibles chez l'homme sont le système nerveux central, le foie et les reins. Certains de ces composés, en particulier le chlorure de vinyle, possèdent également des effets cancérogènes.

Face à cette problématique, l'IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) a développé à partir de 1991 un axe de recherche portant sur la protection des aquifères contre la pollution par des hydrocarbures et dérivés. Les objectifs sont de mieux connaître le comportement des hydrocarbures et des composés organo-chlorés dans les milieux souterrains, avec en point de mire l'optique d'extrapoler les résultats acquis à partir d'un bassin expérimental à l'échelle 1, le bassin SCERES (Site Contrôlé Expérimental pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols) de dimension 25 m x 12 m x 3 m, à des situations réelles nécessitant le développement de techniques de réhabilitation de sites pollués. Tous ces travaux de recherche couplent une approche expérimentale à une approche de modélisation numérique des phénomènes observés.
La prédiction du devenir d'une pollution d'un aquifère par des organo-chlorés nécessite une bonne compréhension des mécanismes capables d'atténuer les teneurs en polluants dans les différents compartiments de l'aquifère considéré. Ces mécanismes, qui sont regroupés sous l'appellation « atténuation naturelle », sont des mécanismes d'écoulement (convection), d'échanges entre phases (volatilisation, dissolution, adsorption), de dispersion hydrodynamique et de dégradation (bio)chimique. Ils peuvent aussi bien s'appliquer à la phase organique, source de pollution, souvent appelée « phase huile » et constituant le corps d'imprégnation, qu'à la phase vapeur et à la phase dissoute constituant le panache d'OHV transporté par l'eau. Cependant, seules les réactions chimiques et biologiques engendrent une diminution effective de la masse par destruction du polluant, les autres mécanismes (convection, dispersion, dissolution, sorption, volatilisation) ne faisant que diminuer les concentrations dans un compartiment donné par transfert du polluant d'un compartiment à un autre. Ces réactions biologiques ou mieux biochimiques, c'est-à-dire des réactions catalysées par les microorganismes et les bactéries naturellement présents dans les milieux souterrains, sont couramment appelées mécanismes de biodégradation. Ils font l'objet depuis quelques années d'un intérêt croissant de la part des principaux acteurs du monde de la réhabilitation de sites et sols pollués et de la protection de la ressource en eau.
La caractérisation et la prédiction du devenir d'une source de pollution en milieu poreux souterrain nécessite bien souvent l'appui de la modélisation numérique. Une analyse préliminaire des codes numériques disponibles en ingénierie des sites et sols pollués, codes permettant la modélisation de la biodégradation des organo-chlorés, fait état du manque de codes possédant les fonctionnalités minimales jugées indispensables pour modéliser au mieux cet ensemble de phénomènes complexes qu'est la biodégradation des composés organo-chlorés en milieu poreux. Le développement d'un code numérique spécialement dédié à la modélisation de la biodégradation des composés organo-chlorés, se basant sur une approche biologique, thermodynamique et mécanistique de la réalité des phénomènes observés en conditions réelles de site pollué, semble contribuer à combler une lacune dans l'optique d'une meilleure prise en compte de ce mécanisme dans les modèles d'écoulement et de transport en milieu poreux souterrain.

Ce travail de recherche sur la modélisation numérique de la biodégradation des composés organo-chlorés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ possède quatre objectifs :

- Elaborer un modèle conceptuel et mathématique de biodégradation des OHV, limité dans un premier temps à la famille des chloroéthylènes (ou chloroéthènes), basé sur la connaissance scientifique à jour du comportement des composés organo-chlorés en milieu poreux souterrain ;
- Intégrer le modèle conceptuel et mathématique dans un code numérique d'écoulement et de transport, monophasique et monodimensionnel, déjà existant et mis à notre disposition ;
- Proposer des méthodes de détermination des paramètres nécessaires à la modélisation de la biodégradation à partir des données analytiques d'un site réel pollué ;
- Tester et vérifier le modèle numérique, en particulier en le confrontant à des données analytiques réelles d'un site pollué.

Ainsi, ces recherches s'inscrivent à l'intersection de plusieurs domaines de compétence complémentaires permettant une connaissance approfondie du comportement des composés organo-chlorés en conditions réelles de terrain, tels que l'expertise des sites et sols pollués, la modélisation numérique et la microbiologie. Ces compétences ont été apportées par différents partenaires, acteurs et spécialistes dans les domaines d'expertise précités. Ce travail de thèse a bénéficié d'une bourse co-financée par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et BURGÉAP, bureau d'études techniques spécialisé dans les domaines de l'environnement et de l'aide publique au développement. Il s'inscrit à la fois dans les travaux en cours dans le cadre de la convention IFARE / IMFS (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg) avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, et dans des travaux de recherche ayant bénéficié du soutien financier dans le cadre plus général du Contrat de Plan Etat-Région Alsace (CPER), du Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH) de l'INSU-CNRS et du programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), co-financé par l'ADEME avec pour partenaires BURGÉAP, l'IFP (Institut Français du Pétrole) et l'IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse). L'objectif principal du programme d'études et de recherches MACAOH est l'élaboration d'outils opérationnels d'aide à la décision sous forme de protocoles techniques ou de guides méthodologiques sur trois grands thèmes : la caractérisation des zones sources dans un aquifère (quantité, localisation et nature), la mise en évidence et la quantification des mécanismes d'atténuation naturelle sur site réel, et la modélisation des phénomènes de migration des composés organo-halogénés dans les milieux poreux souterrains. Par ailleurs, le site expérimental utilisé dans ce travail de thèse est un des sites d'étude et d'application du programme MACAOH. Enfin, du fait de sa co-direction, ce travail de recherche a également bénéficié de la compétence du laboratoire d'écologie microbienne de l'université Claude Bernard (Lyon 1) dans le domaine de la microbiologie appliquée à la problématique des solvants chlorés.

Le point de départ de ce travail de thèse est un état de l'art sur les mécanismes de biodégradation des composés organo-chlorés dans les milieux souterrains et leur prise en compte dans les codes de calcul disponibles avec pour objectif de répondre à diverses questions telles que :

- quels sont les mécanismes de biodégradation que subissent les composés organo-chlorés, et dans quelles conditions environnementales interviennent-ils ?
- tous les organo-chlorés peuvent-ils subir tous les mécanismes de biodégradation ?
- la biodégradation de la phase organique d'OHV (« phase huile ») est-elle une réalité ?
- quelles sont les fonctionnalités requises pour un code de calcul dédié à la modélisation de la biodégradation des OHV, et sont-elles incluses dans les codes existant disponibles ?

En réponse à ces questions, ce mémoire est découpé en trois parties. Le premier chapitre présente les concepts généraux permettant d'appréhender l'évolution des composés organo-halogénés dans les milieux souterrains et la manière dont sont représentés les mécanismes de biodégradation dans les codes numériques existants. Dans le second chapitre est développé un modèle conceptuel (sélection des constituants et des mécanismes de dégradation en fonction des conditions environnementales) et mathématique (représentation du phénomène de biodégradation par des équations et lois cinétiques

adaptées) de biodégradation des organo-chlorés basé sur l'observation des réactions en jeu d'un point de vue biologique, thermodynamique et mécanistique. Le modèle conceptuel est limité à la famille des chloroéthylènes, mais, comme il sera précisé dans les perspectives de ce travail, une adaptation aux deux autres familles d'organo-chlorés que sont les chloroéthanes et les chlorométhanes est possible via certaines modifications. La dernière partie décrit l'adaptation du code numérique monodimensionnel monophasique mis à notre disposition à la résolution des équations de transport réactif couplées à la biodégradation des OHV en phase dissoute. Ce code de calcul est testé quant à la robustesse, la stabilité et la précision de sa solution, et vérifié par interprétation d'expériences de biodégradation en laboratoire, comparaison avec un autre code numérique (RT3D) sur un cas test simple représentatif d'un site théorique de grande dimension, et confrontation sur un site réel pollué avec des données analytiques et un code numérique triphasique multiconstituant (UTCHEM) utilisé en approche monophasique. Par ailleurs, le dernier chapitre propose également des méthodes de paramétrisation du module de biodégradation à partir de données spécifiques au site réel étudié.

CHAPITRE 1

Le devenir des composés organo-chlorés dans les aquifères

1 - LE DEVENIR DES COMPOSES ORGANO-CHLORES DANS LES AQUIFERES

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les concepts généraux permettant d'appréhender l'évolution des composés organo-chlorés dans les milieux souterrains :

- Caractéristiques générales des composés organo-halogénés, appelés également Organo-Halogénés Volatils (OHV),
- Comportement des OHV dans l'environnement, en particulier état de l'art sur les mécanismes de (bio)dégradation,
- Analyse critique des codes numériques existant permettant de modéliser le mécanisme de biodégradation.

1.1 CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANO-CHLORES

1.1.1 Définition, origine et utilisation des composés organo-chlorés

1.1.1.1 Les composés organo-halogénés

Les composés organo-halogénés sont des hydrocarbures halogénés de formule brute $C_xH_yX_z$, X correspondant à un élément du groupe chimique des halogènes : fluor (F), chlore (Cl), brome (Br) ou iode (I), appartenant au groupe des produits non miscibles plus denses que l'eau, en anglais DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid).

Parmi ces composés, les composés organo-halogénés aliphatiques (c'est-à-dire ne comportant pas la molécule de benzène) sont couramment utilisés comme solvants dans l'industrie chimique et mécanique, d'où leur appellation courante, quoique parfois impropre, de « solvants organo-halogénés ». Parmi ces solvants, les solvants chlorés ont une application industrielle beaucoup plus importante que les composés bromés (utilisés notamment dans les pesticides), fluorés (utilisés par exemple comme réfrigérants sous la forme mixte des CFC, chlorofluorocarbones) et iodés (peu d'application industrielle) (Quintard et al., 2004). Nous nous limiterons donc dans le cadre de ce travail de recherche à l'étude de la famille des composés organo-chlorés, qui seront désormais appelés indifféremment composés organo-chlorés, solvants organo-chlorés, composés chlorés, solvants chlorés ou encore OHV.

Moreau (2000) précise que la liste exacte des composés organo-halogénés ne peut être établie avec précision, car ces composés se définissent par leur utilisation et non par des caractéristiques chimiques précises. Néanmoins, les composés chlorés les plus utilisés dans l'industrie sont des composés à 1 et 2 carbones, c'est-à-dire les dérivés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène ou éthène. Le Tableau 1-1 liste ces composés et présente les abréviations qui seront utilisées dans ce document. Leurs formules chimiques développées sont présentées sur la Figure 1-1.

1.1.1.2 Origine des composés organo-chlorés

Gribble (2003) a réalisé un inventaire des composés halogénés, en particuliers chlorés, produits dans la nature sans intervention de l'homme. Il en ressort qu'à l'heure actuelle, plus de 4000 composés organo-halogénés, dont environ 2200 organo-chlorés, sont produits de manière naturelle par des plantes, des organismes marins, des insectes, des bactéries, des champignons, des mammifères par des processus enzymatiques, thermiques ou autres qui se déroulent dans les océans, l'atmosphère et les milieux souterrains (Gribble, 2003). Les composés halogénés produits comprennent des haloalcanes, haloterpènes, halophenols, haloaromatiques ou encore des dioxines. Leur formation est due à des mécanismes de chloration (ou de bromation, d'iodisation, de fluorisation) de composés organiques naturels en présence d'ions chlorures (Gribble, 1994). Ce mécanisme peut être réalisé par l'intermédiaire d'enzymes haloperoxydases, présentes dans la plupart des organismes marins et terrestres, et également par l'intermédiaire d'une combustion de composés organiques et de l'activité de l'industrie minière (Gribble, 2003). Par suite, les feux de forêts et surtout les éruptions volcaniques ont un important potentiel de production de quantités massives d'organo-chlorés.

Tableau 1-1 : Présentation des composés organo-chlorés

Nom	Synonyme – nom usuel	Abréviation
	Famille des chlorométhanes	
Tétrachlorométhane	Tétrachlorure de carbone	CT ou CCl_4
Trichlorométhane	Chloroforme	CF
Dichlorométhane	Chlorure de méthylène	DCM
Chlorométhane	Chlorure de méthyle	CM
	Famille des chloroéthanes	
Hexachloroéthane		HCA
Pentachloroéthane		PeCA
1,1,1,2-tétrachloroéthane		1,1,1,2-PCA
1,1,2,2-tétrachloroéthane	Tétrachlorure d'acétylène	1,1,2,2-PCA
1,1,1-trichloroéthane	TCA 111	1,1,1-TCA
1,1,2-trichloroéthane		1,1,2-TCA
1,1-dichloroéthane		1,1-DCA
1,2-dichloroéthane		1,2-DCA
Chloroéthane	Chlorure d'éthyle	CA
	Famille des chloroéthylènes ou chloroéthènes	
Tétrachloroéthylène	Perchloroéthylène	PCE
Trichloroéthylène	Trichlorure d'éthylène	TCE
1,1-dichloroéthylène	Chlorure de vinylidène	1,1-DCE
Cis-1,2-dichloroéthylène	Cis dichlorure d'acétylène	c-DCE ou cis-1,2-DCE
Trans-1,2-dichloroéthylène	Trans dichlorure d'acétylène	t-DCE ou trans-1,2-DCE
Chloroéthylène	Chlorure de vinyle	VC ou CV

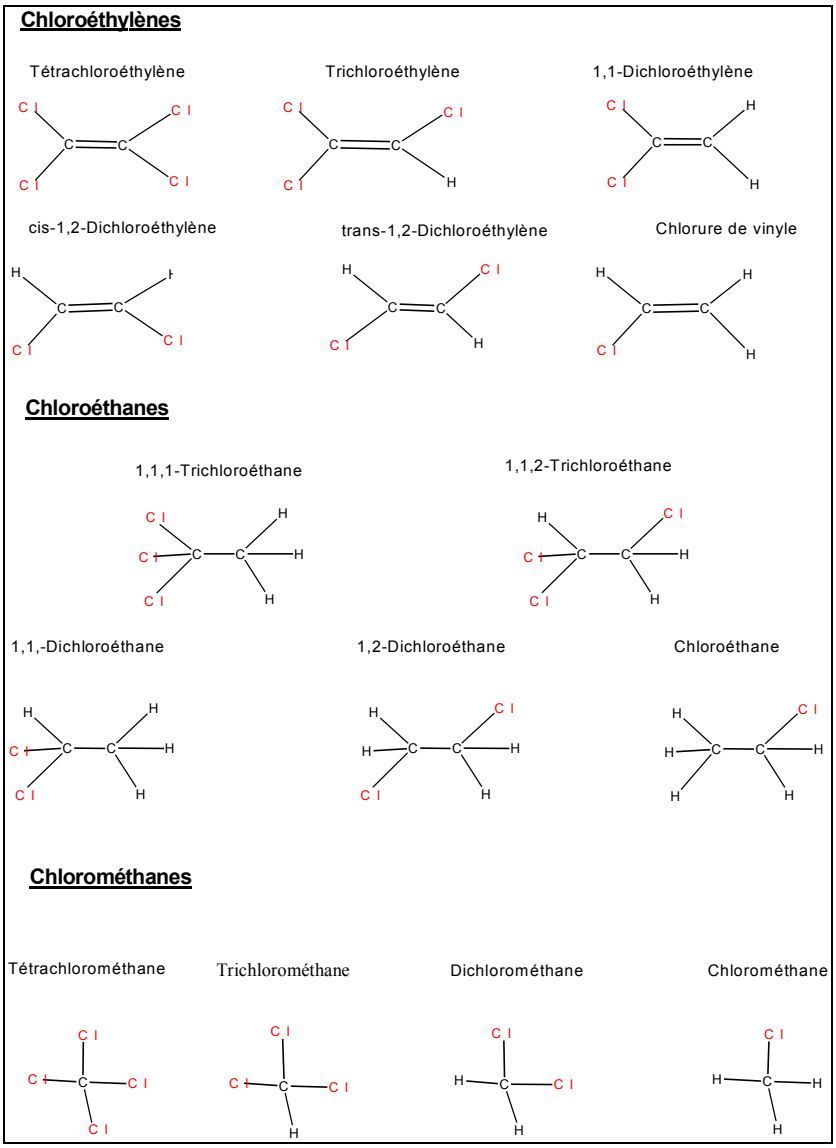


Figure 1-1 : Formules développées des principaux composés organo-chlorés

Le composé organo-halogéné le plus produit est sans conteste le chlorométhane, dont la production annuelle biogénique est estimée à 5 milliards de tonnes, à comparer à la production annuelle anthropogénique de 26 000 tonnes (Gribble, 1994). Pour les autres composés chlorés produits naturellement (tétrachlorure de carbone, chloroforme, dichlorométhane, tétrachloroéthane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, produits essentiellement dans les océans et par les volcans), le manque actuel d'identification de toutes les sources possibles, en particulier dans les océans, fait qu'il est impossible de se prononcer sur l'importance relative des organo-chlorés naturels vis à vis des organo-chlorés produits industriellement (Gribble, 1994).

En tout cas, les composés chlorés utilisés dans l'industrie, et par suite ceux qui pourront être à l'origine de la pollution des milieux souterrains, sont produits de manière industrielle. Le Tableau 1-2 présente succinctement les méthodes de fabrication industrielle des principaux organo-chlorés.

Tableau 1-2 : Fabrication industrielle des principaux organo-chlorés

Produits	Méthodes de fabrication
Chlorométhanes	Chloration directe du méthane vers 470-490°C sous une pression de 10 à 12 bars qui donne un mélange des 4 chlorométhanes
	A partir du méthanol par action d'acide chlorhydrique en phase liquide ou gazeuse ; produit également les 4 types de chlorométhanes
1,1,2,2-PCA	Chloration de l'acétylène
	Chloration de la phase liquide de l'éthylène
	Chloration de la phase liquide du 1,2-DCA
1,1,1-TCA	Pyrolyse puis chloration du 1,2-DCA
	Chloration puis hydrochloration du 1,2-DCA
1,2-DCA	Chloration directe de l'éthylène en phase liquide avec le chlorure de fer comme catalyseur
	Réaction catalysée entre l'éthylène, l'oxygène et l'acide chlorhydrique
PCE	Chloration ou oxychloration du 1,2-DCA, avec formation simultanée de TCE et de PCE
	Craquage d'un mélange de PCA et de PeCA, qui donne également du TCE
	Chloration de résidus chlorés contenant de 1 à 3 atomes de carbone (par exemple oxyde de propylène ou VC)
TCE	Chloration de l'acétylène
	Chlorations successives de l'éthylène
	Chloration ou oxychloration du 1,2-DCA, avec formation simultanée de TCE et de PCE
1,1-DCE	Réaction entre le 1,1,2-DCA et la soude
	Décomposition thermique de méthyle chloroforme
1,2-DCE	Chloration directe de l'acétylène à 40°C
	Craquage thermique du 1,1,2-TCA qui donne du 1,1 et du 1,2-DCE
VC	Chloration et oxychloration de DCE

Source : Site web de la Société Française de Chimie (*http://www.sfc.fr/Donnees/mine/soch/texsoch.htm*), Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS (*http://www.ineris.fr/recherches/fiches/fiches.htm*)

1.1.1.3 Production, consommation et utilisation des composés organo-chlorés

Les principales utilisations des composés chlorés sont listées dans le Tableau 1-3.

Il est possible, à partir de ces données, de classer les composés chlorés en deux grandes catégories :

- D'une part les composés servant uniquement dans le domaine de la chimie industrielle, par exemple comme intermédiaires de fabrication, qui n'ont donc pas une large diffusion pour des utilisations courantes ; sont dans ce cas par exemple le VC, le 1,1-DCE, le 1,1,2-TCA ou encore le 1,2-DCA ;
- D'autre part les composés jouant principalement le rôle de solvants, utilisés dans l'industrie mais également par le grand public, qui ont une très large diffusion et ainsi une probabilité plus importante d'être rejetés dans l'environnement, en particulier dans les nappes souterraines ; il s'agit essentiellement du PCE, du TCE, du 1,1,1-TCA et du DCM.

L'évolution de la consommation des solvants chlorés, en France, en Europe occidentale et dans le monde est présentée dans les Tableaux 1-4 et 1-5.

Tableau 1-3 : Principales utilisations industrielles des composés chlorés

Produits	Utilisation
CT	Production de CFC, caoutchouc synthétique, réfrigérant, solvant d'extraction, agent soufflant pour mousses, fabrication de produits organiques et de fluides semi-conducteurs
CF	Solvant d'extraction dans la préparation des médicaments, pesticides et arômes, dégraissage des métaux, réfrigérant (intermédiaire), production en électronique, production de HCFC-22 (chlorodifluorométhane)
DCM	Décapant peintures, propulseur (aérosol), dégraissage des métaux, agent soufflant dans les mousses de polyuréthane, agent d'extraction, décaféination, production de fibres d'acétate
CM	Propulseur, fabrication des silicones, méthylcelluloses, caoutchouc butyle, herbicide
1,1,2,2-PCA	Intermédiaire chimique dans la fabrication de PCE, TCE et 1,2-DCE
1,1,1-TCA	Nettoyage à sec, dégraissage des métaux, solvant adhésif, solvant d'extraction (remplace le CT et le TCE)
1,1,2-TCA	Intermédiaire de production du 1,1,1-TCA et du 1,1-DCE
1,2-DCA	Intermédiaire dans la fabrication du VC, production de PCE, TCE et 1,1,1-TCA, additif pour gasoil, extraction des huiles et graisses, traitement par fumigation, fabrication de peinture, de vernis, de produits nettoyants
CA	Intermédiaire chimique, production d'éthylcellulose
PCE	Nettoyage à sec des textiles, dégraissage des métaux, solvant d'extraction, fluide d'échanges thermiques, décaféination, fabrication des colles, encre et produits d'entretien, intermédiaire pour la fabrication d'acide trichloroacétique et de CFC (fréons F113, F114 et F115)
TCE	Dégraissage des métaux, solvant dans les industries des colles, des encres et des peintures, fabrication de caoutchouc et d'élastomère, fluide de transfert de chaleur, agent précurseur de HCFC-134a
1,1-DCE	Intermédiaire dans la production de 1,1,1-TCA, de fibres synthétiques et de copolymères utilisés dans la production de films plastiques
1,2-DCE	Extraction basse température, fabrication de solutions de caoutchouc, intermédiaire chimique, matière première de fabrication de styrène, fluide anti-détonant fumigeant, réfrigérant
VC	Fabrication du PVC (polychlorure de vinyle), intermédiaire dans la chimie organique, industries du caoutchouc, du papier et du verre, réfrigérant

Source : Quintard et al. (2004), Le Touche (1993), Fiches INERIS (*http://www.ineris.fr/recherches/fiches/fiches.htm*), Site web de la Société Française de Chimie (*http://www.sfc.fr/Donnees/mine/soch/texsoch.htm*)

Tableau 1-4 : Evolution de la consommation des principaux composés chlorés en Europe occidentale (en milliers de tonnes)

Année	DCM	PCE	TCE	Total
1993	151	84	94	329
1994	145	79	94	318
1995	144	86	106	336
1996	141	85	101	327
1997	151	71	93	315
1998	150	73	85	308
1999	150	74	79	303
2000	147	70	74	291
Evolution 1993 - 2000	**-2,6 %**	**-16,7 %**	**-21,2 %**	**-11,5 %**

Source : ECSA (2001)

Tableau 1-5 : Evolution de la consommation des principaux organo-chlorés en France et dans le monde (en tonnes)

Solvant chloré	France		Monde	
	1980	1990 ou 1991	1990	1993
Tétrachlorure de carbone		quelques centaines		
Chloroforme		quelques centaines		
Dichlorométhane	28 000	28 000 – 30 000 (1990)		
1,1,1-trichloroéthane	34 000	23 500 (1991)	665 000	349 000
1,2-dichloroéthane		dizaines de milliers		
Tétrachloroéthylène	38 000	17 000 (1991)	513 000	338 000
Trichloroéthylène	49 000	21 500 (1991)	224 000	214 000
Dichloroéthylène (1,1 et 1,2)		dizaines à centaines de milliers		

Source : Le Touche (1993), Site web de la Société Française de Chimie (*http://www.sfc.fr/Donnees/mine/soch/texsoch.htm*)

Ces chiffres confirment la diminution, à partir du milieu des années 1990, de la consommation des composés organo-chlorés, aussi bien en France que dans le reste du monde. En Europe par exemple, en 20 ans (1974-1994), la consommation est passée de 920 000 t/an à 400 000 t/an, soit une diminution de plus de moitié. L'association européenne des solvants chlorés (ECSA) explique cette diminution par une amélioration des pratiques industrielles : pour le PCE, une plus grande efficacité des machines de nettoyage à sec de cinquième génération ; pour le TCE, une utilisation plus efficace dans le dégraissage des métaux pour lequel les circuits fermés sont de plus en plus utilisés (ECSA, 2001). Les nouvelles classifications sanitaires de ces produits, en particulier le passage du TCE en catégorie 2 des substances cancérigènes en 2001 (voir chapitre 1.1.3), sont sans doute également responsables de la baisse des consommations des solvants chlorés.

1.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des OHV permettent de prévoir leur comportement lors de leur entrée dans l'environnement, en particulier dans les milieux souterrains. Elles sont regroupées dans le Tableau 1-6 pour les principaux organo-chlorés, ainsi que pour l'éthylène, le benzène et l'éthanol à titre de comparaison.

Tableau 1-6 : Propriétés physico-chimiques des OHV à 25°C

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité	Etat	Solubilité (mg/L)	Octanol/eau log Kow	Pression de vapeur(kPa)	Constante de Henry (kPa,m^3/mol)
CT	CCl_4	153,822	1,583	Liquide	786	2,83	15,2	2,97
CF	$CHCl_3$	119,377	1,48	Liquide	7500	1,97	26,3	0,42
DCM	CH_2Cl_2	84,932	1,318	Liquide	19380	1,25	57,7	0,25
CM	CH_3Cl	50,488	0,913	Gaz	5900	0,91	574	0,84
1112-PCA	$C_2H_2Cl_4$	167,849	1,535	Liquide	1100	2,93	1,61	0,24
1122-PCA	$C_2H_2Cl_4$	167,849	1,587	Liquide	2900	2,39	0,62	0,04
111-TCA	$C_2H_3Cl_3$	133,404	1,33	Liquide	1000	2,49	16,5	2,20
112-TCA	$C_2H_3Cl_3$	133,404	1,435	Liquide	4393	1,89	3,09	0,09
11-DCA	$C_2H_4Cl_2$	98,959	1,168	Liquide	5032	1,79	30,3	0,59
12-DCA	$C_2H_4Cl_2$	98,959	1,246	Liquide	8679	1,48	10,5	0,12
CA	C_2H_5Cl	64,514	0,890	Gaz	9051	1,43	159,9	0,70
PCE	C_2Cl_4	165,833	1,613	Liquide	150	3,40	2,47	2,73
TCE	C_2HCl_3	131,388	1,458	Liquide	1100	2,42	9,83	1,17
11-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,943	1,117	Liquide	3345	2,13	80	2,31
c-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,943	1,265	Liquide	3500	1,86	27,1	0,75
t-DCE	$C_2H_2Cl_2$	96,943	1,244	Liquide	6300	2,09	44,4	0,68
VC	C_2H_3Cl	62,499	0,903	Gaz	2697	1,62	397,3	2,27
Ethylène	C_2H_4	28,05	0,57 (-130°C)	Gaz	131	1,13	4040 (-1,5°C)	23,1
Benzène	C_6H_6	78,114	0,88	Liquide	1755	2,13	12,7	0,56
Ethanol	C_2H_6O	46,07	0,79	Liquide	1000000	-0,31	5,87	0,000822

Source : Yaws (1999)

- Densité (masse volumique)

Cette propriété varie pour les OHV selon un facteur 2, avec aux extrémités de la gamme le PCE (1,613) et le CA (0,890). A l'exception notoire du chloroéthane, du chlorométhane et du chlorure de vinyle, qui ont une densité plus faible que celle de l'eau et qui existent à 25°C sous la forme gazeuse, l'ensemble des OHV a une densité supérieure à celle de l'eau. Ils font partie du groupe des DNAPL. Lors d'un déversement ou d'une fuite, si le volume est suffisant, ces composés pénètrent sous le toit de la nappe et migrent par gravité jusqu'au substratum de l'aquifère (voir chapitre 2.1).

- Solubilité

La solubilité se définit comme la concentration maximale théorique d'un composé dissous dans l'eau. Dans la problématique d'un aquifère pollué par une phase huile organique, elle peut être vue comme un coefficient de partage entre la phase eau (polluant dissous dans l'eau) et la phase huile (polluant organique en phase). Cependant, sur les sites réels pollués, du fait de l'existence de cinétiques de dissolution et dû au fait que la source de pollution (la phase huile organique) est bien souvent un

mélange de plusieurs composés polluants, les concentrations maximales en polluants mesurées sont nettement inférieures aux solubilités des différents constituants. Cette dissolution sélective est souvent représentée à l'équilibre par une relation appelée loi de Raoult, qui stipule que la concentration maximale d'un composé dans l'eau en équilibre avec la phase huile organique est égale à la solubilité dans l'eau du corps pur multipliée par la fraction volumique du composé considéré dans la phase huile organique.
Pour les OHV, la solubilité varie d'un facteur 100, entre le DCM (19380 mg/L) et le PCE (150 mg/L). Ces valeurs sont équivalentes en moyenne à la solubilité du benzène. Par contre, elles sont nettement plus faibles que pour un composé organo-soluble comme l'éthanol (1000000 mg/L), ce qui explique la durée de vie importante des sources de pollution de composés organo-chlorés dans les aquifères.

- Coefficient de partage octanol/eau

Ce paramètre définit le partage d'un composé entre la phase eau et la matrice solide des aquifères, c'est-à-dire l'adsorption d'un composé sur les grains du milieu poreux.
La variabilité de ce paramètre est également importante pour les OHV, d'un facteur 5000 (facteur 3,7 en échelle logarithmique donc facteur 5000 en échelle normale), avec pour extrémités le PCE (3,40) et le CM (0,91). En moyenne, les OHV présentent une sorption limitée, équivalente à celle du benzène. Au contraire, un composé extrêmement soluble comme l'éthanol ne s'adsorbe quasiment pas sur la matrice solide.

- Pression de vapeur saturante

Ce paramètre définit le partage d'un composé entre la phase vapeur et la phase huile, c'est-à-dire la capacité d'un composé à se volatiliser à partir de la phase huile.
A nouveau, une grande variabilité de ce paramètre peut être observée en ce qui concerne les OHV, un facteur 700 entre le VC (397,3 kPa) et le PCA (0,2 kPa). Cependant, pour la plupart des OHV, la pression de vapeur est du même ordre de grandeur que celle du benzène. Cette forte volatilité conduit à l'existence, dans la zone non saturée d'un aquifère (voir chapitre 2.1), d'une zone étendue de pollution par les vapeurs.

- Constante de Henry

Elle met en relation la concentration d'un composé dans l'eau et la pression partielle de ce même composé dans la phase vapeur (concentration dans la phase gazeuse), elle définit donc la capacité d'un composé à se volatiliser à partir de la phase eau.
La variabilité de ce paramètre est plus faible que pour les autres propriétés. Elle est d'un facteur 75, entre le CT (2,97 kPa.m^3/mol) et le PCA (0,04 kPa.m^3/mol). Pour la plupart des OHV, de la même manière que pour la pression de vapeur saturante, la constante de Henry est du même ordre de grandeur que celle du benzène, mais nettement supérieure à celle d'un composé peu volatil comme l'éthanol.

Sans pouvoir se généraliser à toutes les familles de composés organo-chlorés, une tendance se dégage quant à la distinction entre les composés les plus chlorés et les composés les moins chlorés : les composés comportant le plus grand nombre d'atomes de chlore sont dans l'ensemble moins solubles, moins volatils et plus sorbés que les composés comportant peu d'atomes de chlore.

1.1.3 Impact des OHV sur la santé humaine

Bien que les composés organo-halogénés soient utilisés à l'échelle industrielle depuis la fin du siècle dernier, les solvants chlorés étant produits en Allemagne depuis la fin du 19^{è} siècle et aux Etats-Unis depuis 1906 (Pankow et Cherry, 1996), leur présence dans les nappes souterraines a été longtemps négligée malgré leur réelle toxicité. En effet, ce n'est qu'au début des années 1980 que la présence de solvants chlorés dans de nombreux puits d'alimentation en eau potable, entre autre aux Etats-Unis, a été constatée (Pankow et Cherry, 1996). De plus, la prise en compte des OHV dans les décrets concernant la qualité des eaux de boisson est relativement récente, fin des années 1980 – début des années 1990 (Quintard et al., 2004). Plusieurs travaux récents (Ruder et al., 2001 ; Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS) confirment sur des bases quantitatives la toxicité de certains composés halogénés même à très faibles concentrations, en raison de leurs propriétés mutagènes et cancérigènes (Quintard et al., 2004), les organes les plus affectés étant le foie et les reins.

Le classement des différents organo-chlorés vis à vis des risques sanitaires pour l'homme, établi sur la base de classes de cancérogénécité déterminées par l'Union Européenne, le CIRC (Centre

International de Recherche sur le Cancer) et l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency, agence de protection de l'environnement américaine), est présenté dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Classes de cancérogénécité des principaux composés organo-chlorés

Composé	Union européenne	CIRC	US-EPA
CT	Catégorie 3 : Effets cancérigènes possibles	Groupe 2B : cancérigène possible	Classe B2 : cancérigène probable
CF	Catégorie 3 : Effets cancérigènes possibles	Groupe 2B : cancérigène possible	Classe B2 : cancérigène probable
DCM	Catégorie 3 : Effets cancérigènes possibles	Groupe 2B : cancérigène possible	Classe B2 : cancérigène probable
CM	Catégorie 3 : Effets cancérigènes possibles	Groupe 3 : inclassable	Classe D : inclassable
1,1,1,2-PCA	Non référencé	Groupe 3 : inclassable	Classe C : cancérigène possible
1,1,2,2-PCA	Très toxique mais non cancérigène	Groupe 3 : inclassable	Classe C : cancérigène possible
1,1,1-TCA	Nocif mais non cancérigène	Groupe 3 : inclassable	Classe D : inclassable
1,1,2-TCA	Nocif mais non cancérigène	Groupe 3 : inclassable	Classe C : cancérigène possible
1,1-DCA	Nocif mais non cancérigène	Non référencé	Classe C : cancérigène possible
1,2-DCA	Catégorie 2 : doit être assimilé à une substance cancérigène	Groupe 2B : cancérigène possible	Classe B2 : cancérigène probable
CA	Non toxique, non nocif	Groupe 3 : inclassable	Non référencé
PCE	Catégorie 3 : Effets cancérigènes possibles	Groupe 2A : cancérigène probable	Classe B2/C : entre cancérigène possible et cancérigène probable
TCE	Catégorie 2 : doit être assimilé à une substance cancérigène (nouveau classement depuis 2002)	Groupe 2A : cancérigène probable	Classe B2/C : entre cancérigène possible et cancérigène probable (actuellement en cours de révision)
1,1-DCE	Nocif mais non cancérigène	Groupe 3 : inclassable	Classe C : cancérigène possible
1,2-DCE (c et t)	Nocif mais non cancérigène	Non référencé	Classe D : inclassable
VC	Catégorie 1 : cancérigène pour l'homme	Groupe 1 : cancérigène pour l'homme	Classe A : cancérigène pour l'homme

Source : Fiches INERIS (*http://www.ineris.fr/recherches/fiches/fiches.htm*), Site web du CIRC (*http://monographs.iarc.fr/htdig/search.html*), Site web de l'US-EPA/IRIS (*http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?IRIS*)

A la lumière de ces données, le potentiel danger de ces composés vis à vis de la santé humaine est nettement mis en évidence. En effet, la plupart des organo-chlorés sont au minimum classés cancérigènes possibles, et un nombre non négligeable est classé cancérigène probable. Le composé qui possède le risque cancérigène le plus important est le chlorure de vinyle, pour lequel les trois organismes de classement sont en accord sur la classification « cancérigène pour l'homme ». Sans anticiper sur la présentation de la biodégradabilité des différents composés qui sera faite par la suite, il est important de noter l'importance de la problématique liée au chlorure de vinyle. En effet, dans une nappe souterraine polluée par du PCE et/ou du TCE, les conditions environnementales sont souvent favorables à la biodégradation réductrice de ces deux composés. Ce mécanisme aboutit séquentiellement à la formation de VC. Cependant, ces conditions environnementales sont peu favorables à la dégradation du VC, qui a donc tendance à s'accumuler et ainsi à poser des problèmes environnementaux encore plus importants que ceux posés par ses composés pères (PCE et TCE).

Bien qu'assez tardivement, les différents décrets relatifs à la qualité des eaux de boisson, en France et dans le monde, ont pris en compte le caractère dangereux pour la santé humaine des principaux composés organo-chlorés, même si les concentrations maximales admissibles dans l'eau sont variables en fonction des législations (Tableau 1-8).

Nous retiendrons de ces chiffres que les concentrations maximales admissibles dans les eaux destinées à la consommation humaine sont très faibles comparées à la solubilité des OHV, le rapport Cmax,adm/solubilité étant le plus élevé pour les composés les plus cancérigènes, en particulier le VC, le DCM et le 1,2-DCA.

Tableau 1-8 : Concentrations maximales admissibles (Cmax,adm) pour les eaux destinées à la consommation humaine (en µg/L)

Composé	France Décret 89-3 du 03/01/1989 (Valide jusqu'au 24/12/2003)	France Décret 2001-1220 (Valide à partir du 25/12/2003)	Union Européenne Directive 98/83/CE du 03/11/1998	OMS Valeurs guides (1994-1998)	US-EPA (2002)	Rapport moyen solubilité/Cmax,adm
CT	3			2	5	250 000
CF	30		100*	200		70 000
DCM				20	5	1 550 000
1,1,1-TCA				2000	200	1 000
1,1,2-TCA					5	900 000
1,2-DCA	10	3	3	30	5	850 000
PCE	10	10 (somme des 2)	10 (somme des 2)	40	5	10 000
TCE	30			70	5	50 000
1,1-DCE				30	7	200 000
c-DCE				50	70	50 000
t-DCE				50	100	80 000
VC		0.5	0.5	5	2	1 350 000

* : somme de chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane

Source : Quintard et al. (2004), OMS (1994, 1998), Site web de l'US-EPA (*http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#mcls*)

1.2 COMPORTEMENT DES COMPOSES ORGANO-CHLORES DANS LES MILIEUX SOUTERRAINS

1.2.1 Les OHV, sources de pollution à long terme des milieux souterrains

1.2.1.1 Les pollutions industrielles par les OHV

Etant donné leurs nombreuses utilisations industrielles associées à des volumes produits et consommés importants, les composés organo-halogénés sont à l'origine de pollutions significatives des milieux souterrains, comme le souligne le Tableau 1-9 indiquant l'occurrence des dix principales familles de polluants sur les sites industriels français.

Tableau 1-9 : Les dix principales familles de polluants sur les sites français

Hydrocarbures	38,45 %
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	15,93 %
Plomb	15,90 %
Chrome	13,48 %
Solvants halogénés	12,93 %
Cuivre	12,46 %
Arsenic	10,51 %
Zinc	10,20 %
Nickel	8,78 %
Cadmium	5,70 %

Source : BASOL (Base de données sur les sites et sols pollués) http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm sur 2619 sites recensés (mise à jour du 28/09/2004)

En France, les OHV sont donc présents sur plus de 12% des sites pollués, souvent en association avec d'autres polluants comme les hydrocarbures, les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes et composés associés) ou les HAP. Les solvants chlorés représentent une part importante de ces « solvants halogénés ». En 1991, Lerner et al. ont dressé une liste des organo-chlorés les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines du monde entier (Tableau 1-10).

Tableau 1-10 : Liste des composé organo-chlorés les plus courants dans les eaux souterraines

Ordre d'occurrence	Composé chloré
1	TCE
2	PCE
3	1,1,1-TCA
4	DCE
5	DCA
6	CT
7	VC
8	DCM

Source : Lerner et al. (1991)

De manière logique, les composés chlorés les plus fréquents dans les eaux souterraines correspondent aux solvants chlorés les plus consommés par l'industrie : TCE, PCE, DCE, 1,1,1-TCA et DCM. Sans anticiper sur la description des phénomènes de biodégradation des composés organo-chlorés qui sera largement abordée par la suite, précisons que des composés tels que le VC et le DCA, qui ne font pas partie des composés les plus utilisés dans l'industrie, sont sans doute issus de la biodégradation de leurs composés pères (à savoir le TCA pour le DCA, et le PCE, TCE et/ou DCE pour le VC) dans les aquifères.

1.2.1.2 Devenir d'une source de pollution d'OHV

L'objectif de ce chapitre est de présenter de manière brève et condensée les différents mécanismes régissant le devenir des composés organo-halogénés volatils dans les milieux souterrains. Nous nous intéresserons plus en détail au chapitre suivant au mécanisme de biodégradation, principal objet de ce travail de recherche.

Les composés organo-halogénés sont des DNAPL, des liquides partiellement miscibles dans et plus denses que l'eau. Dans un milieu poreux souterrain, lors d'un déversement ou de tout autre phénomène pouvant être à l'origine de l'intrusion d'OHV dans le sol (fuite de cuve, de décharge, rejets industriels, accident de transporteur), la propagation des DNAPL s'effectue en deux étapes (Quintard et al., 2004) :

1) Un écoulement polyphasique dans le milieu poreux souterrain (triphasique eau/air/DNAPL dans la zone non saturée et diphasique eau/DNAPL dans la zone saturée)

La Figure 1-2 propose un aperçu des principaux mécanismes régissant la mise en place et le devenir d'une source de pollution d'OHV.

Les forces prépondérantes régissant l'écoulement en milieu poreux sont les forces capillaires et gravitaires. Elles conduisent à une mobilité de la phase considérée (dans notre cas la phase organique constituée d'organo-chlorés, communément appelée phase huile, même si ce terme est impropre à la description d'une phase organique uniquement constituée de composés organo-chlorés) variable avec la saturation en fluide. Quand la saturation en fluide diminue jusqu'à atteindre la saturation résiduelle, saturation en dessous de laquelle la phase devient discontinue, la mobilité devient nulle, et le fluide est piégé dans le sol. Typiquement, lors de l'infiltration verticale d'une phase NAPL, le polluant laisse derrière lui une zone à saturation résiduelle, et l'écoulement s'arrête si le volume de polluant est insuffisant pour maintenir une saturation supérieure à la saturation résiduelle (Quintard et al., 2004). Cette zone à saturation résiduelle constitue un corps d'imprégnation : il s'agit de la zone source potentielle (voir Figure 1-2). Si la quantité de polluant est suffisante, la phase DNAPL (au contraire d'une phase LNAPL, pour Light Non Aqueous Phase Liquid, constituée d'hydrocarbures pétroliers par exemple, qui « surnage » à la surface de la nappe) a généralement tendance à migrer jusqu'au substratum (niveau imperméable constituant la base de l'aquifère). Cette migration verticale peut être perturbée (voir Figure 1-2) par la présence de lentilles argileuses, couches de perméabilité plus faible que celle du milieu souterrain environnant. La phase DNAPL a tendance à s'accumuler sur ces lentilles argileuses qui peuvent donc être considérées comme des sources secondaires de pollution engendrant des panaches différents (voir Figure 1-2). La zone source typique d'une pollution d'un aquifère par des organo-chlorés se trouve donc aussi bien en zone non saturée qu'en zone saturée. Dans les cas où la

quantité de polluant déversée est importante, la phase huile peut même être mobile en zone saturée, ce qui fait que le corps d'imprégnation peut se déplacer dans la nappe (Quintard et al., 2004).

2) Un transport monophasique (panache de polluant dissous) dans la nappe

En l'absence de toute intervention, le corps d'imprégnation va s'atténuer par le jeu de mécanismes tels la volatilisation, la sorption, la biodégradation et surtout la dissolution, en zone non saturée comme en zone saturée. Le polluant présent dans la zone source subit une solubilisation qui le fait passer sous forme de phase dissoute dans la nappe. Se forme alors un panache de pollution (« plume » en anglais) dont l'extension est généralement supérieure aux dimensions de la source (Quintard et al., 2004). A titre d'exemple, Newell et Connor (1998) reportent des dimensions moyennes, aux Etats-Unis, de 300 par 150 m pour des panaches de PCE et TCE, mais avec des dimensions maximales qui peuvent atteindre plusieurs kilomètres. De plus, la solubilité des organo-chlorés étant limitée au regard des mécanismes de dissolution, ils constituent des sources de contamination à long terme des aquifères, sur des années, des dizaines voire des centaines d'années (Pankow et Cherry, 1996). Au cours du temps, le panache, de même que le corps d'imprégnation, vont subir un ensemble de mécanismes, regroupés sous le terme d'atténuation naturelle, qui conduit à la réduction des concentrations et/ou de la masse globale de polluant contenu dans l'aquifère.

1.2.1.3 Définition de l'atténuation naturelle

L'atténuation naturelle est un concept qui est né aux Etats Unis dans les années 1970 pour les hydrocarbures pétroliers et dans les années 1980 pour les composés organo-halogénés, essentiellement par des mises en évidence en laboratoire. Par exemple, Brunner et al. (1980) font partie des premiers à avoir constaté la dégradation d'OHV (en l'occurrence du dichlorométhane) par des bactéries aérobies. Cependant, il a fallu attendre la deuxième moitié des années 1990 pour que l'atténuation naturelle, et principalement la biodégradation (dégradation par des microorganismes, bactéries, champignons…), soit considérée comme une technique alternative de traitement de sites pollués, au travers de différents protocoles sur l'atténuation naturelle des OHV comme les protocoles américains (Wiedemeier et al., 1998; RTDF, 1997; directives OSWER de l'US-EPA, 1997 puis 1999) et le protocole néerlandais NOBIS de Sinke et al. (1998), et des protocoles sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures pétroliers comme les protocoles américains AFCEE (Wiedemeier et al., 1995) et ASTM (1997).

Le concept de l'atténuation naturelle est né d'un constat fait pour de nombreux aquifères : les concentrations en polluants dans le panache et la zone source ont tendance à diminuer dans l'espace et dans le temps. Les mécanismes responsables de ces effets (écoulement et dispersion hydrodynamique, transfert entre phases, réactions chimiques et microbiologiques) étaient bien connus par ailleurs (Quintard et al., 2004).

La directive américaine OSWER (US-EPA, 1997) définit l'atténuation naturelle comme l'ensemble des mécanismes physique, chimique ou biologique qui, dans des conditions favorables, agissent sans intervention humaine pour réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des polluants dans le sol ou la nappe (zone non saturée et zone saturée). Ces mécanismes se séparent en deux catégories :

- Les mécanismes conservatifs, qui ne font que réduire les concentrations dans un milieu donné (par exemple la nappe), mais pour lesquels la masse totale du composé chimique considérée reste inchangée dans le milieu considéré ;
- Les mécanismes destructifs, qui engendrent une réelle réduction de la masse globale de polluant, c'est-à-dire sa disparition en tant qu'élément chimique (Quintard et al., 2004).

De manière succincte, nous présenterons dans ce chapitre de manière purement quantitative (la représentation mathématique de certains de ces mécanismes sera évoquée dans le chapitre 2.2.1.1 avec l'élaboration du modèle mathématique) les mécanismes responsables de l'atténuation naturelle du corps d'imprégnation, du panache de pollution et des vapeurs de la zone non saturée.

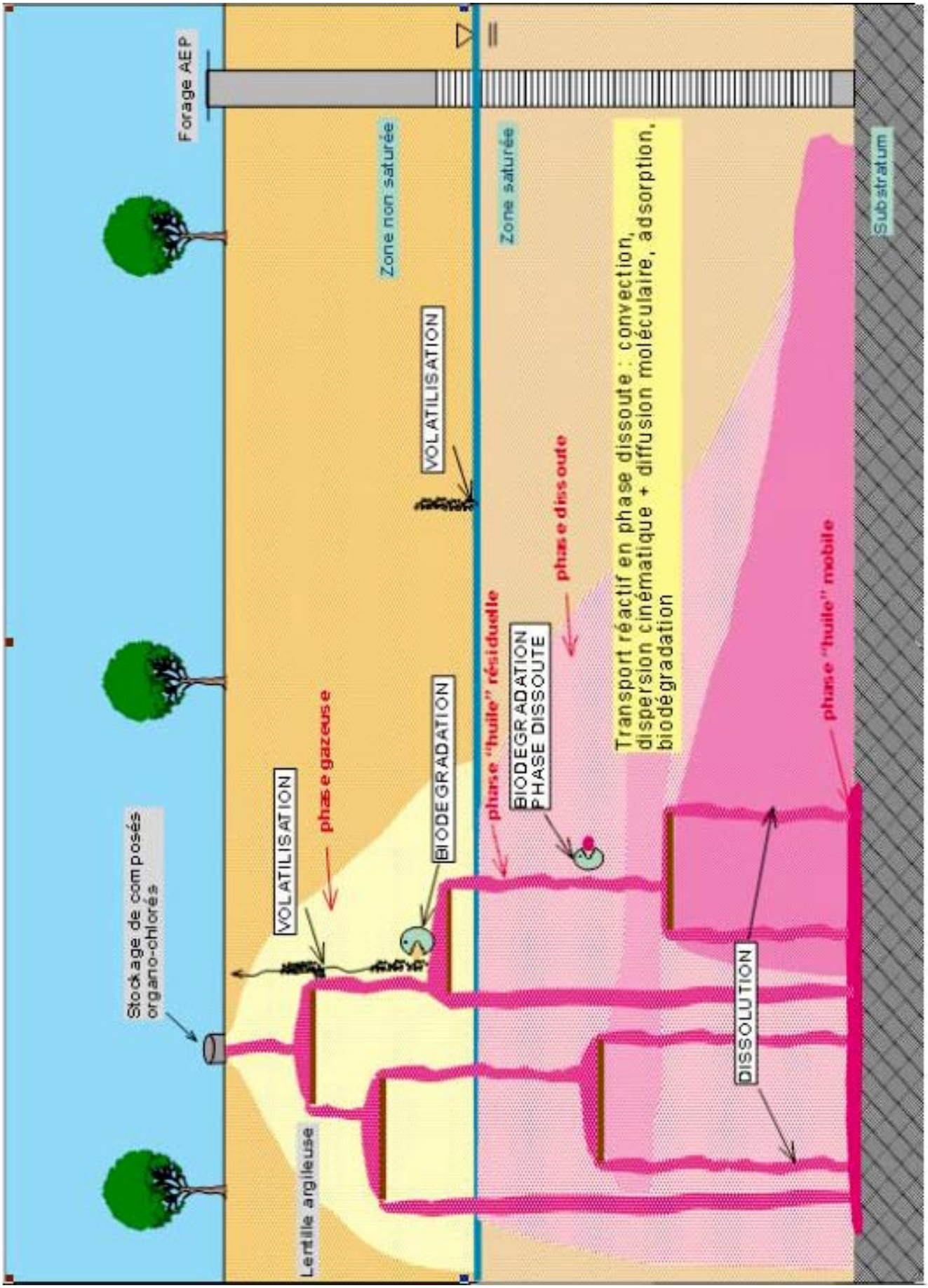


Figure 1-2 : Migration et devenir d'une pollution par organo-chlorés dans le milieu souterrain

Mécanismes conservatifs

- Convection (s'applique au panache et aux vapeurs)

Il s'agit du transport de constituants chimiques dans une phase fluide donnée lors du mouvement global de celle-ci. Ce mécanisme est l'un des principaux responsables de la propagation des polluants dans la nappe et dans la zone non saturée du sol (transport par la phase vapeur), et le phénomène d'atténuation des concentrations est dû à toutes sortes de mécanismes de dilution qui peuvent décroître la teneur locale en constituants dissous. En postulant l'absence de phase huile mobile, ce mécanisme ne s'applique pas au corps d'imprégnation (Quintard et al., 2004).

- Dispersion hydrodynamique (panache, vapeurs)

Il s'agit du processus par lequel un panache de polluant dissous dans l'eau s'étale dans des directions longitudinale (dans la direction de l'écoulement), transversale (dans une direction perpendiculaire à l'écoulement) et verticale. Ce processus est dû à deux phénomènes : la dispersion mécanique, phénomène prédominant dans la nappe, qui résulte de variations locales de la vitesse d'une molécule autour d'une vitesse moyenne, la vitesse d'écoulement de la nappe ; et la diffusion moléculaire, phénomène prédominant pour la phase vapeur, qui est lié à l'agitation moléculaire des particules (mouvement brownien) (Quintard et al., 2004).

- Transferts entre phases
  - Dissolution (corps d'imprégnation)

Il s'agit du transfert de constituants chimiques de la phase organique (en zone non saturée comme en zone saturée) vers la phase aqueuse. Ce mécanisme est le principal mécanisme de pollution de l'aquifère par apport continu de molécules solubilisées. Pour un corps pur, la concentration d'équilibre dans la nappe en contact avec la zone source correspond à la solubilité du corps pur à la température donnée. Par contre, sur un site réel pollué, les phénomènes sont beaucoup plus complexes (mélange de constituants dans le corps d'imprégnation, cinétiques de dissolution…), la solubilité des constituants ne doit être vue que comme une valeur maximale mesurable dans l'eau à proximité de la zone source.
La solubilité relativement faible des composés organo-chlorés comparée à la dynamique de la dissolution explique la longue durée de vie des sources d'OHV (Quintard et al., 2004).

  - Volatilisation (corps d'imprégnation, panache)

Il s'agit du transfert de constituants de la phase organique et de la phase dissoute vers la phase gazeuse du sous-sol. Ce mécanisme se déroule à l'interface nappe / zone non saturée et également dans la zone non saturée. Les équilibres sont régis par la pression de vapeur saturante pour le passage phase organique – phase vapeur, et par la constante de Henry pour le passage phase dissoute – phase vapeur. Dans le cas du transfert phase dissoute – phase vapeur, le mécanisme inverse de la volatilisation existe : il s'agit du mécanisme de dissolution des vapeurs sous l'action d'une infiltration d'eau (pluie utile) dans la zone non saturée (Quintard et al., 2004).

  - Adsorption (corps d'imprégnation, panache)

Il s'agit du transfert de molécules de la phase dissoute vers la matrice solide (grains du milieu poreux). Il résulte de cet équilibre un retard de la propagation des constituants dissous par rapport à l'écoulement moyen de la nappe ainsi qu'une réduction des concentrations dans l'eau. Ce phénomène est réversible, le mécanisme de désorption peut intervenir quand la concentration des polluants dissous diminue.
La sorption sur la matrice solide fait intervenir à la fois la matière organique présente à la surface des particules du sol (la teneur en carbone organique est un paramètre important pour prévoir la sorption) et la matière minérale proprement dite, en particulier la teneur en argiles (Quintard et al., 2004).

Mécanismes destructifs

Contrairement aux mécanismes conservatifs qui n'ont pour effet que de diminuer les concentrations d'un constituant donné dans un milieu donné sans diminution de masse, les mécanismes destructifs, réactions chimiques et biologiques, engendrent une réelle diminution de la masse du polluant (et par suite une réduction des concentrations) par destruction de la molécule considérée.

Les mécanismes de dégradation que peuvent subir les composés organo-halogénés dans l'environnement (nous nous intéressons essentiellement aux mécanismes qui ont lieu dans les

aquifères, mais il ne faut pas oublier les réactions de photodégradation qui existent dans l'atmosphère) ont été recensés par Vogel et al. (1987) et sont présentés sur la Figure 1-3.

- Substitution et déhydrohalogénation
    - Substitution

Les réactions de substitution des OHV ont des cinétiques extrêmement lentes, et d'autant plus lentes que le composé a un haut degré d'halogénation (Vogel et al., 1987). Ce sont des réactions essentiellement chimiques (définies également comme abiotiques, c'est-à-dire réalisées sans l'intermédiaire de microorganismes ou de bactéries), même si Vogel et al. (1987) précisent que ces réactions peuvent être catalysées biotiquement par des enzymes tels les hydrolases.
Cependant, les réactions de substitution n'ont pour l'instant jamais été observées en conditions naturelles (Moreau, 2000), leur importance est donc nécessairement restreinte vis à vis des mécanismes d'atténuation dans les aquifères.

    - Déhydrohalogénation

Ce mécanisme essentiellement abiotique (Moreau, 2000) affecte uniquement, parmi les composés qui nous intéressent, la famille des haloéthanes. Les cinétiques sont également lentes, et quand ce mécanisme est en compétition avec d'autres processus de dégradation (déhalogénation réductrice par exemple), il n'est responsable que d'une part restreinte de la dégradation (Moreau, 2000).

Moreau (2000) précise que ces deux mécanismes, substitution et déhydrohalogénation, n'ont jamais été observés de manière significative sur sites réels. Les mécanismes de dégradation principaux en conditions naturelles semblent donc être les réactions d'oxydation et de réduction, qui sont essentiellement catalysées au cours du métabolisme bactérien (McCarty, 1991 ; Jeffers et al., 1989).

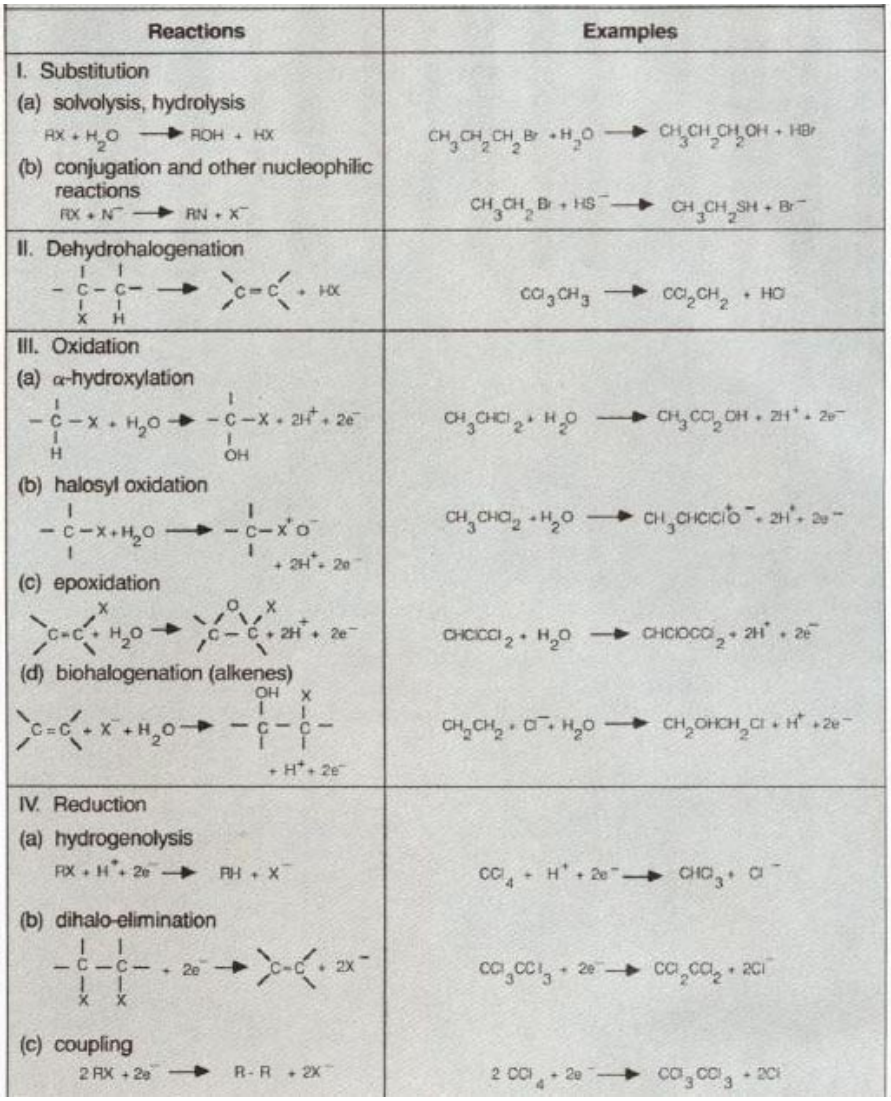


Figure 1-3 : Réactions abiotiques et biotiques de dégradation des organo-halogénés

Source : Vogel et al. (1987)

A titre purement indicatif, Barbee (1994) a compilé des valeurs de demi-vies (la demi-vie d'un composé pour une réaction de dégradation est définie comme le temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale de composé a disparu par l'action de la réaction) issues d'expériences réalisées dans des conditions aussi proches que possible des conditions naturelles d'un aquifère. Elles sont regroupées dans le Tableau 1-11.

Tableau 1-11 : Demi-vie d'organo-chlorés pour des réactions abiotiques et biotiques

Composé	Demi-vie par hydrolyse ou déhydrohalogénation abiotique (en années)	Demi-vie par dégradation biotique anaérobie (en jours)	Rapport moyen abiotique/biotique
CT	16-41	7-28	600
CF	742-3000	21-42	22 000
DCM	686	11	23 000
1,1,2,2-PCA	0,17-0,41	7-28	6
1,1,1-TCA	0,42-1,1	16-230	2
1,1,2-TCA	37	24	550
1,1-DCA	24-61	> 60	250
1,2-DCA	29-72	> 60	300
PCE	$3{,}8.10^8 – 9{,}9.10^8$	34-230	$1{,}9.10^9$
TCE	$4{,}9.10^5 – 1{,}3.10^6$	33-230	$2{,}5.10^6$
1,1-DCE	$4{,}7.10^7 – 1{,}2.10^8$	81-173	$2{,}4.10^8$
c-DCE	$8{,}5.10^9 – 2{,}1.10^{10}$	88-339	$2{,}5.10^{10}$
t-DCE	$8{,}5.10^9 – 2{,}1.10^{10}$	53-147	$5{,}4.10^{10}$
VC	> 10	> 60	60

Source : Barbee (1994)

Même si les valeurs de demi-vies déterminées en laboratoire sont très difficilement transposables à une problématique de site réel, l'ordre de grandeur du rapport entre les cinétiques abiotiques et biotiques pour des expériences contrôlées de laboratoire doit sans doute correspondre à l'ordre de grandeur du rapport de ces mêmes réactions en milieu naturel. Il ressort de ces valeurs que les réactions biotiques (réactions biologiques) sont toujours plus rapides que les réactions abiotiques (réactions chimiques), souvent d'un facteur important (facteur 100, 10 000 voire 10^6 à 10^{10} pour la famille des chloroéthylènes), parfois d'un faible facteur (de l'ordre de l'unité pour le PCA et le 1,1,1-TCA).
Il est donc justifié, au vu de ces cinétiques, de focaliser notre attention sur les réactions biotiques au détriment des réactions de dégradation chimique. En outre, Pankow et Cherry (1996) indiquent qu'il n'est peut être pas possible, sinon utile, de faire la distinction entre la nature abiotique ou biotique des réactions de dégradation des OHV, étant donné que les conditions environnementales favorables aux réactions de déhalogénation (faible potentiel redox, présence d'ions HS^- par exemple) chimique sont le résultat de processus biologiques.

- Oxydation et réduction

Plusieurs auteurs (Moreau, 2000 ; Pankow et Cherry, 1996) précisent que ces réactions sont essentiellement biotiques. Par exemple, les réactions de réduction des organo-chlorés sont catalysées par des métaux de transition. Or, en conditions naturelles, les métaux de transition se trouvent rarement sous forme métallique, seuls les complexes protéiques sont stables (Moreau, 2000).

En accord avec la littérature scientifique sur ce point, nous nous intéresserons donc uniquement dans ce travail aux réactions biotiques d'oxydation et de réduction des organo-chlorés, c'est-à-dire aux mécanismes de biodégradation des OHV, présentés en détail dans le chapitre suivant. En effet, les autres mécanismes responsables de l'atténuation naturelle d'une source de pollution (sorption, dispersion, dissolution…) ont fait l'objet de nombreuses études, et en tout cas font l'objet aujourd'hui d'un consensus quant à la représentation mathématique de ces réactions à intégrer dans un code de simulation numérique. Atteia et Franceschi (2001) précisent que ces mécanismes sont bien connus et que leur rôle peut facilement être estimé sur un site même moyennement caractérisé. Au contraire, Pankow et Cherry (1996) précisent que notre compréhension des diverses réactions de biotransformation observées en milieu naturel ou en laboratoire n'est pas forcément complète. En outre, il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus fort quant à la représentation mathématique des réactions de biodégradation des organo-chlorés, représentation qui prendrait en compte toutes les particularités que peuvent présenter les réactions de dégradation des OHV.

1.2.2 Mécanismes de biodégradation des OHV

1.2.2.1 Introduction / définition des principaux termes

La démonstration, par des expériences en laboratoire, que des microorganismes (bactéries, champignons… que nous regrouperons sous l'appellation globale de « bactéries ») sont capables de dégrader les composés organo-chlorés date du début des années 1980. Citons par exemple Brunner et al. (1980), qui ont constaté la dégradation du dichlorométhane par des bactéries aérobies (bactéries qui utilisent de l'oxygène pour réduire de la matière organique) ; Bouwer et al. (1981) qui ont constaté la dégradation anaérobie (dans des milieux très pauvres en oxygène) de composés halogénés à 1 et 2 atomes de carbone ; ou encore Vogel et McCarty (1985) qui ont constaté la transformation du PCE en TCE, DCE, VC et dioxyde de carbone sous conditions méthanogènes (conditions très fortement réductrices).

Une réaction de biodégradation est une réaction d'oxydo-réduction catalysée par des bactéries. En tout état de cause, il faudrait faire la distinction entre la biodégradation, qui correspond à la transformation polluant → produits finaux simples comme l'eau, le méthane ou le dioxyde de carbone, et la biotransformation, qui correspond à la transformation polluant (chloré) → métabolite (également chloré). Nous regrouperons ces deux termes sous l'appellation unique de « biodégradation ». Définissons les différents termes associés aux réactions de biodégradation (en particulier des organo-chlorés) :

- Donneur d'électrons

Espèce inorganique ou organique réduite qui subit une réaction d'oxydation et libère des électrons. Le donneur correspond dans la plupart des cas au substrat de croissance pour la population bactérienne, qui lui fournit énergie et source de carbone. Dans les aquifères pollués par des composés organiques, les donneurs d'électrons les plus courants sont l'hydrogène dissous, les BTEX, les acides gras volatils, le méthane, le méthanol, l'acétate, le phénol… ainsi que les organo-chlorés les moins chlorés (Pankow et Cherry, 1996).

- Accepteur d'électrons

Espèce inorganique ou organique oxydée qui subit une réaction de réduction en captant les électrons fournis par le donneur. Dans les aquifères pollués par des composés organiques, les accepteurs les plus courants sont les composés inorganiques comme l'oxygène dissous, les nitrates, les sulfates, le dioxyde de carbone, le fer III, et les composés organiques comme les organo-chlorés les plus chlorés.

- Conditions aérobies

Par abus de langage, nous utiliserons la terminologie « aérobie » pour caractériser un environnement dans lequel la concentration en oxygène dissous est supérieure à une valeur seuil. Cette valeur seuil est différente selon les auteurs (une discussion sur cette valeur seuil sera effectuée par la suite). Néanmoins, elle doit être globalement comprise en 0,1 (Nex et al., 2004) et 1 mg/L (Quintard et al., 2004).

- Conditions anaérobies (ou réductrices)

Par abus de langage, nous utiliserons la terminologie « anaérobie » pour caractériser un environnement réducteur dans lequel la concentration en oxygène est inférieure à la valeur seuil décrite précédemment. En fonction de l'accepteur d'électrons prédominant, le milieu peut être plus ou moins réducteur, s'échelonnant entre des conditions dénitrifiantes (milieu peu réducteur, le processus dominant est la réduction des nitrates) et des conditions méthanogènes (milieu le plus réducteur, le processus dominant est la réduction de composés carbonés organiques ou inorganiques (CO_2) en méthane).

- Métabolisme direct (primaire)

Ce métabolisme se caractérise par le fait que le composé chloré est utilisé directement par la population bactérienne comme accepteur d'électrons (pour les réactions de réduction) ou comme donneur d'électrons (pour les réactions d'oxydation).

- Cométabolisme

Il s'agit d'un mécanisme dans lequel la dégradation des chlorés est complètement fortuite et les microorganismes n'en retirent aucun bénéfice. L'US-EPA (2000) en donne la définition suivante : « Un solvant chloré est biodégradé par cométabolisme quand cette dégradation est catalysée par une enzyme (ou un cofacteur) produite fortuitement par le microorganisme pour d'autres objectifs. Les microorganismes ne retirent aucun bénéfice de cette dégradation. » C'est le caractère peu spécifique de ces enzymes ou cofacteurs qui leur permet de dégrader également le composé chloré.

La part relative du métabolisme direct et du cométabolisme dans la dégradation des composés organo-chlorés est très délicate à estimer, d'autant plus qu'il est impossible de distinguer entre les deux mécanismes dans des conditions réelles de terrain, à part en identifiant spécifiquement des souches bactériennes pures connues pour dégrader directement ou cométaboliser la dégradation de solvants chlorés (Quintard et al., 2004). L'approche la plus logique (Vogel, comm. perso.) serait de postuler que la part relative de métabolisme direct et de cométabolisme dépend fortement du composé et des conditions environnementales (population bactérienne, conditions redox, accepteurs et donneurs d'électrons disponibles), ce qui rend très difficile tout choix en faveur d'un processus ou de l'autre. Le modèle mathématique de biodégradation des OHV que nous présenterons dans le chapitre 2.2 permet de passer outre cette problématique en proposant un modèle global permettant, via le jeu de différents paramètres, d'intégrer les deux approches en une seule expression mathématique.

1.2.2.2 Les réactions d'oxydation

Elles ont lieu essentiellement en milieu aérobie, même si Bradley et Chapelle (1996) ont constaté une oxydation anaérobie pour le chlorure de vinyle. L'oxydation d'un organo-chloré produit du CO_2, de l'eau et des ions chlorures. Elle peut se faire par métabolisme direct ou par cométabolisme (Hartmans et de Bont, 1992).

Oxydation directe aérobie

Le composé chloré joue le rôle de donneur d'électrons et de substrat de croissance, le rôle de l'accepteur d'électrons étant joué par l'oxygène, réduit en eau. Le composé chloré est alors une source d'énergie pour la maintenance cellulaire et la croissance (source de carbone). Seuls les composés les moins oxydés, les mono- ou dichlorés, peuvent subir des réactions d'oxydation directe (Quintard et al., 2004), schématisées sur la Figure 1-4.

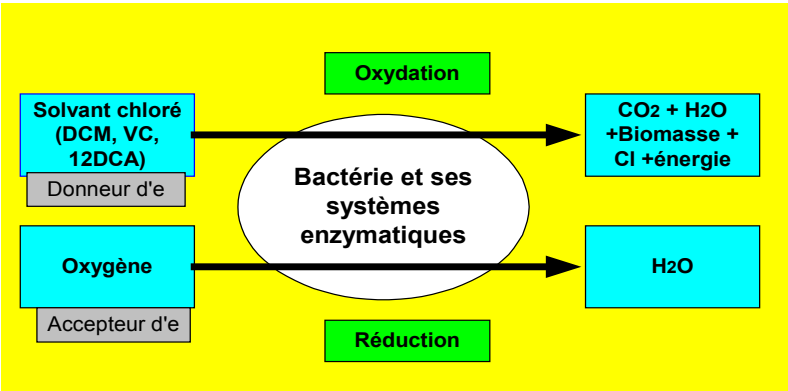


Figure 1-4 : Oxydation aérobie directe

Source : Adapté de Hartmans et de Bont (1992)

Oxydation cométabolique aérobie

En milieu aérobie, des composés fortement substitués (par exemple TCE ou TCA, à l'exception notoire du PCE et du CT) peuvent néanmoins être oxydés par un mécanisme cométabolique. Les bactéries responsables de l'oxydation cométabolique des organo-chlorés possèdent des enzymes de la classe des mono- ou di-oxygénases, dont les principales sont regroupées dans le Tableau 1-12.

Tableau 1-12 : Principales enzymes responsables de l'oxydation cométabolique aérobie des OHV

Substrat primaire	Enzyme	Référence
Méthane	Méthane monooxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
Propane	Propane monooxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
Phénol	Phénol monooxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
Toluène	Toluène monooxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
	Toluène 2,3-dioxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
Ammoniaque	Ammoniaque monooxygénase	Fetzner et Lingens, 1994
Butane	Butane monooxygénase	Perriello et Simkins, 1999
Propylène	Alcène monooxygénase	Ensign et al., 1992
langage	Isopropylbenzène dioxygénase	Dabrock et al., 1992

La Figure 1-5 schématise ce mécanisme de dégradation.

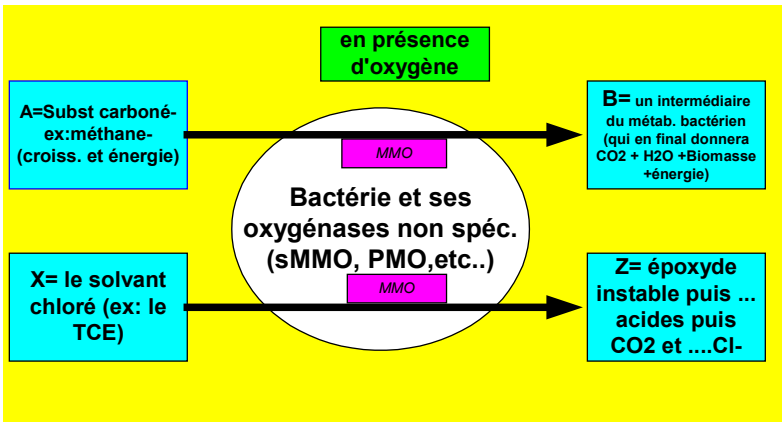


Figure 1-5 : Oxydation aérobie cométabolique

Source : Adapté de Fayolle (1996)

Oxydation anaérobie

Cette voie de dégradation a été démontrée par Bradley et Chapelle (1996) pour le chlorure de vinyle en conditions de réduction du fer III (la quantité de fer III disponible est un facteur important affectant la cinétique de la dégradation) et pour le cis-1,2-DCE en conditions de réduction du manganèse IV. Une oxydation du VC en CO_2 utilisant des acides humiques comme accepteurs d'électrons a également été observée (Bradley et al., 1998). Cependant, bien souvent en nappe est observée une accumulation de VC, composé peu favorable à une réduction en conditions anaérobies (conditions d'une nappe polluée par des composés organiques), ce qui semble indiquer que ce mécanisme de dégradation n'est sans doute pas très important sur site réel.

1.2.2.3 Les réactions de réduction

La déchloration réductrice désigne tous les processus biologiques qui vont permettre la dégradation du composé organo-chloré par réduction en conditions réductrices (anaérobies). Il s'agit indéniablement du mécanisme le plus impliqué dans l'atténuation naturelle (les aquifères sont le plus souvent anaérobies à proximité des zones sources) et il est le seul à permettre la dégradation des composés les plus chlorés comme le PCE et le CT (Quintard et al., 2004). Les deux mécanismes essentiels sont l'hydrogénolyse et la dihaloélimination (Vogel et al., 1987 ; voir Figure 1-3).

Dans ces mécanismes, le composé chloré joue le rôle d'accepteur d'électrons. La particularité de ce mécanisme est qu'il s'agit d'une réaction séquentielle, avec par exemple pour la famille des chloroéthylènes la chaîne de dégradation PCE → TCE → DCE → VC → éthylène (→ éthane). Parmi les 3 isomères du dichloroéthylène (cis-1,2 ; trans-1,2 ; 1,1), la forme cis-1,2 est l'espèce prédominante, tandis que le 1,1 est une espèce minoritaire (Vogel et al., 1987 ; Ninomya et al., 1994 ; Bradley, 2000 ; Bouwer, 1994). Une justification possible de ce fait expérimental est le haut degré d'asymétrie électronique de cette molécule (Fox et al., 1990). Schanke et Wackett (1992) rapportent un rapport

de 5 moles de cis-DCE produites pour 3 moles de trans-DCE lors de la déchloration du 1,1,2,2-PCA. Kastner (1991) émet l'hypothèse que le 1,1-DCE est le produit d'une déchloration abiotique dont les médiateurs sont les ions sulfates. A l'inverse des réactions d'oxydation, la tendance à subir une déchloration est d'autant plus faible que le composé est faiblement substitué (Vogel et al., 1987) : le PCE est donc le plus sensible à la déchloration réductrice. Bouwer (1994) suggère que ce mécanisme est beaucoup moins efficace pour le cis-DCE et le VC, qui ont souvent tendance à s'accumuler dans les zones réductrices des nappes. Le suivi des intermédiaires métaboliques, encore appelés métabolites (cis-DCE et VC par exemple) est une indiscutable mise en évidence d'une atténuation naturelle par déchloration réductrice (Quintard et al., 2004). L'exemple des chloroéthylènes est le mieux documenté, mais les chlorométhanes suivent le même processus, de même que les chloroéthanes avec des voies métaboliques plus complexes (voir Figure 1-6).

En réalité, il est rare que les dégradations observées s'accompagnent d'une déchloration complète jusqu'à l'éthylène ou l'éthane. Ninomya et al. (1994), par exemple, n'observent pas de dégradation au-delà du DCE. A l'inverse, Vogel et al. (1987), Gossett (1985) ou encore Maymo-Gatell et al. (1997) observent la dégradation jusqu'à l'éthylène. Les explications avancées à l'interruption de la réaction dans certaines conditions comprennent une absence de microorganismes appropriés, un défaut de donneurs d'électrons ou de nutriments, ou encore des conditions physico-chimiques (potentiel redox notamment) inadaptées (Bradley, 2000 ; Maymo-Gatell et al., 1997).

Déchloration réductrice directe

Dans ce mécanisme, les bactéries utilisent directement l'OHV comme accepteur d'électrons. Les donneurs d'électrons peuvent être des composés organiques (pyruvate, acétate, éthanol, BTEX…) ou même l'hydrogène dissous H_2 (qui provient de la fermentation de différents substrats organiques). On appelle également ce mécanisme halorespiration ou déhalorespiration (Quintard et al., 2004).

Une illustration du modèle de respiration pour la bactérie *Dehalobacter restrictus* est présentée en Figure 1-7. Le transfert d'électrons du donneur (ici H_2) vers l'accepteur (ici PCE) a lieu dans la membrane et conduit à une production d'énergie (ATP) par couplage chimio-osmotique. La source de carbone est généralement fournie par le donneur organique. S'il s'agit de H_2, une source de carbone doit généralement être ajoutée comme l'acétate chez *Dehalobacter restrictus* (Holliger et Schumacher, 1994), bien que certaines cultures bactériennes, comme celle isolée par Maymo-Gatell et al. (1995), n'utilisent pas d'autre source de carbone.

D'après Fetzner (1998), ce mécanisme direct est la voie principale de dégradation des OHV par déchloration réductrice et elle peut aboutir à une déchloration complète, comme par exemple avec la bactérie *Dehalococcoïdes ethanogenes* (Maymo-Gatell et al., 1997).

Déchloration réductrice cométabolique

En milieu réducteur, la réduction par cométabolisme est due à différents enzymes et co-facteurs pas toujours bien définis et dont la synthèse bibliographique peut être trouvée chez Holliger et Schraa (1994). Il s'agit dans tous les cas de métaux de transition, présents sous forme de complexes métallo-protéiques ou hétéroprotéiques, dont le groupe prosthétique comporte du fer, du cobalt, du nickel ou du chrome (Moreau, 2000) : porphyrines, hèmes, ferrédoxines ou corrinoïdes (dont font partie les cobalamines). Parmi les systèmes enzymatiques et coenzymes responsables de la réduction, citons :

- les hématines (des ferrohèmes ou FeII-porphyrines),
- les porphyrines à cobalt (ou corrinoïdes),
- la vitamine B12 (cobalamine),
- les macrocycles de cobalt biomimétiques (Ukrainczyk et al., 1995),
- le facteur F430 qui est le coenzyme porphyrinique à nickel spécifique des méthanogènes.

Lors de ces réactions, le composé organo-chloré joue le rôle d'accepteur d'électrons secondaire. Le rôle d'accepteur d'électrons primaire est joué de manière successive par les accepteurs inorganiques suivants, dans l'ordre décroissant de l'énergie qu'ils peuvent fournir aux bactéries : nitrates, manganèse IV, fer III, sulfates et enfin dioxyde de carbone en zone méthanogène.

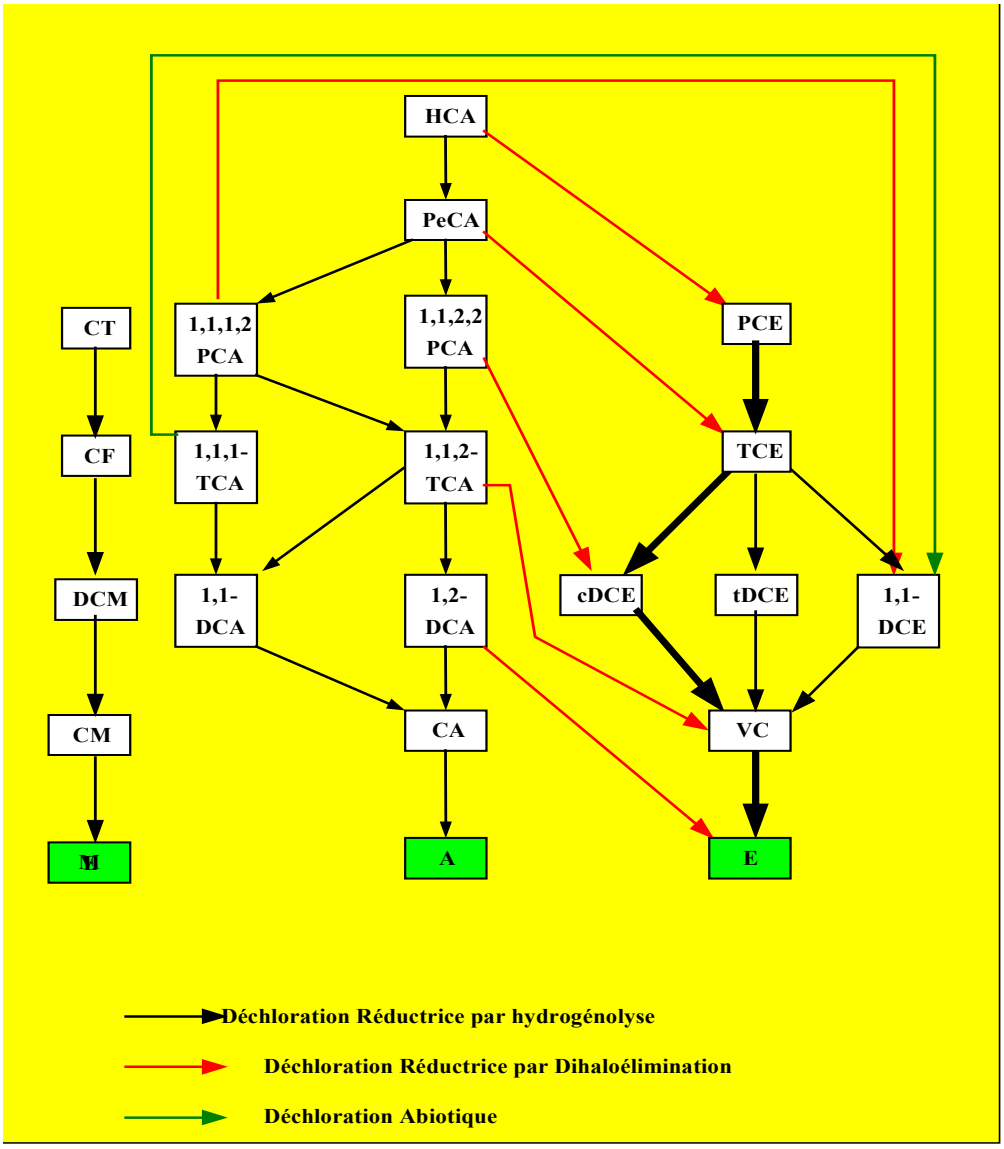


Figure 1-6 : Mécanismes de déchloration réductrice des organo-chlorés

Source : Adapté de Moreau (2000) et Vogel et al. (1987) ; en gras pour les chloroéthènes, processus prédominant.

Légende : H_2ase = hydrogénase ; ETS = système de transfert d'électrons ; PCE-R = tétrachloroéthylène déhalogénase réductrice

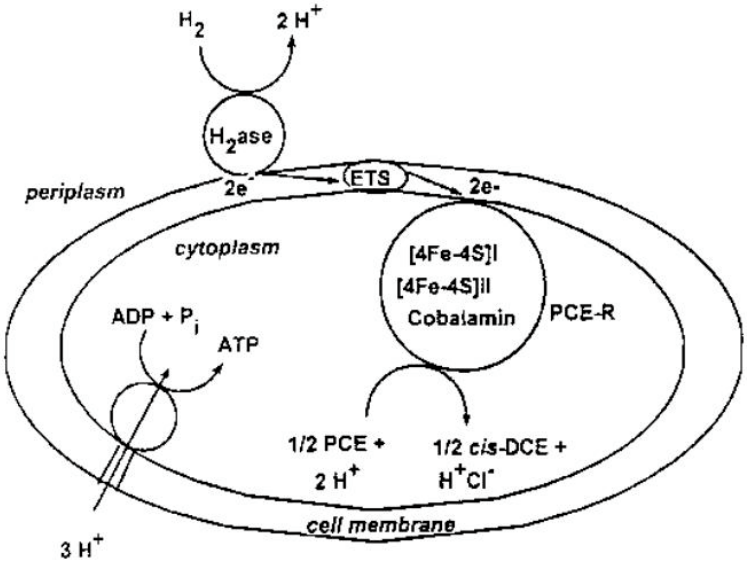


Figure 1-7 : Modèle du système de respiration de Dehalobacter restrictus

Source : Adapté de Fetzner (1998)

D'après Fetzner (1998), les vitesses de dégradation par cométabolisme seraient nettement moins élevées que par déchloration directe, un facteur de 1000 étant avancé pour certaines bactéries permettant la déchloration du PCE en TCE.

1.2.2.4 Aspect thermodynamique de la biodégradation – le rôle des accepteurs d'électrons

L'apport de la thermodynamique dans la prédiction des réactions possibles

La plupart des réactions de biodégradation proviennent de réactions d'oxydoréduction catalysées par des bactéries. Une réaction d'oxydoréduction implique le transfert d'un ou plusieurs électrons entre un donneur d'électrons (le réducteur) et un accepteur d'électrons (l'oxydant). L'énergie libérée par ce transfert est stockée par les bactéries sous forme d'ATP. Du point de vue thermodynamique, l'énergie libre de la réaction de dégradation, $\Delta G°$ négative, doit être supérieure en valeur absolue à environ 7 kJ/mol pour que la bactérie puisse synthétiser une mole d'ATP au cours de la réaction (Jakobsen et al., 1998). Une réaction thermodynamiquement utile à la bactérie se fera donc entre deux couples présentant une différence de potentiel supérieur à 7 kJ/mol (Atteia et Franceschi, 2001). La Figure 1-8 présente les potentiels redox des demi-couples impliqués lors de la dégradation des organo-chlorés (et des BTEX). La hauteur de la flèche pleine indique l'énergie nécessaire pour synthétiser une mole d'ATP. L'échelle des potentiels redox Eh (mV) est donnée pour un pH de 7 et une PCO_2 de 10^{-2} atm. Les $\Delta G°$ sont donnés en kJ par mole d'électrons.

Pour qu'une réaction soit thermodynamiquement possible, il faut que l'oxydant soit situé au-dessus du réducteur. Même si ce graphique n'est pas complet (par exemple, il ne mentionne pas l'oxydation possible du TCE en zone aérobie) et que les données thermodynamiques ne suffisent pas pour confirmer ou infirmer la possibilité d'une réaction en conditions naturelles, le simple point de vue thermodynamique permet de prévoir que :

- la déchloration réductrice du PCE, du TCE, du DCE et du VC est fortement favorable en conditions de réduction du CO_2 (conditions méthanogènes) et des sulfates (conditions sulfato-réductrices), mais faiblement favorable en conditions de réduction des nitrates (conditions dénitrifiantes) et impossible en conditions de réduction de l'oxygène (conditions aérobies),
- l'oxydation du DCE et du VC est fortement favorable en conditions de réduction de l'oxygène et des nitrates en N_2 (même si ce dernier mécanisme n'a pas été démontré expérimentalement à ce jour), et plus faiblement favorable en conditions de réduction du fer(III) et du manganèse (IV) (mécanismes observés expérimentalement par Bradley et Chapelle (1996 et 1997), mais sans doute pas très importants sur site réel).

Comme le soulignent Atteia et Franceschi (2001), l'approche thermodynamique permet de distinguer les réactions possibles mais ne donne pas les valeurs des cinétiques de réaction, même si 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 (Atteia et Franceschi, 2001).

Le rôle des accepteurs d'électrons

Les accepteurs d'électrons, en particulier inorganiques, jouent un rôle important dans les mécanismes de biodégradation, car la sensibilité des composés organo-chlorés est très dépendante des conditions redox du milieu (Quintard et al., 2004). Le Tableau 1-13 présente les principaux accepteurs d'électrons inorganiques impliqués dans les processus d'atténuation naturelle, selon que l'aquifère est pollué ou non par de la Matière Organique (MO).

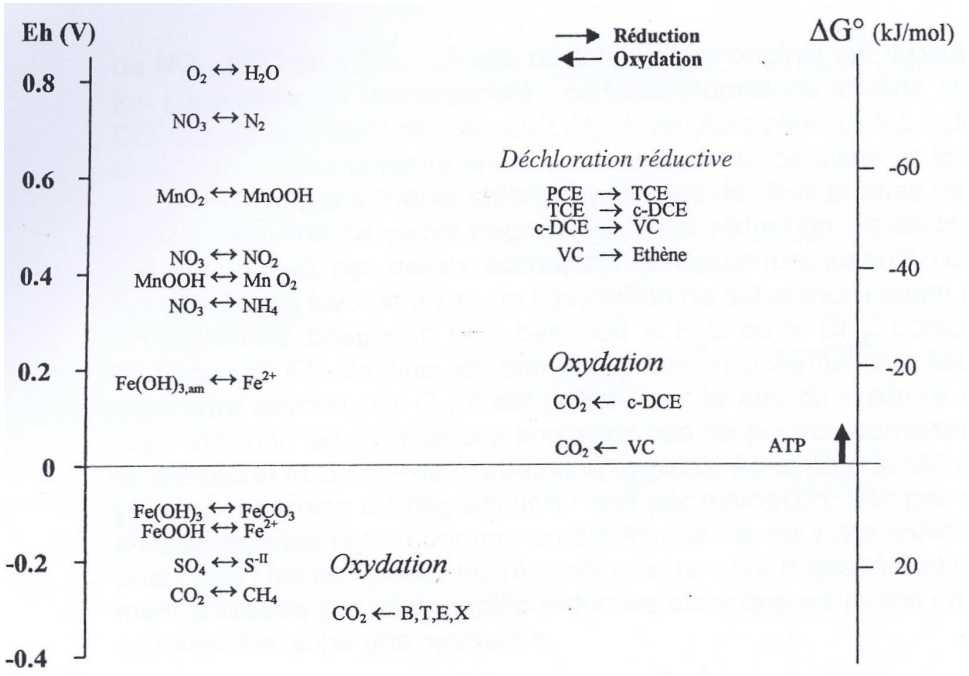


Figure 1-8 : Potentiel redox des demi-couples impliqués dans la dégradation des OHV

Source : Atteia et Franceschi (2001)

Tableau 1-13 : Principaux accepteurs d'électrons inorganiques participant au processus d'atténuation naturelle

Accepteur	Espèce réduite	Milieu	Séquence	Source
O_2	H_2O	Aérobie		Atmosphère
NO_3^-	N_2	Anaérobie		Contamination (agricole)
Mn (IV)	Mn (II)	Anaérobie		Nature sous-sol
Fe (III)	Fe (II)	Anaérobie		Nature sous-sol
SO_4^{2-}	S^{2-} (H_2S)	Anaérobie		Nature sous-sol Contamination
CO_2	CH_4	Anaérobie		Carbonates Dég. Matière organique

Aquifère non pollué par MO

Aquifère pollué par MO

Source : Quintard et al. (2004)

Dans les aquifères non pollués (par des constituants organiques), le métabolisme bactérien est principalement limité par l'absence de donneurs d'électrons (la matière organique), et les accepteurs d'électrons se distribuent « en cascade » le long des axes d'écoulement comme illustré par la Figure 1-9 (Smith, 2002). L'oxygène étant l'accepteur le plus énergétique, tant qu'il sera disponible le métabolisme aérobie sera dominant.

Cependant, dans les aquifères confinés, l'oxygène peut rapidement être éliminé, laissant ainsi le rôle d'accepteur final d'électrons successivement aux nitrates, au manganèse, au fer et aux sulfates. Le fer et le manganèse ne sont probablement pas des accepteurs majeurs parce qu'ils sont très peu solubles et donc présents essentiellement sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes peu disponibles pour les microorganismes. Par ailleurs, les données sur la réduction biologique du manganèse sont insuffisantes (Quintard et al., 2004). Une fois les sulfates appauvris, le milieu devient sous l'influence des microorganismes méthanogènes. Le métabolisme méthanogène est plus complexe que le métabolisme aérobie ou le métabolisme sulfato-réducteur par exemple. En effet, ce type de métabolisme ne nécessite pas forcément de source d'accepteurs d'électrons externes, en l'occurrence de source de CO_2 (accepteur final d'électrons dans le métabolisme méthanogène si nécessaire). En milieu méthanogène (Kalyuzhnyi, 1997), les bactéries fermentatrices métabolisent la matière organique complexe principalement en acétate (CH_3COOH), H_2 (tous deux possibles donneurs d'électrons) et CO_2 (possible accepteur d'électrons) (voir Figure 1-10 avec l'exemple de la dégradation du glucose).

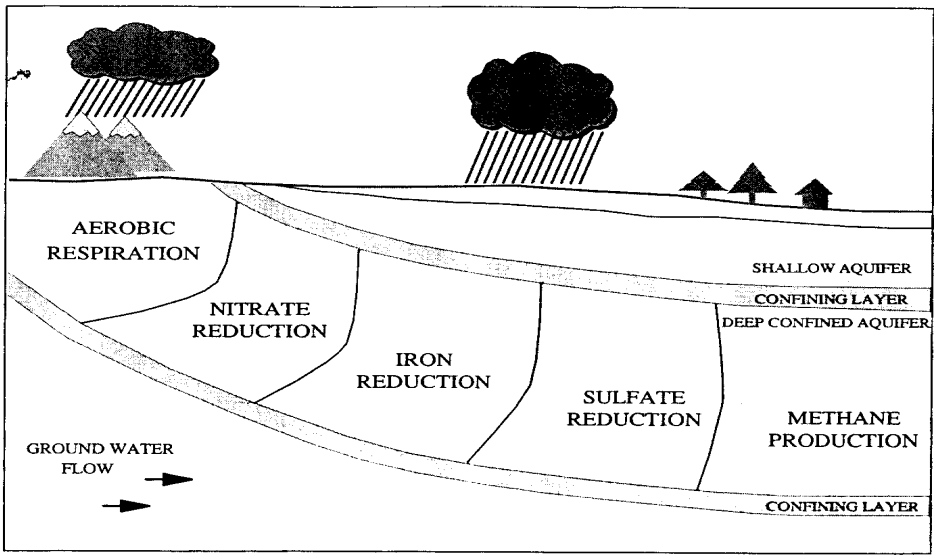


Figure 1-9 : Cascade des accepteurs d'électrons dans un aquifère non pollué

Source : Smith (2002)

Deux groupes bactériens méthanogènes peuvent alors agir de concert :

- les méthanogènes acétoclastiques (Kalyuzhnyi, 1997) qui fermentent l'acétate directement en méthane (CH_4) et en CO_2 sans besoin d'un accepteur d'électrons, selon une réaction qui peut se formaliser par l'équation (1-1) :

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (1\text{-}1)$$

- les méthanogènes hydrogénotrophes (Kalyuzhnyi, 1997) qui produisent du méthane (et de l'eau) via la réaction impliquant l'hydrogène dissous (donneur d'électrons) et le CO_2 (accepteur d'électrons, qui peut être produit par la réaction (1-1) ou par tout autre groupe bactérien qui fermente de la matière organique) qui peut se formaliser par l'équation (1-2) :

$$4\ H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O \qquad (1\text{-}2)$$

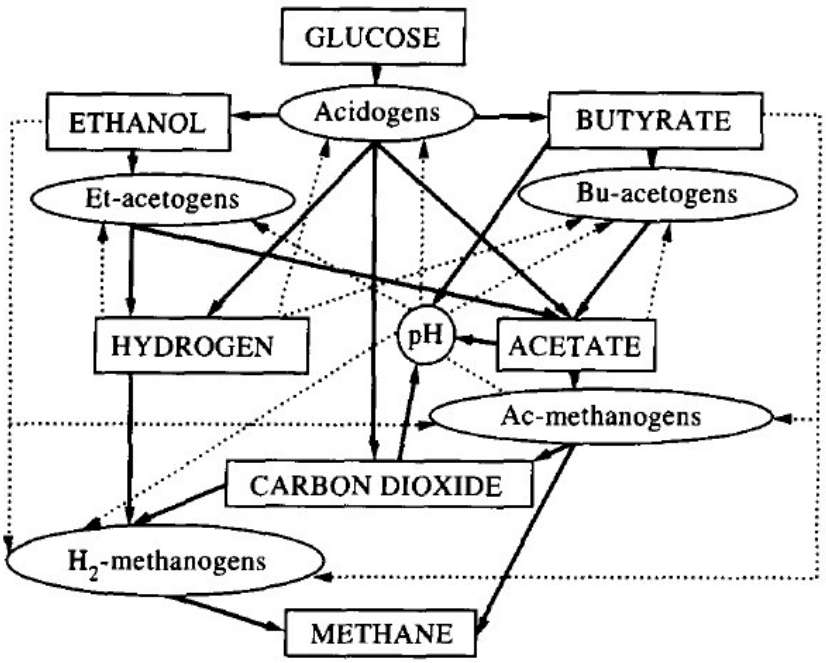


Figure 1-10 : Décomposition de la matière organique en milieu méthanogène

Source : Kalyuzhnyi (1997)

Dans les aquifères pollués par de la matière organique, le métabolisme bactérien est limité par l'accès aux accepteurs d'électrons. Les accepteurs d'électrons, dans l'ordre décroissant de leur pouvoir énergétique, sont rapidement consommés près de la zone source, ce qui produit, assez rapidement, une zone fortement réductrice méthanogène proche de la zone source. Ensuite, du fait d'une dilution et d'une diffusion de ces accepteurs et de la consommation de la matière organique, les accepteurs d'électrons vont redevenir disponibles (Quintard et al., 2004), selon la répartition proposée par Smith (2002) et illustrée sur la Figure 1-11. Il est alors possible, comme l'a fait Moreau (2000), de proposer une répartition des principaux mécanismes de biodégradation en fonction des conditions redox. La Figure 1-12 illustre cette répartition dans le cas d'une nappe polluée par une source de composés organo-chlorés.

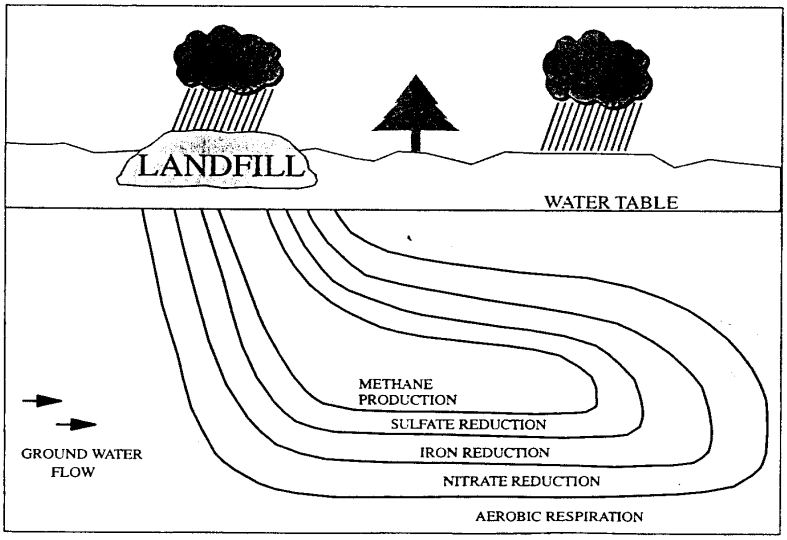


Figure 1-11 : Cascade des accepteurs d'électrons dans un aquifère pollué

Source : Smith (2002)

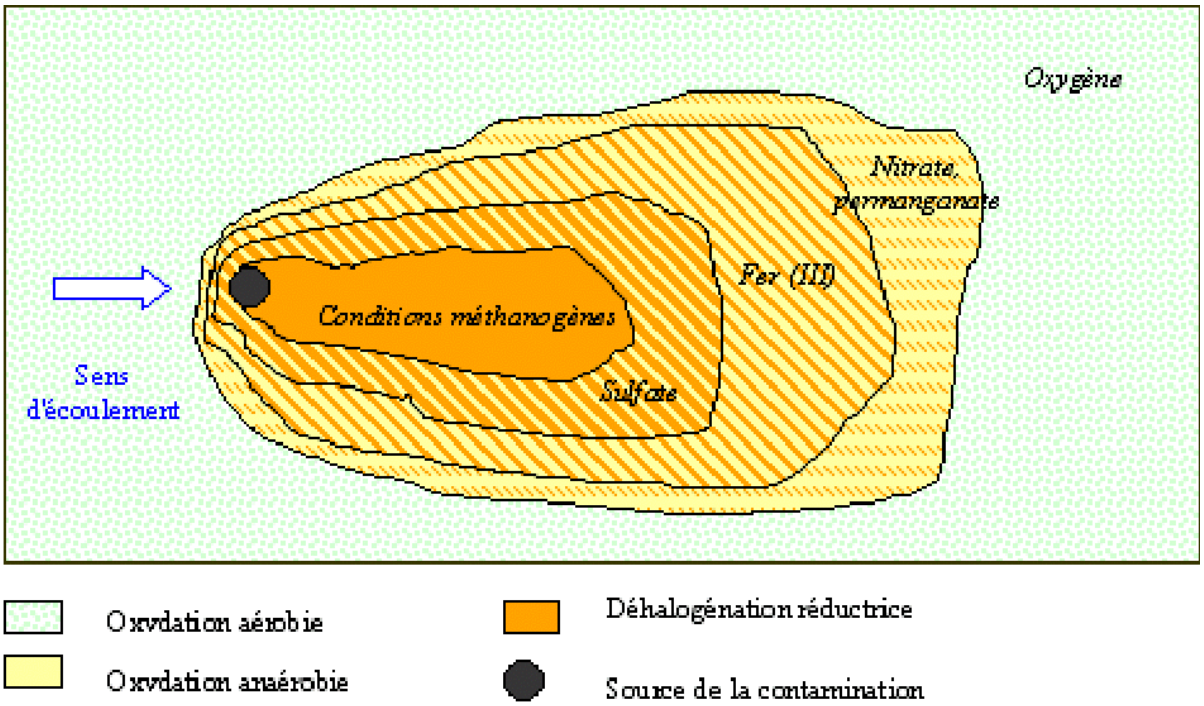


Figure 1-12 : Principaux mécanismes de biodégradation des OHV en fonction des conditions redox

Source : Moreau (2000)

Toutefois, il est important de noter que l'activité de déchloration d'une culture bactérienne mixte sous des conditions redox données (par exemple des conditions sulfato-réductrices) n'implique pas forcément que les microorganismes qui utilisent cet accepteur d'électrons (dans notre exemple les sulfates) sont responsables de la déchloration (Pankow et Cherry, 1996). Au contraire même, la présence de quantités suffisantes d'accepteurs d'électrons inorganiques peut même aller à l'encontre de l'activité de déchloration, les bactéries déchloratrices pouvant être en compétition avec les bactéries non déchloratrices pour la capture des électrons fournis par le donneur.

Ce constat est repris et utilisé par différents auteurs. Wiedemeier et al. (1998), dans le protocole américain de l'US-EPA sur l'atténuation naturelle, précisent que, pour que la biodégradation anaérobie des organo-chlorés soit un mécanisme actif, il est important que, dans la zone la plus contaminée de l'aquifère :

- la concentration en oxygène soit inférieure à 0,5 mg/L, le mécanisme de déchloration étant supprimé pour des concentrations supérieures ;
- la concentration en nitrates soit inférieure à 1 mg/L, le mécanisme de dénitrification pouvant être en compétition avec le mécanisme de déchloration pour des concentrations supérieures ;
- la concentration en sulfates soit inférieure à 20 mg/L, le mécanisme sulfato-réducteur pouvant être en compétition avec le mécanisme de déchloration pour des concentrations supérieures.

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

- s'il s'agit de métabolisme direct, qui semble être le plus répandu et présenter les vitesses de dégradation les plus rapides (Fetzner, 1998), les accepteurs inorganiques ne jouent pas de rôle direct sur l'activité de déchloration ; par contre, les bactéries non déchloratrices qui les utilisent permettent de créer un environnement redox (milieu réducteur) favorisant le mécanisme de déchloration réductrice ;
- s'il s'agit de cométabolisme, qui présente des cinétiques plus faibles que pour la voie directe (Fetzner, 1998), les accepteurs inorganiques ont le double rôle d'être utilisés par des bactéries non déchloratrices qui créent des conditions redox favorables (rôle « positif ») mais également d'être en compétition avec les accepteurs organiques (les composés chlorés) pour capturer les électrons (rôle « négatif ») et ainsi diminuer la cinétique de la déchloration réductrice.

Nous parlerons donc, dans la suite de ce travail, par exemple de dégradation sous conditions sulfato-réductrices et non pas de dégradation par des bactéries sulfato-réductrices, car les bactéries qui utilisent les ions sulfates ne sont pas forcément responsables de l'activité de déchloration dans le milieu considéré.

1.2.2.5 Biodégradabilité des différentes familles d'OHV

Nous avons montré dans les chapitres précédents que la biodégradabilité des OHV dépend de plusieurs paramètres :

- Métabolisme direct ou cométabolisme,
- Accepteurs d'électrons disponibles (conditions redox),
- Donneurs d'électrons disponibles.

Un état de l'art des connaissances scientifiques actuelles sur la biodégradation des OHV en fonction des conditions environnementales a été réalisé. Il est présenté dans le Tableau 1-14 et servira de base à la sélection des mécanismes en vue de l'élaboration du modèle conceptuel de biodégradation des OHV présenté dans le chapitre 2.

Tableau 1-14 : Biodégradabilité des OHV en fonction des conditions environnementales

Mécanismes de biodégradation des OHV		**Composé**											
		PCE	TCE	DCE	VC	PCA	TCA	DCA	CA	CT	CF	DCM	CM
Biodégradation aérobie													
Oxydation directe		N	N	P	O	N	N	O	O	N	P	O	O
Oxydation cométabolique avec comme substrat primaire	Alcanes (méthane, propane, butane)	N	O	O	O	ND	P	O	ND	N	O	O	O
	Composés aromatiques (BTEX, phénol)	N	O	O	O	ND	N	N	ND	N	N	ND	ND
	Ammoniaque	N	O	O	O	O	O	O	O	N	O	O	O
Biodégradation anaérobie													
Oxydation primaire		N	N	O	O	ND	N	O	ND	N	O	ND	ND
Déchloration réductrice primaire ou cométabolique sous des conditions de	Dénitrification	P	P	P	P	ND	N	O	ND	O	P	O	ND
	Réduction du fer	P	P	P	O	ND	O	O	ND	O	O	ND	ND
	Réduction des sulfates	O	O	O	O	ND	O	O	ND	O	O	ND	ND
	Méthanogénèse	O	O	O	O	O	O	O	ND	O	O	O	ND

Légende : O = oui, N = non, P = possible et ND = non déterminé
Source: Quintard et al. (2004), Pankow et Cherry (1996), Sinke et le Hecho (1999)

Nous pouvons constater que, comme il avait déjà été précisé dans les chapitres dédiés :

- pour les composés les plus chlorés, comme le PCE et le CT, la seule voie de dégradation possible est la déchloration réductrice, en conditions fortement réductrices (méthanogènes et sulfato-réductrices) pour le PCE ;
- pour quasiment tous les composés (à part le chlorométhane et le chloroéthane pour lesquels les informations manquent), la déchloration réductrice en conditions extrêmement réductrices (zone méthanogène) est possible, même si ce mécanisme est lent pour les composés les moins substitués ;
- l'oxydation directe anaérobie est un mécanisme démontré pour les composés faiblement substitués comme le DCE, le VC ou encore le DCA, bien que son occurrence en conditions naturelles soit sans doute assez limitée ;
- l'oxydation cométabolique semble permettre la dégradation d'un plus grand nombre de composés que l'oxydation directe, qui n'a été démontrée que pour des composés peu substitués.

Cependant, un point important à ne pas oublier est que la plupart des mécanismes de biodégradation du Tableau 1-14 ont été démontrés principalement en laboratoire, donc dans un système contrôlé. Cela signifie que, sur un site réel, ces mécanismes ne sont pas forcément tous actifs, du fait de conditions redox inadaptées, de populations bactériennes inadaptées, d'absence ou de manque de donneurs d'électrons externes, de cinétiques extrêmement lentes… La sélection des mécanismes, dans un modèle conceptuel de biodégradation des OHV, devra par conséquent tenir compte à la fois de la possibilité théorique de l'occurrence d'un mécanisme, et du caractère réaliste de l'occurrence de ce mécanisme sur un site réel contaminé.

1.2.2.6 Biodégradation de la phase organique d'OHV

Alors que la littérature scientifique est bien fournie en ce qui concerne la dégradation biologique des OHV sous forme de phase dissoute (c'est-à-dire dans le panache de pollution), elle est peu prolixe en ce qui concerne la biodégradation de la phase organique (phase huile) qui constitue la zone source de pollution. La question importante que nous devons nous poser à ce sujet est : est-ce que les bactéries peuvent se développer directement sur les gouttelettes de NAPL, comme il a été constaté expérimentalement pour les hydrocarbures pétroliers (Kennedy et al., 1975 ; Goswami et Singh, 1991) et est-ce qu'elles peuvent utiliser directement les composés chlorés comme substrats, malgré des concentrations extrêmement élevées ?

Jusqu'au milieu des années 1990 environ, il était considéré en général que les très fortes concentrations en composés chlorés dans la zone source (concentrations proches de la saturation) étaient toxiques pour les bactéries (Lee et al., 1998). Cependant, quelques études réalisées depuis le milieu des années 1990 apportent un éclairage nouveau sur ce sujet.

Sharma et McCarty (1996) ont isolé une souche bactérienne facultative MS1 qui peut transformer séquentiellement en cis-DCE une solution aqueuse de PCE à concentration équivalente à la solubilité du PCE (166 mg/L).

Nielsen et Keasling (1999) ont constaté qu'une culture bactérienne enrichie par du matériel (sol + eau) issu d'un aquifère contaminé par du TCE pouvait opérer une déchloration réductrice de solutions de PCE et de TCE à saturation.

Yang et McCarty (2000) ont montré que la déchloration de solutions aqueuses de PCE proches de la saturation (150 mg/L) était possible. Cependant, il n'ont pas pu mettre en évidence une réelle biodégradation de la phase huile. Le mécanisme en jeu semble plutôt être une biodégradation de la phase dissoute très proche de la source (donc à des concentrations proches de la solubilité). Cet appauvrissement relatif de la phase dissoute par rapport à la phase organique augmente ainsi le transfert de masse global du composé chloré de la phase huile vers la phase aqueuse. Ce mécanisme avait déjà été envisagé et décrit par Seagren et al. (1993, 1994) pour une phase NAPL quelconque. Yang et McCarty (2000) ont cependant montré que, lors de la présence de PCE en phase organique, la déchloration complète du PCE en éthylène était précédée d'une période de latence, qui pourrait s'expliquer par une toxicité due à une exposition des bactéries à une phase NAPL. Un autre résultat intéressant du travail de Yang et McCarty (2000) porte sur la compétition pour l'utilisation de l'hydrogène dissous entre les bactéries déchloratrices, les bactéries méthanogènes et les bactéries acétogènes (qui produisent de l'acétate). Ils ont montré que la présence de PCE, à partir de concentrations de l'ordre de 17 mg/L, inhibait la méthanogénèse et l'acétogénèse. Le cis-DCE et l'éthylène ont également le même effet, qui est de favoriser les bactéries déchloratrices aux dépens des bactéries qui ne dégradent pas les solvants chlorés.

Cope et Hughes (2001) ont comparé, à l'aide d'essais en colonne, la disparition d'une source NAPL, composée de PCE et de tridécane, par dissolution uniquement d'une part, et par déchloration réductrice + dissolution d'autre part. Leurs résultats montrent que la disparition du PCE dans la source est 8 fois plus rapide en présence de bactéries qu'avec le seul mécanisme de dissolution. De plus, les métabolites de dégradation anaérobie du PCE (TCE, DCE, VC) ont des coefficients de partition dans la phase organique de moins en moins élevés, ce qui favorise grandement leur passage dans la phase aqueuse.

Cependant, les résultats de ces études relativement récentes ne répondent pas à la question initiale, qui était de déterminer si des bactéries peuvent se développer directement sur les gouttelettes d'OHV en phase organique. Les seules conclusions pouvant être faites à partir de ces travaux est que la déchloration réductrice permet, au moins par une augmentation du mécanisme de dissolution de la phase organique vers la phase aqueuse, de réduire la durée de vie d'une source d'OHV, et qu'une population bactérienne peut se développer au contact immédiat d'une phase organique de composés organo-chlorés, sans toutefois croître directement sur les gouttelettes de NAPL.

1.3 ANALYSE CRITIQUE DES CODES NUMERIQUES PRENANT EN COMPTE LA BIODEGRADATION DES ORGANO-HALOGENES DISSOUS

1.3.1 Fonctionnalités souhaitées d'un code numérique modélisant la biodégradation des OHV

Comme le rappellent Wiedemeier et al. (1998), la simulation numérique des processus d'atténuation naturelle permet la prédiction de l'évolution d'une zone source et d'un panache de pollution dans le temps. La modélisation de l'atténuation naturelle est un outil permettant d'utiliser des données propres à un site réel pollué pour prévoir le devenir et le transport de constituants sous l'influence de processus physiques, chimiques et biologiques (Wiedemeier et al., 1998). Il s'agit d'un outil clé, qui est d'ailleurs partie intégrante du processus d'évaluation de l'atténuation naturelle élaboré aux Etats-Unis par l'US-EPA (Wiedemeier et al., 1998). De nombreux logiciels, modèles analytiques et codes numériques, ont été développés et sont utilisés depuis de nombreuses années pour l'analyse des problèmes de milieux souterrains (Van der Heijde, 1996). Les modèles numériques multiphasiques et multicomposants sont de plus en plus utilisés pour la simulation du transport des composés organo-halogénés dans le sous-sol (Miller et al., 1998). La validation de ces outils complexes est indispensable pour vérifier leur capacité à reproduire les caractéristiques principales du processus d'infiltration,

notamment la formation de la zone source en zone non saturée et saturée de l'aquifère, et ensuite de représenter le devenir de la source de pollution sous l'effet de différents mécanismes d'échange (tels que la dissolution, volatilisation ou adsorption) ou de dégradation, et son impact sur la qualité de la nappe d'eau souterraine à court, à moyen et à long terme.

En ce qui concerne la modélisation du processus de biodégradation proprement dit, Rashid et Kaluarachchi (1999) indiquent que la modélisation de la biodégradation est devenue de plus en plus courante dans les dix dernières années du fait de son application dans la définition des stratégies de bioremédiation des sites et sols pollués. Une grande variété de modèles a été développée ces dernières années, avec des cinétiques de dégradation allant de la simple loi de premier ordre jusqu'à des complexes lois cinétiques de type Monod (Rashid et Kaluarachchi, 1999). Nous présenterons en détail dans le chapitre 2.2.1.2 les avantages et inconvénients des différentes représentations mathématiques des cinétiques de (bio)dégradation existant. Notre but ici est simplement de préciser, sans entrer dans les détails pour l'instant, les fonctionnalités nécessaires minimales que doit comporter un modèle (solution analytique ou code numérique) permettant de simuler la biodégradation des composés organo-halogénés dissous :

- Prise en compte des réactions d'oxydation et de réduction,
- Prise en compte de cinétiques de dégradation de type Monod / Michaelis-Menten (voir chapitre 2.2.1.2),
- Prise en compte du caractère séquentiel des réactions de déhalogénation réductrice,
- Prise en compte de plusieurs accepteurs d'électrons inorganiques (au minimum oxygène, nitrates, sulfates, dioxyde de carbone) et d'un ou plusieurs donneurs d'électrons organiques,
- Prise en compte du cométabolisme, qui peut être mathématiquement représenté par un mécanisme de compétition possible entre les différents constituants.

A ces fonctionnalités minimales requises peuvent s'ajouter d'autres fonctionnalités permettant de décrire de manière encore plus précise et plus proche de la réalité les mécanismes de biodégradation des OHV, mais ayant pour inconvénient majeur de rendre le code numérique plus complexe et plus difficile à alimenter en paramètres :

- Prise en compte de la biomasse, sorbée et/ou mobile, représentée conceptuellement par les modèles « biofilms » ou « microcolonies » (Rashid et Kaluarachchi, 1999),
- Prise en compte de la toxicité éventuelle des métabolites ou des intermédiaires réactionnels,
- Prise en compte de réactions de dégradation abiotique, qui peuvent connecter deux familles distinctes d'organo-chlorés (par exemple, le 1,1,1-TCA peut se dégrader abiotiquement pour donner du 1,1-DCE).

1.3.2 Analyse des modèles existant de biodégradation des OHV

Parmi la multitude de solutions analytiques et de codes de calcul numériques d'écoulement et de transport en milieu poreux existant (Van der Heijde (1996) en répertorie plus de 500 dans son étude bibliographique pour l'US-EPA), seul un petit nombre permet de simuler la biodégradation de composés organiques, et un nombre plus petit encore est adapté à modéliser la biodégradation des organo-chlorés. Nous avons réalisé un inventaire bibliographique basé uniquement sur les codes commerciaux (dont directement applicables dans une problématique d'ingénierie des sites et sols pollués) et les codes R&D, essentiellement universitaires, présentant une approche originale et intéressante. Nous nous intéressons ici uniquement à la représentation conceptuelle et mathématique des mécanismes de biodégradation, en laissant de côté les autres caractéristiques permettant de préciser l'intérêt, la robustesse et la qualité d'un modèle numérique, comme le nombre de dimensions (1D, 2D ou 3D), les techniques de résolution numérique (différences finies, éléments finis, volumes finis), la prise en compte de phénomènes monophasique (composés dissous uniquement) ou polyphasique (phase eau / air / organique), la prise en compte de la zone saturée uniquement ou du couple zone non saturée – zone saturée.

Le Tableau A-50 en annexe 1 présente de manière synthétique un descriptif des solutions analytiques et codes numériques répertoriés, dont l'analyse s'est effectuée sur les critères suivants.

1.3.2.1 Cinétiques de dégradation

La réaction de dégradation des organo-halogénés en phase dissoute par des bactéries est une réaction de catalyse enzymatique. C'est pourquoi la cinétique de dégradation peut être typiquement représentée par une cinétique de type Monod / Michaelis-Menten, qui a l'avantage de pouvoir devenir équivalente à une cinétique de 1er ordre ou d'ordre 0 en fonction des concentrations des composés modélisés (voir chapitre 2.2.1.2). La cinétique de type Monod est prise en compte dans les modèles BIO1D, BIOMOC, BIOPLUME III, FEFLOW, MT3D99, SEAM3D-CAH, SIMUSCOPP, UTCHEM, et les codes R&D de Hossain et Corapcioglu (1996) ainsi que Fennell et Gossett (1998). Seuls les modèles les plus complets permettent de choisir entre 2 types de cinétique, celle de Monod et celle d'ordre 1 (BIO1D, MT3D99), voire les 3 types de cinétiques (BIOPLUME III et UTCHEM). Certains modèles ne prennent en compte que la cinétique de premier ordre (BIOCHLOR, BIOREDOX, CHAIN_2D, RT3D pour les organo-chlorés).

1.3.2.2 Réaction séquentielle

Comme il a déjà été exposé précédemment, la biodégradation des trois principales familles d'organo-chlorés (chloroéthylènes, chloroéthanes et chlorométhanes) se fait de manière séquentielle, c'est-à-dire qu'elle passe par des intermédiaires de moins en moins chlorés. Certains des codes de calcul sont dédiés à la modélisation des organo-halogénés, ils proposent donc la prise en compte de ces mécanismes séquentiels, qui sont très importants dans le sens où les différentes espèces ne sont plus indépendantes. Ces codes, qui sont donc par nature multicomposants, sont les suivants : BIOREDOX, BIOCHLOR, CHAIN_2D, FEFLOW (code monocomposé qui permet la dégradation séquentielle), MT3D99, RBCA Tier 2 ANALYSER, RT3D, SEAM3D-CAH et le code de Hossain et Corapcioglu (1996). Tous les autres codes disponibles sont également multicomposés, mais ils ne prennent pas en compte les réactions de dégradation séquentielle des composés organo-chlorés.

1.3.2.3 Prise en compte de plusieurs accepteurs d'électrons / zonation du panache

Dans un aquifère contaminé par des organo-halogénés, les conditions redox changent le long du panache. Usuellement, dans le cas d'une pollution par des composés organiques, la zone proche de la source est une zone méthanogène, puis se développent successivement une zone sulfato-réductrice, une zone de réduction du fer, une zone de réduction des nitrates et enfin une zone aérobie. Dans chacune des ces zones, les vitesses de dégradation des OHV sont différentes, de plus par exemple le PCE est dégradé en zone méthanogène alors qu'il ne peut pas être oxydé en milieu aérobie. L'intérêt de la prise en compte par les modèles de plusieurs accepteurs d'électrons est donc évident. Les modèles BIOMOC, BIOPLUME III, BIOREDOX, SEAM3D-CAH et UTCHEM permettent de considérer plusieurs accepteurs d'électrons, et donc de détailler le panache en plusieurs zones avec des vitesses de dégradation différentes. Le modèle analytique BIOCHLOR propose la modélisation possible de deux zones redox (mais sans prendre en compte différents accepteurs d'électrons). Les autres codes ne permettent pas la modélisation de différentes zones redox le long du panache.

1.3.2.4 Prise en compte de la biomasse

La biomasse est, dans notre cas, par définition la population bactérienne qui dégrade les organo-halogénés dissous. La prise en compte de la biomasse dans les modèles est délicate. En effet, la croissance de la biomasse dépend de la quantité de substrats et d'organo-halogénés disponible, de la toxicité éventuelle des constituants, de la disponibilité des sources de carbone et d'énergie (problème de la croissance des biofilms)… Par contre, l'état de la biomasse influe sur les vitesses de dégradation. Peu de modèles prennent en compte la biomasse. Il s'agit essentiellement de BIOMOC, SIMUSCOPP, UTCHEM, du modèle de Hossain et Corapcioglu (1996) et du modèle de Fennell et Gossett (1998).

1.3.2.5 Spécificité des modèles

RBCA Tier 2 ANALYSER permet de coupler la dégradation des organo-chlorés à la biodégradation des BTEX (notion de cométabolisme). BIOMOC est intéressant dans la mesure où il prend en compte l'inhibition de la croissance de la biomasse (inhibition compétitive, inhibition non compétitive et inhibition de Haldane due à la toxicité des métabolites). UTCHEM permet de traiter la dégradation

abiotique ainsi que la biomasse à la fois immobile (fixée sur la matrice solide) et mobile (en phase aqueuse). FEFLOW fait de même en ce qui concerne la dégradation biologique. Le modèle de Fennell et Gossett (1998) permet de modéliser la compétition, dans l'utilisation de H_2 en tant que donneur d'électron, entre les bactéries déchloratrices et les bactéries méthanogènes non associées à la dégradation des organo-chlorés.

1.3.3 Conclusion

Nous nous sommes restreints dans cet inventaire aux codes applicables en ingénierie dans le contexte global d'une pollution complexe d'une nappe souterraine (hydrocarbures, composés organo-chlorés), ainsi qu'à certains codes R&D présentant un formalisme de biodégradation intéressant. Par exemple, nous n'avons pas considéré les modèles de transport biogéochimiques dont l'inventaire a été réalisé par Brun et Engesgaard en 2002. Brun et Engesgaard (2002) répertorient 17 codes permettant de coupler des mécanismes de biodégradation (avec cinétiques d'ordre 0, d'ordre 1 ou de type Monod) avec des processus géochimiques. Cependant, ces codes ont pour but essentiel de modéliser les réactions biogéochimiques au sein d'un aquifère comportant du COD (carbone organique dissous) issu d'une pollution par de la matière organique, de caractériser les différentes zones d'oxydo-réduction au sein de l'aquifère pollué, mais ne sont pas prévus pour modéliser une suite de réactions biologiques couplées impliquant plusieurs accepteurs et plusieurs donneurs d'électrons. Ils ont donc été écartés de la revue bibliographique réalisée.

Il ressort de cet inventaire (voir Tableau A-50 en annexe 1) qu'à l'heure actuelle, aucun code numérique disponible ne possède toutes les fonctionnalités permettant de modéliser de manière réaliste la biodégradation des composés organo-chlorés d'un point de vue purement pratique. En effet, certains codes ont des champs d'application restreints, par exemple BIOCHLOR a pour but principal de déterminer des constantes de dégradation le long de l'axe du panache, le code de Hossain et Corapcioglu (1996) a pour but de simuler un essai en colonne, tandis que BIO1D a pour but principal de traiter l'écoulement en zone non saturée. Du point de vue du formalisme employé, tous les codes ne permettent pas de considérer la dégradation séquentielle, tous les codes ne proposent pas de cinétiques de type Monod, la seule qui permet de prendre en compte la compétition entre les différents constituants, tous les codes ne prennent pas en compte différents accepteurs d'électrons et différents mécanismes actifs à l'intérieur du modèle…Le code le plus complet est sans doute UTCHEM. Il comporte toutes les fonctionnalités requises qui ont été présentées dans le chapitre 1.3.1. Cependant, il ne permet pas de modéliser une compétition entre les accepteurs d'électrons, seulement entre les substrats de croissance, ce qui pose un problème pour le traitement des réactions de biodégradation en milieu réducteur, où les solvants chlorés jouent le rôle d'accepteurs d'électrons.

Etant donné l'importance à l'heure actuelle des problématiques de milieux souterrains pollués par des composés organo-chlorés, il y a donc un intérêt certain à développer un modèle spécialement dédié à la biodégradation des composés chlorés, avec toutes les fonctionnalités requises, en se basant sur une approche réelle biologique, mécanistique et thermodynamique des phénomènes qui peuvent être observés en conditions réelles de terrain.

1.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

Dans cette première partie, nous avons présenté les principaux concepts et notions fondamentaux nécessaires à la compréhension du devenir des composés organo-chlorés dans les milieux souterrains.

Le premier chapitre (1.1) traitait des caractéristiques des composés organo-halogénés, et a permis de dégager les points essentiels suivants :

- Les composés organo-chlorés constituent certainement la famille la plus importante, en terme de production et d'utilisation, parmi les composés organo-halogénés ; nous limiterons donc notre travail à cette famille.
- Même si l'origine naturelle de certains composés est importante (en particulier pour le chlorométhane), l'essentiel des composés utilisés dans l'industrie et donc susceptibles de constituer des sources de pollution des milieux souterrains est produit industriellement.

- Les composés organo-chlorés sont utilisés principalement comme intermédiaires dans l'industrie chimique, comme dégraissants et solvants (industriels mais aussi grand public), d'où leur appellation courante de « solvants chlorés ».
- Du fait de leur impact important sur la santé humaine (beaucoup sont supposés cancérigènes, un (le VC) est un cancérigène avéré), l'utilisation de ces composés a beaucoup baissé dans le monde depuis le milieu des années 1990.
- Les composés organo-chlorés appartiennent à la catégorie des DNAPL et partagent des propriétés physico-chimiques communes : densité supérieure à celle de l'eau, forte volatilité, sorption limitée, solubilité limitée par rapport aux composés organo-solubles (alcools, alcanes…) équivalente à celle du benzène, mais très nettement supérieure aux concentrations maximales admissibles dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Le second chapitre (1.2) abordait le comportement des composés organo-halogénés dans les milieux souterrains, en particulier dans les aquifères, et a permis de dégager les points essentiels suivants :

- Les solvants chlorés sont présents en France sur 10% des sites pollués, avec comme polluants majoritaires la famille des chloroéthylènes (PCE, TCE et leurs métabolites DCE et VC) et le 1,1,1-trichloroéthane.
- Lors d'un déversement ou d'une fuite, une zone source de pollution se met en place, constituée d'un corps d'imprégnation à saturation résiduelle en zone non saturée et en zone saturée.
- Cette zone source (sous forme de phase organique d'OHV immobile voire mobile dans certains cas) va évoluer par l'action de différents mécanismes regroupés sous l'appellation d'atténuation naturelle : dissolution, convection, dispersion, volatilisation, sorption et dégradation chimique et biologique.
- Les seuls mécanismes engendrant une réelle perte de masse des polluants par destruction des molécules incriminées sont les mécanismes de dégradation chimique et biologique. La dégradation par les microorganismes du sous-sol, dénommée biodégradation, est sans doute plus importante que la simple dégradation chimique, même si les deux mécanismes sont liés par certains aspects.
- Les mécanismes de biodégradation des organo-chlorés sont assez complexes : il peut s'agir d'oxydation (le solvant chloré joue le rôle de donneur d'électrons) ou de réduction (le solvant chloré joue le rôle d'accepteur d'électrons), le métabolisme bactérien peut être direct (mécanisme sans doute plus rapide) ou cométabolique.
- Les réactions d'oxydation (destruction directe du chloré sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et d'ions chlorures) se déroulent essentiellement en zone aérobie (présence d'oxygène dissous) pour les composés les moins substitués (exemple : DCE, VC).
- La déchloration réductrice, active en milieu réducteur, est un mécanisme séquentiel transformant successivement les chlorés les plus substitués en métabolites moins substitués (exemple : chaîne de dégradation PCE $\rightarrow$ TCE $\rightarrow$ DCE $\rightarrow$ VC $\rightarrow$ éthylène ($\rightarrow$ éthane)) pour finalement aboutir à l'éthylène voire à l'éthane, même si l'on observe souvent en nappe une diminution voire un arrêt des réactions au niveau du DCE et du VC.
- Les accepteurs d'électrons inorganiques (dans l'ordre décroissant de l'énergie qu'ils peuvent fournir à la bactérie : oxygène, nitrates, fer et manganèse, sulfates, dioxyde de carbone) jouent un double rôle, à la fois positif (ils créent, par leur consommation et donc leur disparition successive, des conditions réductrices favorables à la déchloration réductrice) et négatif (ils sont en compétition avec les accepteurs organiques que sont les composés organo-chlorés substitués pour capter les électrons, leur présence induit donc une diminution de la cinétique de biodégradation des OHV).
- La biodégradabilité des OHV dépend des conditions environnementales, des accepteurs et donneurs d'électrons disponibles.
- La biodégradation de la phase organique d'OHV (phase huile en zone source) n'a pas encore été démontrée de manière expérimentale.

Le troisième chapitre (1.3) avait pour objectif de réaliser une analyse critique des codes numériques disponibles permettant de modéliser la biodégradation des organo-chlorés, à partir de l'élaboration des fonctionnalités requises pour la modélisation de la biodégradation des OHV. Il s'est avéré qu'aucun des codes disponibles ne proposait l'ensemble des fonctionnalités requises, et donc n'était à même de considérer tous les mécanismes caractéristiques de cette dégradation biologique.

Il y a donc un besoin et un intérêt évidents de développer un code numérique, du moins un modèle conceptuel et mathématique, dédiée à la modélisation de la biodégradation des composés organo-chlorés. Ces étapes sont présentées dans le chapitre 2.

CHAPITRE 2

Elaboration d'un modèle conceptuel et mathématique de biodégradation des chloroéthènes

2 - ELABORATION D'UN MODELE CONCEPTUEL ET MATHEMATIQUE DE BIODEGRADATION DES CHLOROETHENES

L'objectif de ce second chapitre est de présenter et justifier les hypothèses et l'élaboration d'un modèle conceptuel (choix des constituants et des mécanismes) puis d'un modèle mathématique (représentation mathématique des phénomènes pris en compte) de biodégradation des composés organo-chlorés, limités à la famille des chloroéthènes ; il comporte les étapes suivantes :

- Modèle conceptuel de biodégradation (hypothèses, postulats, mécanismes pris en compte),
- Modèle mathématique de biodégradation (description du transport réactif en milieu poreux, lois cinétiques de biodégradation, équations et paramètres du modèle de biodégradation).

2.1 MODELE CONCEPTUEL DE BIODEGRADATION

2.1.1 Introduction : la démarche du modélisateur

Nous présentons dans les parties suivantes les différentes étapes d'élaboration, de vérification et de validation d'un modèle numérique dédié à la modélisation de la biodégradation des composés organo-chlorés. Au préalable, il nous semble utile de préciser les différents termes relatifs à la modélisation mathématique que nous utiliserons pour caractériser les différentes étapes de la mise en œuvre de notre modèle. Nous adoptons pour cela les définitions proposées par le département de l'énergie des Etats-Unis (Eisenberg et al., 1987) traduites par Côme (1996).

- Etape 1 : Elaboration du modèle conceptuel

Deux définitions sont associées à cette étape.
Modèle : description d'un système, d'un sous-système ou d'un processus incarnant des principes scientifiques établis et des lois. Un modèle est une abstraction représentant certaines des caractéristiques principales de l'objet modélisé. Si le modèle a une expression mathématique, il s'agit d'un **modèle mathématique**. Si de plus les expressions du modèle mathématique sont résolues à l'aide d'instructions informatiques (ordinateur), le modèle est appelé **modèle numérique**, **code de calcul** ou encore **code numérique**.
Modèle conceptuel : description d'un système, d'un sous-système ou d'un processus incluant ou non des expressions mathématiques (Côme, 1996).

Dans notre cas, le modèle conceptuel englobe les constituants, les mécanismes et les interconnexions entre ces éléments vis à vis du phénomène de biodégradation.

- Etape 2 : Elaboration du modèle mathématique

Pour notre étude, le modèle mathématique correspond à la représentation mathématique des mécanismes de biodégradation sous forme d'équations exprimant des lois cinétiques.

- Etape 3 : Elaboration du modèle numérique

Dans notre cas, cette étape se résume au traitement numérique de la partie « biodégradation » de l'équation globale régissant le comportement de composés dissous dans une phase aqueuse (appelée équation de conservation de la masse, présentée dans le chapitre 2.2.1.1). En effet, les autres mécanismes de l'atténuation naturelle de composés dissous (convection, sorption, volatilisation, dispersion… voir chapitre 1.2.1.3) étant bien connus et leur représentation mathématique bien maîtrisée, nous n'avons pas jugé utile de reconstruire depuis la base un code numérique permettant de simuler ces mécanismes. Au contraire, nous nous sommes appuyés sur un code numérique existant mis à notre disposition, le code DULAMO développé par Schäfer et Kobus (1990) qui sera présenté dans le chapitre 3.1.1. Succinctement, il s'agit d'un code monophasique et monodimensionnel permettant de simuler le transport réactif de composés dissous soumis aux mécanismes de convection, dispersion et échange entre deux couches aquifères possédant des vitesses de propagation différentes. Notre apport a été d'inclure dans ce code un module de biodégradation des organo-chlorés en utilisant le traitement numérique des équations déjà codé.

- Etape 4 : Test du code numérique

Dans cette étape, nous nous sommes limités à la vérification de la robustesse du modèle, de la précision et de la stabilité de la solution numérique par l'analyse de la justesse des bilans de masse et de différentes études de sensibilité sur des exemples simples d'application du code de calcul.

- Etape 5 : Paramétrisation du modèle

Cette étape, extrêmement importante, a pour objectif de fournir les différents paramètres et données nécessaires à l'application du code numérique sur des exemples concrets. Nous avons développé en particulier des méthodes d'estimation de paramètres à partir de données de site réel.

- Etape 6 : Vérification du modèle numérique

Vérification : ce concept est défini en référence aux termes de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique. Un code numérique est « vérifié » quand il est confirmé que le modèle conceptuel du système réel est représenté de manière adéquate par la solution mathématique. La vérification peut être menée par comparaison avec des solutions analytiques ou avec des codes de calcul équivalents. Le *benchmarking* représente une vérification par comparaison de différents codes numériques ayant le même modèle sur des problèmes réalistes et complexes (Côme, 1996).
Dans notre étude, cette étape finale est caractérisée par l'interprétation des résultats d'expériences de biodégradation en laboratoire issues de la littérature, la confrontation de plusieurs modèles numériques sur des cas d'application plus complets, et enfin l'interprétation des données issues d'un site réel pollué et la mise en œuvre d'une comparaison avec d'autres codes numériques proposant des représentations différentes de la réalité des phénomènes.

Comme le définit le département de l'énergie américain (Eisenberg et al., 1987), l'étape finale de la démarche du modélisateur est l'étape de **validation**. Le concept de validation est également défini en référence aux termes de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique : un modèle conceptuel et un code numérique associé sont « validés » quand il est confirmé que le modèle conceptuel et le code numérique fournissent une bonne représentation des processus en cours dans le système réel. La validation est menée par comparaison des résultats numériques avec les observations de terrain et les mesures expérimentales. La validation requiert donc au minimum deux jeux de données indépendantes d'entrée au modèle numérique, le premier étant utilisé pour la calibration, les autres pour la validation au sens strict. Un modèle validé est capable de donner des prévisions acceptables (Côme, 1996).

En pratique, la validation d'un code numérique nécessite de nombreux tests, sur de nombreuses applications possibles du modèle, et dans de nombreuses conditions de terrain différentes. Dans ces travaux de recherche, la confrontation du code développé avec des données de terrain n'a pu être réalisée que sur un site réel et dans des conditions bien particulières. Au sens strict du terme, nous ne pouvons pas dire que notre modèle a été validé. Par contre, il est bien évidemment envisagé, dans une évolution future du modèle, de mener à bien les différents tests de validation nécessaires dans les différentes conditions d'application nécessaires.

2.1.2 Choix des constituants

2.1.2.1 Organo-halogénés volatils

Parmi les quatre grands groupes d'organo-halogénés volatils (les organo-chlorés, organo-bromés, organo-iodés et organo-fluorés), Quintard et al. (2004) précisent que les composés organo-chlorés sont prédominants dans l'industrie. Ils sont souvent utilisés comme solvants industriels, sous la forme de composés aliphatiques à faible nombre de carbone (1 ou 2). Nous avons vu dans le chapitre 1.1.1.3 que les composés chlorés pouvaient se classer en deux grandes catégories selon leur degré d'utilisation. Les composés jouant strictement le rôle de solvants, utilisés par suite à grande échelle dans l'industrie mais également par le grand public, sont essentiellement les chloroéthylènes PCE, TCE et DCE (voir en particulier le Tableau 1-5), le chloroéthane 111-TCA et le chlorométhane DCM.

En ce qui concerne l'impact des OHV sur la santé humaine (voir Tableau 1-7 dans le chapitre 1.1.3), il ressort que les composés les plus dangereux pour l'homme en terme de cancérogénécité sont nettement les chloroéthylènes, avec sur 5 composés 1 composé classé cancérigène (VC) et 2 composés classés cancérigènes probables (PCE et TCE). A l'inverse, la famille des chlorométhanes

comporte « seulement » des composés classés cancérigènes possibles (CT, CF et DCM), tandis que la famille des chloroéthanes est moins préoccupante (1 seul composé, le 1,2-DCA, classé cancérigène possible).
Dans la suite logique de ce que nous avons énoncé concernant l'utilisation industrielle des OHV, Lerner et al. (1991) indiquent (voir Tableau 1-10) que les composés chlorés les plus couramment rencontrés dans les eaux souterraines sont également les chloroéthylènes (TCE et PCE classés respectivement premier et deuxième, DCE et VC classés respectivement quatrième et septième).

Toutes ces différentes raisons justifient notre choix de nous intéresser à la famille des **chloroéthylènes** ou **chloroéthènes** en priorité. Néanmoins, il est important de noter que, moyennant des modifications mineures, le modèle conceptuel développé pour la famille des chloroéthylènes peut s'appliquer également à la famille des chloroéthanes et des chlorométhanes, ces composés ayant globalement le même type de comportement dans les milieux souterrains (voir par exemple la figure 1-6).
Nous prendrons donc en compte 5 constituants :

- le tétrachloroéthylène (PCE),
- le trichloroéthylène (TCE),
- le cis 1,2-dichloroéthylène, nommé par simplification DCE dans la suite ; nous suivons en cela de nombreux auteurs (Vogel et al., 1987 ; Ninomya et al., 1994 ; Bradley, 2000 ; Bouwer, 1994) qui précisent que le cis 1,2-DCE est la forme prédominante parmi les 3 isomères du dichloroéthylène,
- le chlorure de vinyle (VC),
- l'éthylène (ETH), qui n'est pas à proprement parler un composé chloré, mais qui est le produit de déchloration réductrice du chlorure de vinyle, et qui peut lui aussi subir un mécanisme réducteur (qui n'est dans ce cas plus appelé déchloration, vu que l'éthylène ne comporte pas d'atomes de chlore) dans des conditions analogues aux conditions de dégradation du chlorure de vinyle.

2.1.2.2 Accepteurs d'électrons inorganiques

Nous avons précisé dans le chapitre 1.2.2.4 que les accepteurs d'électrons inorganiques jouent un rôle important dans les mécanismes de déchloration réductrice des organo-chlorés, que ce soit un rôle positif (création de conditions réductrices favorables) ou négatif (compétition avec les solvants chlorés dans la capture des électrons). Comme le rappellent Quintard et al. (2004), les accepteurs d'électrons inorganiques impliqués successivement dans les mécanismes d'atténuation naturelle sont dans l'ordre énergétique décroissant l'oxygène dissous (O_2), les nitrates (NO_3^-), le manganèse IV, le fer III (fer ferrique), les sulfates (SO_4^{2-}) et enfin, par simplification, le dioxyde de carbone (CO_2) en conditions méthanogènes.

Cependant, Bitton et Gerba (1984) indiquent que l'importance des réactions microbiennes impliquant l'oxydation du fer et du manganèse n'est pas connue. Quintard et al. (2004) précisent que le fer et le manganèse ne sont probablement pas des accepteurs d'électrons majeurs car d'une part, ils sont peu abondants, d'autre part, ils sont très peu solubles. Par ailleurs, les données sur la réduction biologique du manganèse sont certainement insuffisantes. Le Tableau 2-15 regroupe les concentrations maximales admissibles des différents ions considérés dans les eaux de boisson, issues du décret n°89-3 du 3 janvier 1989.

Tableau 2-15 : Concentrations maximales admissibles dans les eaux de boisson des principaux ions

Composé ionique	Concentration maximale admissible (mg/L)
Nitrates	50
Sulfates	250
Fer	0,2
Manganèse	0,05

Ces valeurs représentent uniquement les concentrations maximales que les composés ioniques peuvent avoir dans une eau destinée à la consommation humaine, elles ne représentent pas stricto

sensu les concentrations naturelles de ces composés dans les eaux souterraines. Néanmoins, il n'est pas erroné de considérer que l'importance relative de ces composés est respectée dans les environnements naturels. Ainsi, les concentrations en nitrates et en sulfates sont globalement entre 250 et 5000 fois plus élevées que celles du fer et du manganèse. Ceci peut s'expliquer par le fait que, sous des conditions de pH « naturelles » telles que l'on peut les observer en nappe (pH compris entre 6 et 8), le fer et le manganèse se trouvent surtout sous la forme d'oxydes et d'hydroxydes, respectivement $Fe(OH)_3$ et MnO_2, ces formes peu solubles étant difficilement biodisponibles pour les bactéries. D'autre part, Lovley et al. (1994), en analysant les différentes populations bactériennes sur des sites réels pollués, ont montré que les populations bactériennes utilisant le fer et le manganèse comme accepteurs d'électrons sont présentes en quantités peu importantes. Effler (1996) donne l'exemple (Figure 2-13) de la contribution des différents accepteurs d'électrons à la dégradation de matière organique dans les eaux profondes d'un lac urbain pollué, le lac Onondaga à New York. Dans cet environnement, le mécanisme de réduction du manganèse est insignifiant et le mécanisme de réduction du fer ne contribue à la dégradation de matière organique qu'à hauteur de 1 %.

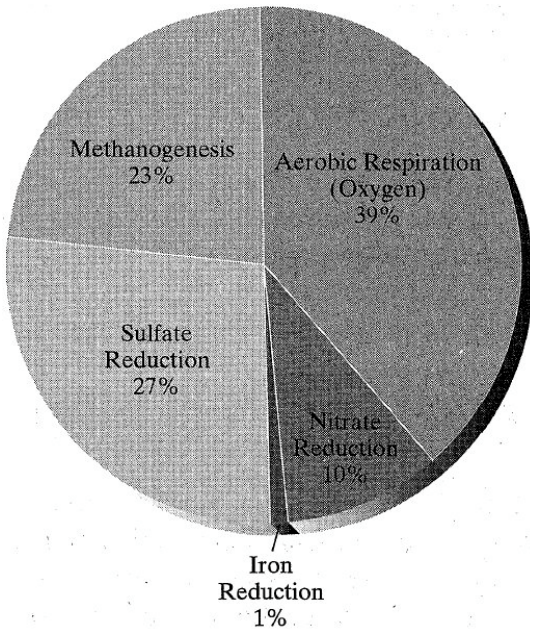


Figure 2-13 : Mécanismes de dégradation de matière organique dans le lac Onondaga, New-York

Source : Effler (1996)

Nous ne prendrons donc pas en compte les mécanismes relatifs au fer et au manganèse, les accepteurs d'électrons inorganiques inclus dans le modèle sont en conséquence au nombre de 4 :

- l'oxygène dissous (O_2),
- les ions nitrates (NO_3^-),
- les ions sulfates (SO_4^{2-}),
- le dioxyde de carbone (CO_2) dissous.

Lors des mécanismes de biodégradation, les accepteurs d'électrons subissent une réaction de réduction. Il s'agit, d'un point de vue chimique, d'une demi-réaction électronique impliquant un couple espèce oxydée / espèce réduite. Prenons l'exemple de la réaction de réduction des ions sulfates. En fonction du pH, deux couples électroniques sont impliqués : pour des pH légèrement acides (pH ~ 6), le couple impliqué est SO_4^{2-} / H_2S tandis que pour des pH légèrement basiques (pH ~ 8) il s'agit du couple SO_4^{2-} / HS^-. Ces demi-réactions peuvent se formaliser par les demi-équations électroniques suivantes :

$$pH = 6 : SO_4^{2-} + 10\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow H_2S + 4\ H_2O \quad (2\text{-}3a)$$

$$pH = 8 : SO_4^{2-} + 9\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow HS^- + 4\ H_2O \quad (2\text{-}3b)$$

Il en va de même pour les trois autres accepteurs d'électrons inorganiques modélisés, qui pour certains (les nitrates) ont également plusieurs couples électroniques impliqués en fonction du pH. Il est donc délicat de modéliser les espèces réduites des accepteurs, étant donné que la vocation du modèle développé n'est pas d'intégrer un module géochimique prenant en compte des paramètres comme le pH ou le potentiel redox permettant de déterminer les couples électroniques. Par conséquent, nous ne prendrons pas en compte les espèces réduites des accepteurs d'électrons modélisés, à l'exception du CO_2 pour lequel nous prendrons en compte son espèce réduite, le méthane CH_4, du fait de son intérêt particulier pour la détermination des zones méthanogènes et de son intérêt du point de vue de la modélisation numérique, pour l'établissement du bilan de masse sur l'élément carbone (voir chapitre 3.1.4).

2.1.2.3 Donneurs d'électrons

Les donneurs d'électrons participant aux mécanismes de biodégradation sont essentiellement des composés à chaîne carbonée courte, comme les BTEX, le méthane, le méthanol, le lactate, l'acétate, le phénol… ou des composés à chaîne plus grande, comme les acides gras volatils par exemple, pouvant fermenter pour donner des composés à chaîne plus petite, ou encore la matière organique naturelle. Pankow et Cherry (1996) indiquent que si la composition chimique spécifique de la matière organique naturelle est largement inconnue, il est cependant possible de l'assimiler à de l'humus.

Quoi qu'il en soit, dans le domaine de l'ingénierie des sites et sols pollués, l'identification spécifique des composés organiques pouvant jouer le rôle de donneurs d'électrons n'est pas envisageable et n'est pas effectuée en routine. Par contre, les composés carbonés sont regroupés analytiquement au sein de deux paramètres globalisateurs, le COD (Carbone Organique Dissous) et le COT (Carbone Organique Total), le COT globalisant le carbone organique dissous et le carbone organique sorbé sur la matrice solide.
L'originalité de notre approche est donc de considérer comme unique donneur organique d'électrons le paramètre analytique COD. Par contre, les organo-chlorés, l'éthane et le méthane sont également intégrés dans ce paramètre. Etant donné que nous les traitons à part, le donneur d'électrons pris en compte dans le modèle est donc le paramètre COD moins la somme des concentrations en chloroéthylènes, éthane et méthane. En pratique, comme nous le verrons dans le chapitre 3.2 sur la paramétrisation du modèle, ce n'est pas tout à fait le COD que nous devons prendre en compte, car le COD représente la concentration globale de l'élément carbone dans l'eau, et non pas la concentration globale des espèces carbonées (qui sont constituées, en tant que substances organiques, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène pour la plupart). Nous verrons dans le chapitre 3.2 comment passer de la concentration en carbone organique (définition du COD) à la concentration en espèces organiques carbonées (paramètre utilisé dans le modèle développé).

Néanmoins, pour simplifier les écritures, nous allons considérer que le donneur d'électrons pris en compte dans le modèle est le paramètre :

- COD moins la somme des concentrations en chloroéthylènes, éthane et méthane, que nous simplifierons sauf indication contraire simplement en COD.

<u>L'hydrogène</u>

D'un point de vue scientifique, il est attrayant de prendre en compte l'hydrogène dissous dans un modèle de biodégradation. En effet, plusieurs bactéries ont été identifiées comme capables d'utiliser l'hydrogène comme donneur d'électrons, et parfois même en tant que seul donneur d'électrons possible (Holliger et Schumacher, 1994 ; Maymo-Gatell et al., 1995). In situ, H_2 a pour origine les processus fermentatifs de la matière organique quand ceux-ci aboutissent par exemple à la production d'acétate ou de propionate (Quintard et al., 2004). L'hydrogène peut ensuite être utilisé par les bactéries méthanogènes, sulfato-réductrices et réductrices de fer (Quintard et al., 2004).

De plus, Lovley et al. (1994) ainsi que Chapelle et al. (1996) ont examiné la concentration en H_2 dissous en vue de la caractérisation du potentiel redox des zones contaminées. Ils ont ainsi montré que la concentration en hydrogène dissous serait caractéristique d'une population bactérienne dominante (voir Tableau 2-16).

Tableau 2-16 : Concentrations en H_2 caractéristiques d'un processus métabolique dominant

Processus métabolique dominant	Concentration en H_2 dissous (ng/L)
Méthanogénèse	10-40
Réduction des sulfates	2-8
Réduction du fer (III)	0,4-1,6
Dénitrification	< 0,2
Déchloration réductrice	> 1

Source : Adapté de Chapelle et al. (1996)

Cependant, la prise en compte de l'hydrogène dissous dans un modèle pose de nombreuses difficultés :

- liées à la mesure de l'hydrogène sur le terrain

Les concentrations moyennes en hydrogène sont de l'ordre du nanogramme par litre, nécessitant des détecteurs spéciaux pour l'analyse. De plus, ce composé est très volatil, et les méthodes de prélèvement habituelles ne permettent pas de l'échantillonner de manière satisfaisante.

- liées à l'échelle des concentrations caractéristiques (Tableau 2-16)

L'échelle des concentrations en hydrogène caractéristique d'un processus métabolique dominant n'est pas continue, ce qui constitue un problème du point de vue du traitement numérique de ces informations.

- liées au schéma mécanistique de l'hydrogène dans un modèle de biodégradation

Un constituant pris en compte dans un code numérique est défini par une équation de transport et de réaction. Or, comme il a déjà été précisé, même si H_2 peut être utilisé comme donneur d'électrons par certaines populations bactériennes, il n'a pas encore été démontré qu'il pouvait être utilisé en tant que tel par l'intégralité des populations bactériennes. L'équation définissant son rôle de donneur d'électrons n'est donc sans doute pas systématique.

C'est pourquoi nous ne prendrons pas en compte l'hydrogène dans le modèle, ce qui est d'ailleurs le cas pour quasiment l'ensemble des modèles numériques décrits dans le chapitre 1.3.

2.1.2.4 Produits de dégradation

Les réactions de dégradation des organo-chlorés, oxydation et déchloration réductrice, libèrent à chaque étape du chlore inorganique sous forme d'ions chlorures Cl^-. La mesure de ce paramètre sur le terrain, et sa prise en compte dans un modèle, est donc incontournable, car :

- en théorie, sur un site contaminé, des concentrations fortes en chlorures par rapport au bruit de fond (défini dans ce cas par la concentration en chlorures à l'amont de la zone de pollution, dans l'aquifère non pollué) indiquent l'occurrence de métabolismes dégradatifs de composés organo-chlorés,
- la prise en compte des chlorures dans un modèle permet entre autres de vérifier la robustesse de la solution par analyse de la justesse du bilan de masse sur l'élément chlore.

Dans la chaîne de dégradation des chloroéthylènes (en conditions réductrices), le produit final (non toxique, non dangereux) de dégradation peut être considéré comme étant l'éthane. En effet, comme nous l'avons déjà précisé, l'éthylène peut se dégrader en conditions réductrices pour donner de l'éthane. Cependant, étant donné que l'éthane est également le produit final « naturel » du mécanisme de déchloration de la famille des chloroéthanes, sa mesure sur le terrain n'apporte pas d'informations supplémentaires sur l'atténuation naturelle de la famille des chloroéthylènes. Par contre, le suivi dans un modèle de la concentration en éthane permet d'avoir une indication sur l'avancée du mécanisme de dégradation des chloroéthylènes, et permet également de vérifier la précision de la solution numérique par analyse de la justesse du bilan de masse sur l'élément carbone.

Nous prendrons donc en compte 3 produits de dégradation :

- les ions chlorures Cl^-,
- l'éthane,
- le méthane (voir chapitre 2.1.2.2).

2.1.2.5 Récapitulatif

Le Tableau 2-17 regroupe l'ensemble des constituants pris en compte dans le modèle.

Tableau 2-17 : Constituants pris en compte dans le modèle

Type de constituant	Nom du constituant
OHV (à la fois donneur et accepteur d'électrons)	**PCE** (tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène)
	TCE (trichloroéthylène)
	Cis 1,2-DCE, simplifié en **DCE** (dichloroéthylène)
	VC (chlorure de vinyle)
	ETH (éthylène, composé non chloré issu de la réduction du chlorure de vinyle)
Accepteurs d'électrons inorganiques	**O_2** (oxygène dissous),
	NO_3^- (ions nitrates), simplifiés en **NO_3**
	SO_4^{2-} (ions sulfates), simplifiés en **SO_4**
	CO_2 (dioxyde de carbone dissous)
Donneur d'électrons principal	**COD** (carbone organique dissous) **– somme des concentrations en chloroéthènes, éthane et méthane**, simplifié en **COD**
Produits de dégradation	**Cl^-** (ions chlorures), simplifiés en **Cl**
	Ethane
	Méthane
Constituants supplémentaires associés aux mécanismes d'oxydation	**TCEox**
	DCEox
	VCox
	ETHox

Nous prenons donc en compte 13 constituants « réels », qui correspondent à des composés présents dans une nappe souterraine pollué par des chloroéthènes, et qui subissent dans le modèle l'intégralité des mécanismes de transport et d'atténuation (convection / dispersion / biodégradation à l'exception de la sorption non modélisée). A ces composés s'ajoutent 4 constituants supplémentaires liés aux mécanismes d'oxydation (TCEox, DCEox, VCox et ETHox). Ces constituants ne sont pas transportés (i.e. ils ne subissent pas les mécanismes de convection et de dispersion).
Leur utilité est de comptabiliser la part d'oxydation pour les composés qui peuvent subir à la fois les mécanismes d'oxydation et de réduction, à savoir le TCE, le DCE, le VC et l'ETH. En effet, tant en terme de métabolites que de produits finaux de dégradation, les mécanismes d'oxydation et de réduction ne sont pas équivalents. Prenons l'exemple de la dégradation d'1 mole de TCE :

- la réaction d'oxydation aboutit à la formation de 3 moles d'ions chlorures et d'1 mole de CO_2,
- la réaction de déchloration réductrice aboutit à la formation d'1 mole de DCE et d'1 mole d'ions chlorures.

La quantité d'ions chlorures produite est donc différente selon le mécanisme de dégradation. Il est donc utile et nécessaire de pouvoir quantifier les concentrations oxydées et réduites. Nous verrons dans le chapitre 2.2.2 la manière dont ces constituants « oxydés » sont traités mathématiquement et numériquement.

2.1.3 Réflexions sur la prise en compte explicite de la biomasse

La prise en compte explicite de l'évolution de la biomasse dans un modèle numérique est une perspective extrêmement intéressante, car elle permet de modéliser de nombreux processus intervenant naturellement sous certaines conditions et influençant les mécanismes de biodégradation et d'atténuation au sens large :

- Les différentes populations bactériennes influent sur les cinétiques de dégradation mais également sur le déroulement des réactions de dégradation (par exemple, des populations bactériennes ont été identifiées qui permettent la dégradation du PCE jusqu'à l'éthylène par exemple, d'autres populations ne peuvent pas poursuivre la dégradation au delà du DCE par exemple).
- Dans une même zone d'oxydo-réduction en conditions réelles, les vitesses de dégradation des composés organiques sont proportionnelles à la concentration en biomasse, donc la

prise en compte de la biomasse permet de modéliser des cinétiques différentes en différents endroits du modèle.

- La prise en compte explicite des modèles de biofilms ou microcolonies permet de modéliser les phénomènes de diffusion à travers le biofilm ou la microcolonie : les accepteurs et donneurs d'électrons subissent une résistance à la diffusion, ce qui implique que la concentration adsorbée sur la biomasse, celle qui est utilisée dans un modèle pour calculer les cinétiques de dégradation, est nécessairement inférieure à la concentration à la périphérie de la biomasse avant diffusion à travers le biofilm ou la microcolonie. Un modèle ne prenant pas en compte ce phénomène induit donc une erreur sur la concentration « utile » en donneurs et accepteurs d'électrons vue par la biomasse.
- Dans certaines conditions, quand la quantité de biomasse est extrêmement importante, peut advenir le phénomène de « pore clogging », i.e. de bouchage des pores du milieux poreux par les bactéries. Ce phénomène, sans doute peu courant, aboutit à une limitation de la porosité du milieu et surtout du coefficient de perméabilité, donc à une limitation de la vitesse d'écoulement de la nappe.

Cependant, la prise en compte explicite de la biomasse dans un modèle se heurte à des obstacles qui remettent profondément en cause son intérêt (Moreau, 2000) :

- La modélisation du développement de la biomasse (modèle biofilm ou modèle microcolonies) ne fait pas l'objet de consensus, et est donc source d'incertitudes sur la représentativité du modèle.
- La détermination des concentrations initiales en biomasse active pour dégrader les composés organo-chlorés est assez délicate, tout particulièrement lorsqu'il s'agit d'une flore anaérobie, et ne fait pas partie des analyses effectuées en routine dans le domaine de l'ingénierie des sites et sols pollués.
- En plus de la détermination des concentrations initiales des différentes populations bactériennes, les modèles de biofilms et de microcolonies nécessitent la connaissance de paramètres structurels, comme la surface d'une microcolonie ou l'épaisseur du biofilm ; ces paramètres ne font absolument pas partie des analyses en routine effectuées sur un site pollué.
- Le principal problème est lié à la multiplicité des populations bactériennes impliquées dans la dégradation des OHV. Sur l'ensemble d'un panache de pollution, plusieurs populations distinctes participent généralement à la dégradation, en fonction des conditions environnementales et des contaminants présents. Nous pouvons notamment supposer que la flore catalysant la dégradation par oxydation est distincte de la flore catalysant la dégradation par réduction. Tenir compte de la croissance d'une seule souche bactérienne, qui serait responsable à elle seule de l'ensemble des processus de dégradation n'a donc pas de sens. Prendre en compte plusieurs populations bactériennes est très délicat, car il est nécessaire de connaître, pour chaque souche, quels produits vont être dégradés, par quels mécanismes, et quelles sont les concentrations initiales de ces souches ; cela paraît peu réaliste dans l'état actuel des moyens d'investigations in situ de la flore microbienne. On sait en laboratoire isoler des souches pures et déterminer l'étendue de leur potentiel de dégradation. Sur le terrain, il ne s'agit plus de souches pures, mais de populations bactériennes mélangées, croissant sur des substrats différents.

A la vue de ces obstacles, nous ne prendrons donc pas en compte explicitement la biomasse dans le modèle numérique. Cela revient à considérer que la biomasse est constante sur la totalité d'une zone redox donnée. Ce postulat, qui est utilisé dans de nombreux modèles, n'est pas forcément en contradiction avec ce qui se passe dans les milieux souterrains. Borden et al. (1986) par exemple observent que la croissance microbienne atteint un équilibre en général rapidement par rapport à la vitesse d'écoulement des nappes souterraines, la population microbienne peut donc être assumée constante.

2.1.4 Choix des mécanismes

2.1.4.1 Activité des populations bactériennes sur un site pollué

Dans un aquifère essentiellement sableux (Vogel, comm. perso.), en l'absence de pollution organique, toutes les différentes populations bactériennes sont présentes à l'état de latence. Lors de l'apport de matière organique assimilable, les bactéries qui utilisent l'accepteur d'électrons le plus énergétique (en l'occurrence O_2) croissent beaucoup plus vite que les autres populations bactériennes, qui peuvent dès lors être considérées comme négligeables. Cette simplification de la réalité, propice à son utilisation dans un code numérique, mais néanmoins cohérente avec les observations de terrain, aboutit à la sélection de quatre populations bactériennes intervenant dans les mécanismes de biodégradation des composés organo-chlorés :

- une population qui utilise O_2 (population aérobie), mais qui peut, dans des milieux appauvris en oxygène, utiliser également les ions nitrates moyennant de mineurs changements métaboliques (Devol, 1978),
- une population (il n'est pas nécessaire dans le formalisme développé de déterminer si cette population est identique à la population précédente ayant adapté son métabolisme pour pouvoir utiliser des ions nitrates) qui utilise les ions nitrates en l'absence d'oxygène,
- une population qui utilise les ions sulfates, mais qui ne peut produire les enzymes lui permettant de survivre en présence d'oxygène,
- une population qui utilise le dioxyde de carbone, mais qui meurt en présence d'oxygène.

Il n'est donc pas incohérent, au vu de ces observations mécanistiques de l'activité des différentes populations microbiennes dans un environnement pollué par de la matière organique, de postuler qu'une seule population bactérienne est active à un endroit donné du modèle.

L'approche originale de notre travail consiste à faire reposer le schéma conceptuel de biodégradation sur l'existence de « switchs », c'est-à-dire de paramètres qui permettent de choisir entre plusieurs mécanismes possibles. Nous employons ces « switchs » à deux niveaux :

- Switch sur les mécanismes de dégradation en fonction du composé chloré

L'ensemble des mécanismes de biodégradation ne s'applique pas à tous les représentants de la famille des chloroéthylènes. Notre approche est basée sur une sélection de mécanismes pour chaque composé modélisé en se basant sur la connaissance scientifique à jour de la biodégradabilité des solvants chlorés. Nous présenterons les détails de cette sélection dans le chapitre 2.1.4.3.

- Switch sur les mécanismes de dégradation en fonction des conditions environnementales

En se basant sur ce qui a été énoncé précédemment, le schéma mécanistique développé repose sur le principe de la prédominance, à chaque endroit donné d'un aquifère, d'une seule population bactérienne, celle qui consomme l'accepteur d'électrons le plus énergétique. L'approche développée est en ce sens originale par rapport à celles utilisées dans la plupart des codes numériques de transport existant, qui, quand ils autorisent la prise en compte de plusieurs accepteurs d'électrons, somment l'influence de tous les accepteurs possibles sans distinguer ceux qui influencent réellement les réactions de biodégradation. Cette approche est présentée dans le chapitre 2.1.4.2.

2.1.4.2 Mécanismes de dégradation en fonction des conditions environnementales

Nous avons regroupé dans le Tableau 2-18 les voies de dégradation retenues en fonction des conditions environnementales, c'est-à-dire ici en fonction des concentrations en accepteurs d'électrons inorganiques.

Tableau 2-18 : Mécanismes de dégradation retenus en fonction des concentrations en accepteurs d'électrons

Conditions environnementales	Mécanismes considérés
Si O_2 > 0,1 mg/L	Oxydation sous conditions aérobies
Si 0 < O_2 < 0,1 mg/L et NO_3^- > 1 mg/L	Oxydation sous conditions aérobies et réduction sous conditions dénitrifiantes (compétition entre l'OHV et les nitrates pour capter les électrons)
Si O_2 = 0 et NO_3^- > 1 mg/L	Réduction sous conditions dénitrifiantes (compétition entre l'OHV et les nitrates pour capter les électrons)
Si O_2 = 0 et NO_3^- < 1 mg/L et SO_4^{2-} > 1 mg/L	Réduction sous conditions sulfato-réductrices (compétition entre l'OHV et les sulfates pour capter les électrons)
Si O_2 = 0 et NO_3^- < 1 mg/L et SO_4^{2-} < 1 mg/L	Réduction sous conditions méthanogènes (compétition entre l'OHV et le dioxyde de carbone pour capter les électrons)

Notre approche consiste à définir des concentrations seuils en accepteurs d'électrons au-dessus desquelles la voie métabolique consommant l'accepteur considéré est la seule active, sauf pour des environnements appauvris en oxygène où nous prenons en compte la concomitance des réactions d'oxydation aérobie et de réduction sous conditions dénitrifiantes. En accord avec ce qui a déjà été énoncé concernant l'aptitude des populations bactériennes anaérobies à survivre en présence d'oxygène, nous considérons que les mécanismes sulfato-réducteurs et méthanogènes ne deviennent actifs que quand la concentration en oxygène est égale à 0 (et également uniquement quand la concentration de l'accepteur d'électrons précédent est inférieure à une valeur seuil, prise égale à 1 mg/L pour les nitrates et les sulfates). Cette approche concernant la concentration en oxygène, qui doit être rigoureusement nulle pour activer les mécanismes réducteurs, peut paraître trop stricte et éloignée de la réalité du terrain. Mais il n'en est rien. D'une part, sans parler des analyses plus poussées au laboratoire, les appareils habituels de mesure de l'oxygène dissous sur le terrain (sonde à oxygène ou oxymètre) ont une précision de 0,01 mg/L, donc sont capables de mesurer des concentrations nulles en oxygène. D'autre part, dans le panache proche de la zone source de sites réels pollués par des solvants chlorés, des concentrations rigoureusement nulles en oxygène dissous ont pu être mesurées (Quintard et al., 2004).

Cette approche est cohérente avec des approches utilisées par d'autres auteurs. Par exemple, Wang et Van Cappellen (1996) utilisent des concentrations limites en accepteurs d'électrons tels que, quand la concentration d'un accepteur d'électrons est supérieure à sa valeur limite, le mécanisme prioritaire est la voie métabolique associée à cet accepteur. En outre, les voies métaboliques moins énergétiques sont inhibées. Quand la concentration d'un accepteur d'électrons devient inférieure à sa valeur limite, les bactéries commencent à utiliser une voie métabolique moins énergétique (Wang et Van Cappellen, 1996), c'est-à-dire qu'une population bactérienne utilisant un accepteur moins énergétique devient prédominante. Van Cappellen et al. (1993) et Van Cappellen et Wang (1995) ont compilé des valeurs de concentrations limites applicables à des sédiments aquatiques (environnement marin et environnement d'eau douce) naturels. Par ailleurs, Baedecker et Back (1979) ont énoncé que les séquences microbiennes des réactions d'oxydo-réduction en aval d'une décharge (donc dans un milieu poreux continental) sont analogues à celles observées dans des sédiments marins. Il est donc possible de s'inspirer des valeurs limites regroupées dans le Tableau 2-19 dans le cas de sédiments aquatiques pour définir des valeurs seuils applicables dans notre problématique de milieu poreux continental contaminé par une pollution organique.

Tableau 2-19 : Concentrations limites en accepteurs d'électrons observées pour différentes voies métaboliques dans des sédiments aquatiques

Voie métabolique	Réactif limitant	Concentration limite (mg/L)
Respiration aérobie	O_2 dissous	0,03 – 0,32
Dénitrification	NO_3 dissous	0,12 – 4,96
Réduction des sulfates	SO_4 dissous	5,76 – 153,6

Source : Adapté de Van Cappellen et al. (1993) et de Van Cappellen et Wang (1995)

A part les deux études de Van Cappellen et al. (1993) et de Van Cappellen et Wang (1995), peu de travaux ont été réalisés concernant les valeurs seuils applicables aux mécanismes de dénitrification et de réduction des sulfates. Par contre, nous disposons de plus de données concernant le mécanisme

de respiration aérobie. En effet, la valeur seuil telle que nous la définissons peut être vue comme la valeur de transition zone anaérobie – zone aérobie. Bradley et Chapelle (1997) citent la valeur 0,1 mg/L, tandis que Christensen et al. (2000) ou encore Wiedemeier et al. (1998) citent la valeur 0,5 mg/L. Dans la littérature scientifique dédiée (principalement dans le domaine de la microbiologie), il est possible de trouver des études réalisées en laboratoire sur les cinétiques de consommation bactérienne de l'oxygène dans des milieux pauvres en oxygène. Ces études aboutissent à la détermination du paramètre CCO (Concentration Critique en Oxygène), simplement défini de manière analytique par la concentration en oxygène dissous pour laquelle il y a un changement de courbure dans la courbe de diminution de la concentration en oxygène au cours du temps. Une interprétation mécanistique et métabolique de cette rupture de pente est proposée, par exemple par Devol (1978) : il s'agit de la concentration en dessous de laquelle l'organisme modifie de manière biochimique sa façon de respirer. Pour les organismes qui en sont capables, cette modification peut se faire via l'utilisation des nitrates à la place de l'oxygène dans le processus de respiration. Le mécanisme de dénitrification débute donc probablement pour une concentration en oxygène inférieure au CCO de l'organisme considéré. Devol (1978) a regroupé des valeurs de CCO déterminées expérimentalement pour différents organismes, présentées dans le Tableau 2-20.

Tableau 2-20 : Concentrations critiques en oxygène pour divers organismes

Type de préparation	Température (°C)	CCO (mg/L)	Référence
Champignons			
Aspergillus nidulans	30	0,08 – 0,14	Carter et Bull (1971)
Penicillium chrysogenum	30	0,7	Phillips et Johnson (1961)
Extraits de levures			
Candida utilus	30	0,05 – 0,08	Johnson (1967)
Saccharomyces cerevisiae	5 34	0,025 0,26	Winzler (1941)
Bactéries			
Pseudomonas AM1	30	1	MacLennan et al. (1971)
Hemophilus parainfluenzae	37	0,13	White (1963)
Escherichia coli	30	0,37	Phillips et Johnson (1961)
Pseudomonas	30	0,18	Harrison et al. (1969)
Klebsiella aerogenes	30	0,09 – 0,45	Harrison (1967)

Source : Adapté de Devol (1978)

Les valeurs du Tableau 2-20 sont déterminées en laboratoire pour des (micro)organismes purs, alors que sur un site réel pollué il s'agit plutôt de différentes populations bactériennes mixtes. Néanmoins, la valeur seuil de 0,1 mg/L que nous avons retenue est cohérente avec les valeurs présentées dans le Tableau 2-20.

Au final, en regroupant les informations des Tableaux 2-19 et 2-20, il est possible de conclure que les valeurs seuils respectives de 0,1 mg/L, 1 mg/L et 1 mg/L pour l'oxygène, les nitrates et les sulfates inclues dans le modèle développé sont cohérentes avec les valeurs issues de la littérature et avec l'observation de l'évolution de ces composés sur site réel. Quoi qu'il en soit, il est possible très aisément de modifier ces valeurs seuils dans le modèle numérique s'il s'avère nécessaire de le faire sur un site pour lequel le comportement des accepteurs d'électrons inorganiques s'écarte du comportement habituel observé.

2.1.4.3 Mécanismes de dégradation en fonction du composé chloré

Le second niveau de sélection du modèle conceptuel développé concerne la sélection des mécanismes de dégradation que peut subir chaque composé chloré. Cette sélection se base sur la connaissance scientifique à jour de la biodégradabilité des chloroéthylènes, telle qu'elle a été présentée auparavant dans le Tableau 1-14 du chapitre 1.2.2.5, en favorisant néanmoins les observations de dégradation en conditions naturelle de terrain plutôt que les observations en conditions contrôlées de laboratoire. Le Tableau 2-21 regroupe les mécanismes pris en compte en fonction du composé chloré.

Tableau 2-21 : Mécanismes de dégradation en fonction du composé chloré

Composé	Mécanismes de dégradation pris en compte
PCE	Réduction sous conditions sulfato-réductrices (SO_4^{2-}) Réduction sous conditions méthanogènes (CO_2)
TCE	Oxydation sous conditions aérobies (O_2) Réduction sous conditions dénitrifiantes (NO_3^-) Réduction sous conditions sulfato-réductrices (SO_4^{2-}) Réduction sous conditions méthanogènes (CO_2)
DCE	Oxydation sous conditions aérobies (O_2) Réduction sous conditions dénitrifiantes (NO_3^-) Réduction sous conditions sulfato-réductrices (SO_4^{2-}) Réduction sous conditions méthanogènes (CO_2)
VC	Oxydation sous conditions aérobies (O_2) Réduction sous conditions dénitrifiantes (NO_3^-)
ETH	Oxydation sous conditions aérobies (O_2) Réduction sous conditions dénitrifiantes (NO_3^-)

Ce schéma mécanistique de biodégradation respecte les observations suivantes, issues de la connaissance scientifique :

- Le PCE est le seul chloroéthylène à ne pas pouvoir se dégrader par un mécanisme d'oxydation en conditions aérobies ;
- Les composés les moins substitués, en l'occurrence le chlorure de vinyle et l'éthylène, ne peuvent se dégrader dans des milieux fortement réducteurs, ils subissent donc uniquement les mécanismes d'oxydation aérobie et de réduction sous conditions faiblement réductrices (conditions dénitrifiantes) ;
- Le TCE peut se dégrader par voie aérobie ;
- Les mécanismes d'oxydation anaérobie, pour le DCE et le VC, n'ont pas été pris en compte, étant donné leur importance potentiellement limitée sur site réel.

Les données concernant la biodégradation de l'éthylène sont peu fournies. En effet, étant donné que ce composé n'est pas considéré comme un composé dangereux pour l'homme, il n'a pas de raison particulière de faire l'objet de travaux de recherche. Nous avons donc considéré que l'éthylène pouvait subir les mêmes mécanismes de dégradation que le chlorure de vinyle, à savoir l'oxydation aérobie et la dégradation sous conditions faiblement réductrices (conditions dénitrifiantes). La dégradation réductrice de l'éthylène est un mécanisme clairement actif sur site réel, la production d'éthane (métabolite de la dégradation de l'éthylène en milieu réducteur) étant observée en conditions de site réel pollué par des composés organo-chlorés.

2.1.5 Présentation du modèle conceptuel

Le schéma conceptuel de biodégradation développé est représenté sur la Figure 2-14. Il regroupe l'ensemble des mécanismes auxquels sont soumis les chloroéthylènes (et l'éthylène) en fonction des conditions environnementales, ainsi que les produits issus de ces réactions, que ce soit des métabolites (composés chlorés eux-mêmes) pour les réactions de réduction, ou des produits finaux comme les chlorures (à la fois pour les réactions d'oxydation et de réduction) et le CO_2 (produit lors des réactions d'oxydation). Seuls le COD et le méthane ne sont pas représentés sur la Figure 2-14. En effet, le COD est toujours actif pour chacun des mécanismes affectant les solvants chlorés. Il subit une réaction d'oxydation, à la fois en milieu aérobie et en milieu réducteur, qui libère des électrons et produit du CO_2. En milieu réducteur, il est le seul donneur d'électrons (les organo-chlorés jouant le rôle d'accepteurs d'électrons), tandis qu'en milieu aérobie, il est en compétition avec les organo-chlorés (qui dans ce milieu jouent le rôle de donneurs d'électrons) pour l'accès aux sites actifs des enzymes oxygénases. En ce qui concerne le méthane, il est produit par réduction du CO_2 en zone méthanogène uniquement.

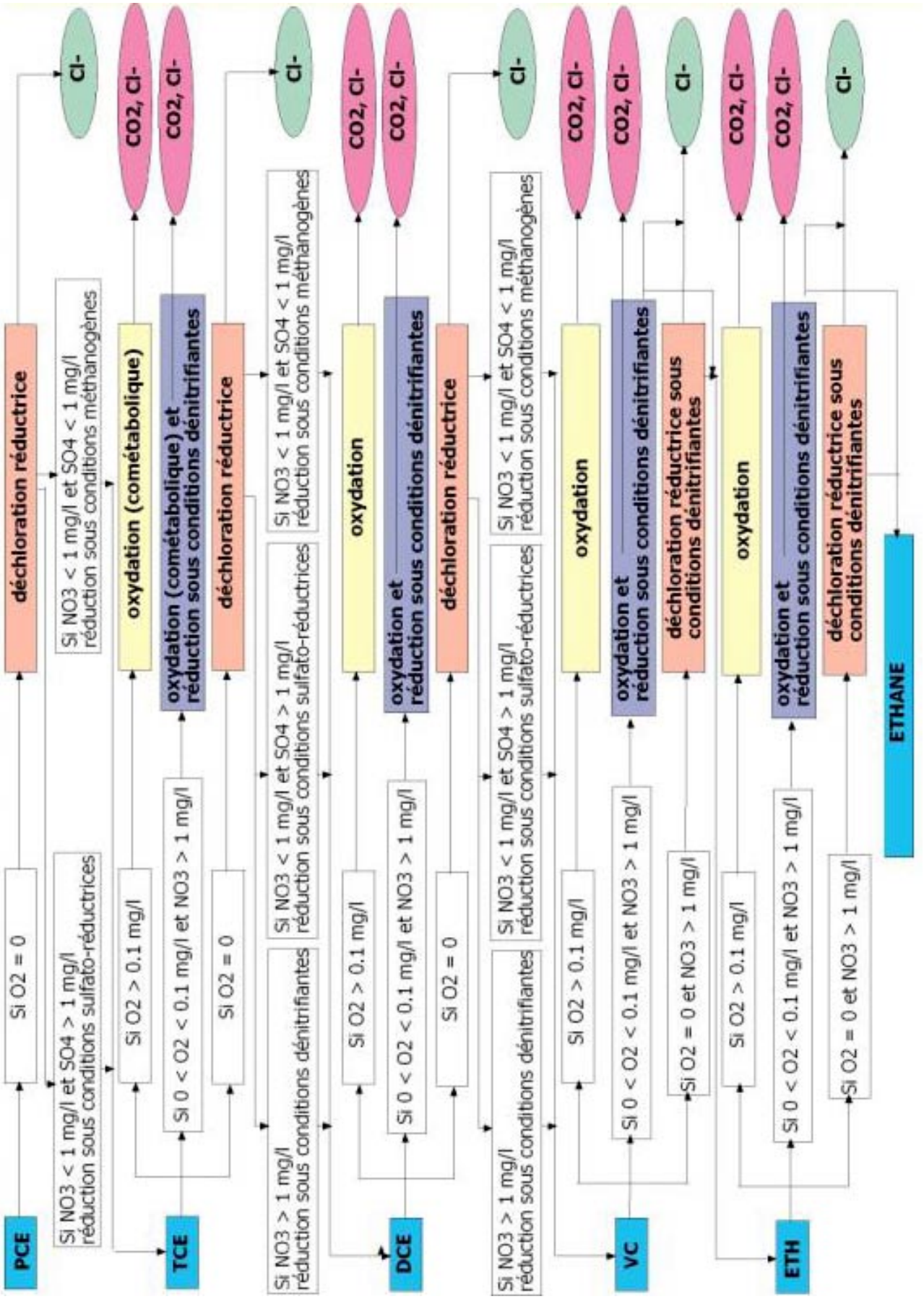


Figure 2-14 : Schéma conceptuel de biodégradation développé

Le schéma conceptuel développé se base sur les notions de réactions d'oxydation et de réduction sous conditions redox particulières. Sauf cas particulier (la réaction d'oxydation du TCE n'a pour l'instant été observée que par une voie cométabolique), nous n'avons pas fait la distinction entre métabolisme primaire et cométabolisme, car (voir chapitre 2.2.2) les équations de biodégradation que nous avons développées permettent, par un ajustement de paramètres, d'englober ces deux mécanismes en un seul formalisme mathématique. De la même manière, nous parlons de réduction « sous conditions dénitrifiantes » par exemple, et non pas de réduction « par des bactéries dénitrifiantes », car, comme énoncé par Pankow et Cherry (1996), les bactéries dénitrifiantes ne sont pas nécessairement responsables des mécanismes de biodégradation des composés organo-chlorés dans des conditions redox qui leur sont favorables.

2.2 MODELE MATHEMATIQUE DE BIODEGRADATION

2.2.1 Description du transport réactif de composés dissous en milieu poreux

2.2.1.1 Equation de conservation de la masse

Dans ce chapitre, nous aborderons l'élaboration du modèle mathématique de biodégradation, c'est-à-dire la représentation des phénomènes naturels auxquels sont soumis des composés en milieu poreux (en particulier le phénomène de biodégradation, les autres mécanismes faisant partie de l'atténuation naturelle possédant depuis longtemps des formalismes mathématiques définis et acceptés) par un formalisme mathématique.

Dans un code numérique d'écoulement et de transfert, le transport de polluants sous forme dissoute en phase aqueuse dans un milieu poreux est mathématiquement représenté par l'équation de conservation de la masse pour le constituant i (Abriola et Pinder, 1985 ; Miller et al., 1998) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla.(D.\nabla C_i) - \nabla.(C_i U) + (I_i + Q_i + R_i) \qquad (2\text{-}4)$$

avec t [T] le temps, ∇ l'opérateur nabla, opérateur de dérivée partielle par rapport aux variables d'espace (x, y et z pour un système tridimensionnel), C_i [ML^{-3}] la concentration dans l'eau du composé dissous, $\boldsymbol{U}$ [LT^{-1}] le vecteur vitesse moyenne de pores, $\boldsymbol{D}$ [L^2T^{-1}] le tenseur de dispersion hydrodynamique (dispersion cinématique + diffusion moléculaire), Qi [$ML^{-3}T^{-1}$] le terme puits-source d'apparition ou de disparition du composé à travers les conditions aux limites, I_i [$ML^{-3}T^{-1}$] le terme de transfert de masse du composé vers les autres phases (sont inclus le phénomène de volatilisation, transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase gazeuse, le phénomène de sorption, transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase matrice solide, et le phénomène de dissolution, transfert de masse de la phase organique (« phase huile ») vers la phase aqueuse), et R_i [$ML^{-3}T^{-1}$] le terme de réaction du composé, par dégradation chimique ou biologique (<0 pour une disparition, >0 pour une apparition)

Le premier terme de l'équation correspond à la variation temporelle de la concentration du composé. Le second terme correspond au phénomène de dispersion hydrodynamique (dispersion cinématique + diffusion moléculaire, bien qu'en phase aqueuse le terme de diffusion moléculaire soit négligeable devant le terme de dispersion cinématique). Le troisième terme correspond au phénomène de convection du composé (transport direct par l'écoulement de l'eau). Le quatrième terme regroupe les transferts de masse possible entre la phase aqueuse et les autres phases habituellement prises en compte dans un modèle numérique polyphasique (phases gaz, phase huile, phase matrice solide) ainsi que les phénomènes supplémentaires d'apparition ou de disparition du composé (pompage, injection, et en particulier (bio)dégradation).

Considérons un aquifère homogène dans lequel l'écoulement est monodimensionnel selon un axe x et dans lequel le seul terme supplémentaire est un terme de réaction biologique (on néglige en particulier le mécanisme de sorption sur la matrice solide). L'équation de conservation de la masse pour le composé i se simplifie alors (de Marsily, 1981) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - U\frac{\partial C_i}{\partial x} + R_i \qquad (2\text{-}5)$$

Le terme R_i correspond dans ce cas à la variation de la concentration du composé *i* dans l'eau sous l'influence des réactions de biodégradation. Le formalisme mathématique que nous avons développé correspond donc à exprimer les termes de réaction biologique R_i pour l'ensemble des constituants modélisés, soit les 13 constituants « réels » et les 4 constituants « oxydés ».

2.2.1.2 Lois cinétiques de biodégradation

Battersby (1990) a réalisé un inventaire des expressions mathématiques les plus utilisées pour décrire des réactions de biodégradation. Il précise que les cinétiques de biodégradation ont été décrites par une grande variété d'expressions mathématiques, augmentant en complexité pour prendre en compte le grand nombre de variables qui peuvent influer sur le taux de dégradation d'un composé organique dans l'environnement (Battersby, 1990). Nous nous baserons sur son travail pour présenter les principales lois cinétiques de biodégradation utilisées, en insistant sur les avantages et les inconvénients de chacune.

Cinétique d'ordre 0

Si l'on considère la biodégradation comme une réaction d'ordre 0, le taux de biodégradation (appelé encore vitesse de biodégradation) est constant :

$$R = \frac{dC}{dt} = -\gamma \tag{2-6}$$

où C [ML^{-3}] est la concentration du composé considéré dans le système (par exemple dans l'eau), t [T] le temps et γ [$ML^{-3}T^{-1}$] le taux (vitesse) de dégradation du constituant.

Cette cinétique s'applique sans doute pour des concentrations élevées en contaminants, probablement pour des concentrations supérieures au mg/L voire à la dizaine de mg/L, ce qui explique qu'elle n'est pas très employée dans le domaine de l'ingénierie des sites et sols pollués.

Cinétique du 1er ordre

Si l'on considère la biodégradation comme une réaction de 1er ordre, alors le taux de biodégradation est proportionnel à la concentration d'un seul réactant, le composé considéré :

$$R = \frac{dC}{dt} = -\lambda C \tag{2-7}$$

où C [ML^{-3}] est la concentration du composé considéré dans le système (par exemple dans l'eau), t [T] le temps et λ [T^{-1}] la constante du premier ordre. Cette expression cinétique simple est linéaire. Elle possède donc une solution formelle sous la forme :

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \tag{2-8}$$

où C_0 [ML^{-3}] est la concentration à l'instant initial (défini par t=0). L'avantage de cette cinétique est qu'elle permet relativement aisément de déterminer des constantes de réaction à partir des données de concentrations sur un site réel. Souvent est utilisé le paramètre appelé temps de demi-vie ($t_{1/2}$) défini comme le temps au bout duquel la moitié de la concentration de départ a disparu :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \tag{2-9}$$

Les cinétiques du premier ordre sont beaucoup utilisées dans les modèles numériques permettant de prendre en compte la biodégradation des composés organiques (voir chapitre 2.1). Cependant, elles ne sont formellement applicables que dans des environnements simples où la biomasse ou d'autres composés n'influencent pas la dégradation du composé considéré. Dans le cas de la biodégradation des composés organo-chlorés, où l'influence de nombreux autres composés (donneurs d'électrons, accepteurs d'électrons inorganiques) est un fait, l'utilisation d'une cinétique de premier ordre ne

permet pas de représenter des phénomènes tels que le cométabolisme, la limitation de la dégradation ou la compétition entre les accepteurs d'électrons.
Par ailleurs, la relation du premier ordre ne s'applique sans doute que pour des concentrations relativement faibles en contaminants.

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

- Cinétique de Monod

Faisant l'hypothèse que la croissance bactérienne est un phénomène continu, et que la consommation du substrat produit de la masse cellulaire, alors le taux de croissance d'une bactérie se développant sur un seul substrat limitant peut être représenté par une cinétique hyperbolique appliquée pour la première fois au phénomène de croissance bactérienne par Monod (1949) :

$$\frac{1}{X}\frac{dX}{dt} = \mu = \mu_{\max}\frac{S}{K_S + S} \qquad (2\text{-}10)$$

où X [ML^{-3}] est la concentration de la bactérie, μ [T^{-1}] le taux spécifique de croissance de la bactérie dégradant le substrat, μ_{max} [T^{-1}] le taux maximum spécifique de croissance, S [ML^{-3}] est la concentration du substrat et K_S [ML^{-3}] est appelé la constante de demi-saturation ou constante de demi-vitesse, définie comme la concentration en substrat pour laquelle le taux de croissance est égal à la moitié du taux maximal spécifique de croissance.

Monod (1949) précise que cette cinétique hyperbolique, utilisée pour représenter correctement des résultats expérimentaux, est similaire à une isotherme d'adsorption ou encore à l'équation dite de Michaelis-Menten (voir ci-dessous), relation empirique établie en 1913 à partir de l'étude mécanistique d'une réaction de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme (Lehninger, 1972).

La Figure 2-15 illustre la relation entre le taux spécifique de croissance bactérienne et la concentration en substrat selon l'équation (2-10).

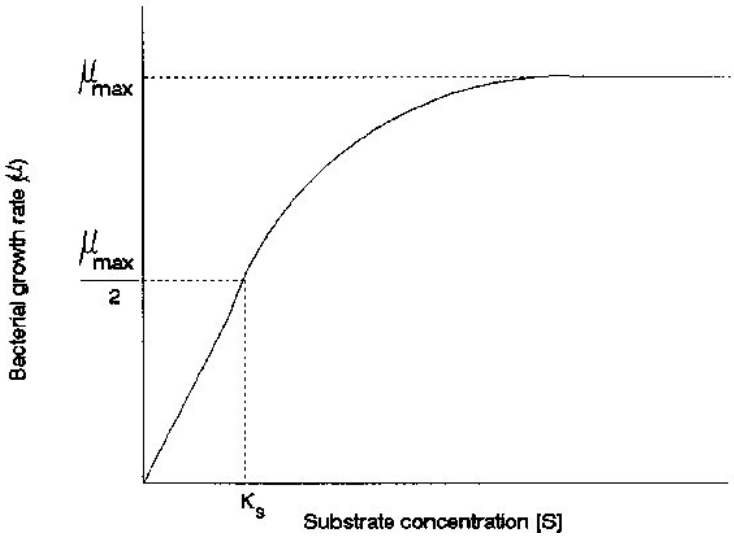


Figure 2-15 : Effet de la concentration en substrat sur le taux de croissance bactérien par une cinétique de Monod

Source : Battersby (1990)

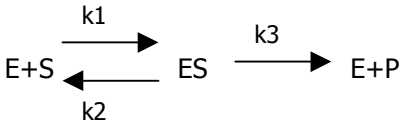
A partir de l'équation (2-10), en faisant l'hypothèse que le métabolisme d'une quantité unitaire de substrat aboutit à une croissance donnée de la bactérie, il est alors possible d'exprimer le taux de dégradation d'un substrat par (Battersby, 1990) :

$$R = \frac{dS}{dt} = -\mu_{\max}\frac{X}{Y}\frac{S}{K_S + S} \qquad (2\text{-}11)$$

où *Y* [-] est un facteur de conversion ou facteur de croissance (« yield » en anglais) qui définit l'efficacité de la conversion du substrat en masse cellulaire. Cette équation suppose que la croissance bactérienne repose sur la seule utilisation du substrat (qui est donc la seule source de carbone et d'énergie pour la bactérie) et que ce substrat est le seul composé limitant la croissance bactérienne. Battersby (1990) précise que dans l'environnement, la croissance bactérienne est nécessairement due à d'autres substrats qui peuvent ou ne peuvent pas être limitants, et que donc cette équation sous sa forme simple ne doit pas être utilisée en tant que tel pour représenter des systèmes complexes.

- Cinétique de Michaelis-Menten

En 1913, Michaelis et Menten ont établi une relation à partir de l'étude mécanistique d'une réaction de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme (Lehninger, 1972).
Considérons la réaction suivante :



S : substrat
E : enzyme
P : produit
ES : complexe de transition enzyme-substrat

La vitesse de formation du complexe de transition enzyme-substrat ES vérifie :

$$\frac{d(ES)}{dt} = k_1(E)(S) - k_2(ES) - k_3(ES) \tag{2-12}$$

A l'équilibre :

$$\frac{d(ES)}{dt} = 0 \rightarrow \frac{(E)(S)}{(ES)} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_m \tag{2-13}$$

K_m est une constante qui décrit l'affinité apparente d'une enzyme pour son substrat : plus K_m est faible, plus la concentration en substrat à laquelle l'enzyme catalysera la réaction sera faible.

En général, le passage du complexe ES au produit P est l'étape limitante de la réaction (Moreau, 2000), la vitesse globale de la réaction (vitesse d'apparition du produit P) est donc définie par :

$$v = k_3(ES) \tag{2-14}$$

La concentration en enzyme disponible (E) vérifie en tout instant :

$$(E) = (E_T) - (ES) \tag{2-15}$$

où (E_T) est la concentration totale en enzyme. L'équation (2-13) peut se réécrire en :

$$K_m(ES) = (E)(S) = (E_T)(S) - (ES)(S) \text{ soit encore } (ES) = \frac{(E_T)(S)}{K_m + S} \tag{2-16a}$$

$$\text{d'où } v = k_3 \frac{(E_T)(S)}{K_m + (S)} \tag{2-16b}$$

La vitesse de la réaction sera maximale lorsque toutes les enzymes seront liées au substrat (Moreau, 2000) et le transformeront aussi rapidement que possible (saturation de l'enzyme), soit quand *(ES) = (E_T)*, d'où :

$$V_{\max} = k_3(E_T) \text{ -> } v = V_{\max} \frac{(S)}{K_m + (S)} \tag{2-17}$$

Ainsi, le taux (vitesse) de dégradation d'un substrat catalysée par une enzyme peut être décrit par :

$$R = \frac{dS}{dt} \equiv -V = -V_{\max} \frac{S}{K_m + S} \qquad (2\text{-}18)$$

où *Vmax* [$ML^{-3}T^{-1}$] est la vitesse initiale maximale de la réaction pour une concentration en enzyme donnée, *S* [ML^{-3}] est la concentration du substrat et K_m [ML^{-3}] est la constante de Michaelis-Menten numériquement équivalente à la concentration en substrat pour laquelle la vitesse de la réaction est égale à la moitié de la vitesse maximale.

La Figure 2-16 illustre la relation entre la vitesse de dégradation *V* (considérée positive) et la concentration en substrat selon l'équation (2-18).

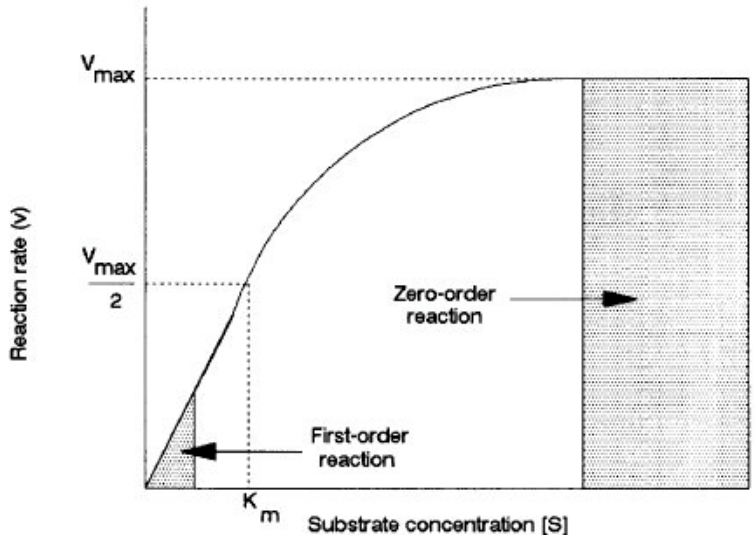


Figure 2-16 : Effet de la concentration en substrat sur la vitesse d'une réaction catalysée par une enzyme par une cinétique de Michaelis-Menten

Source : Battersby (1990)

En faisant la supposition que le métabolisme bactérien à l'origine de la dégradation représentée par l'équation (2-11) implique l'activité d'enzymes, en supposant que la concentration en bactéries est une constante (hypothèse employée par Borden et al. (1986)) et en posant enfin $V_{\max} = \mu_{\max} \frac{X}{Y}$, les cinétiques de Monod, équation (2-11) et de Michaelis-Menten, équation (2-18), deviennent équivalentes. C'est cette équivalence qui implique souvent la confusion, ou du moins l'utilisation aléatoire de ces deux termes pour définir des cinétiques de réaction de type hyperbolique.

L'avantage principal de ce type de cinétique hyperbolique est qu'il devient équivalent (voir Figure 2-16), pour des concentrations en substrat faibles et élevées (par rapport à la concentration de demi-saturation), respectivement à une cinétique d'ordre 1 et une cinétique d'ordre 0. En effet, pour des concentrations faibles en substrat (les auteurs du code BIO1D utilisent par exemple un rapport ¼ entre la concentration du substrat et la constante de demi-saturation) :

$S << K_m$, l'équation (2-18) se simplifie donc en : $R = \frac{dS}{dt} = -\frac{V_{\max}}{K_m} S$ (2-19)

L'expression $\frac{V_{\max}}{K_m}$ a la dimension de l'inverse d'un temps [T^{-1}]. Si le numérateur et le dénominateur sont constants, cette expression est équivalente à une constante du premier ordre, donc la cinétique hyperbolique représentée par l'équation (2-19) devient équivalente à une cinétique de premier ordre. Cependant, Battersby (1990) indique qu'il faut plutôt considérer le rapport $\frac{V_{\max}}{K_m}$ comme une constante de pseudo-premier ordre, étant donné que V_{max} est dépendant de la concentration en enzyme.

Pour des concentrations en substrat élevées :

$S >> K_m$, l'équation (2-18) se simplifie donc en : $R = \frac{dS}{dt} = -V_{\max}$ (2-20)

La cinétique hyperbolique devient équivalente à une cinétique d'ordre 0, ou en tout état de cause à une cinétique de pseudo-ordre 0.

- Intérêt / applicabilité de la cinétique hyperbolique

Caperon (1967), Parsons et Strickland (1962), Wright et Hobbie (1966), McIsaac et Dugdale (1972) ont utilisé avec succès la cinétique hyperbolique pour décrire des réactions de dégradation de divers composés à la fois en laboratoire et dans des systèmes naturels. Williams (1973) a étudié la validité de la cinétique hyperbolique appliquée à des populations bactériennes mixtes et a conclu que, bien que l'équation écrite de manière simple comme en (2-18) ne peut pas strictement s'appliquer à des populations hétérogènes, elle fournit une description acceptable de la physique des phénomènes si l'on considère la variabilité des autres paramètres écologiques non pris en compte. De plus, la cinétique de type Michaelis-Menten est adaptée à la représentation du cométabolisme, qui est typiquement une réaction de catalyse enzymatique, de même que la réaction d'oxydation. En ce qui concerne le mécanisme de déchloration réductrice, il fait intervenir des sites réactionnels avec lesquels sont formés des complexes intermédiaires (Semadeni et al., 1998 ; Ukrainczyk et al., 1995), ce qui le rend conceptuellement équivalent à une réaction de catalyse enzymatique (Moreau, 2000). Un tel modèle a d'ailleurs été utilisé par Ukrainczyk et al. (1995).

Les autres avantages de la cinétique hyperbolique est qu'elle regroupe à la fois les cinétiques d'ordre 1 et d'ordre 0, et qu'elle permet, par ajout de différents termes, de prendre en compte des phénomènes tels que la compétition entre différents accepteurs d'électrons, la carence en nutriments, la notion de cométabolisme (compétition entre différents donneurs d'électrons)…

- Adaptation / modification de la cinétique hyperbolique

En occultant la relation entre V_{max} et la concentration en enzyme, afin de rendre le modèle adaptable à des mécanismes de déchloration réductrice, l'équation (2-18) permet de représenter l'évolution de la concentration d'un unique substrat organique par dégradation dans des conditions idéales (absence de compétition, présence de nutriments et de donneurs d'électrons en quantités idéales). Cependant, dans un milieu poreux, de nombreux auteurs considèrent une limitation de la croissance des microorganismes par le substrat organique et par l'accepteur d'électrons. Dans ce cas, l'expression de la dégradation du substrat utilisée peut être écrite par dérivation de celle de Harris et Hansford (1976) :

$$R = \frac{dS}{dt} = -V_{\max} \frac{S}{K_{m,S} + S} \frac{A}{K_{m,A} + A} \quad (2\text{-}21)$$

où A fait référence à l'accepteur d'électrons.
Quelques auteurs proposent également une limitation de la croissance des microorganismes par un nutriment (Widdowson et al., 1988 ; Chen et al., 1992) avec une expression dérivée du type :

$$R = \frac{dS}{dt} = -V_{\max} \frac{S}{K_{m,S} + S} \frac{A}{K_{m,A} + A} \frac{N}{K_{m,N} + N} \quad (2\text{-}22)$$

où N fait référence aux nutriments biodisponibles. Dans notre modèle toutefois, à l'instar de Côme (1996), nous postulerons que les nutriments ne sont pas des facteurs limitants pour les mécanismes de biodégradation des composés organo-chlorés.

Une autre adaptation importante possible de la cinétique hyperbolique concerne la prise en compte du mécanisme de compétition, initialement décrit par Bailey et Ollis (1986) pour la compétition entre différents substrats pour la même enzyme. Dans ce cas, la concentration de demi-saturation de chaque substrat est diminuée par un terme prenant en compte la concentration et le coefficient de

demi-saturation de chacun des autres substrats en compétition. Par exemple, la dégradation d'un substrat S_i en compétition avec d'autres substrats S_j peut s'écrire (Bailey et Ollis, 1986) :

$$\frac{dS_i}{dt} = -V_{\max,i} \frac{S_i}{K_{m,S_i}\left(1+\sum_{j,j\neq i}\frac{S_j}{K_{m,S_j}}\right)+S_i} \tag{2-23}$$

Cette notion de compétition, utilisée par exemple dans un code numérique tel que UTCHEM, a été initialement définie pour la compétition entre différents substrats. Elle permet de représenter des mécanismes tels que l'oxydation aérobie, dans lequel les OHV jouent le rôle de donneurs d'électrons entrant en compétition avec d'autres substrats organiques pour l'accès aux enzymes oxygénases. Par contre, lors du mécanisme de déchloration réductrice, les OHV jouent le rôle d'accepteurs d'électrons et non plus le rôle de substrats. Mais Moreau (2000) précise que ce mécanisme est conceptuellement équivalent à un mécanisme de catalyse enzymatique. La compétition entre les accepteurs d'électrons pour l'accès aux sites réactionnels est donc conceptuellement représentable par une équation analogue à la relation (2-23) :

$$\frac{dA_i}{dt} = -V_{\max} \frac{A_i}{K_{m,A_i}\left(1+\sum_{j,j\neq i}\frac{A_j}{K_{m,A_j}}\right)+A_i} \frac{S}{K_{m,S}+S} \tag{2-24}$$

où A_i fait référence à un composé chloré, A_j aux accepteurs inorganiques et aux autres composés chlorés et S au donneur d'électrons (substrat de croissance).

La réduction des composés organo-chlorés en conditions réductrices est une suite de réactions faisant intervenir séquentiellement des métabolites de moins en moins chlorés. Dans cette configuration, l'apparition d'un OHV fils est conditionnée par la disparition de l'OHV père. Ce caractère séquentiel de la déchloration réductrice peut se formaliser de la manière suivante :

$$\frac{dC_k}{dt} = \left(\frac{dC_k}{dt}\right)_{disp} - Y_{Ck/Ck-1}\left(\frac{dC_{k-1}}{dt}\right)_{disp} \tag{2-25}$$

Le premier terme correspond à la cinétique globale d'évolution du composé chloré *k* (qui peut être une disparition ou une apparition), le second à la cinétique de dégradation de ce composé (par exemple cinétique hyperbolique, mais le formalisme reste le même pour une cinétique d'ordre 0 ou d'ordre 1) et le troisième à la cinétique d'apparition de ce composé fils *k* par disparition du composé père *k-1*. L'indice *k* fait référence à la chaîne des chloroéthylènes : 1 pour le PCE (sachant qu'il est le composé initial de la chaîne, il ne peut que disparaître), 2 pour le TCE, 3 pour le DCE, 4 pour le VC et 5 pour l'éthylène. $Y_{Ck/Ck-1}$ (-) est un facteur de croissance (« Yield » en anglais), correspondant à un coefficient stœchiométrique d'adaptation. Il assure le passage d'un formalisme écrit en mole (équation classique d'oxydo-réduction) à un formalisme écrit en masse (utilisé dans le modèle numérique, où les concentrations sont des concentrations massiques et non des concentrations molaires). Etant donné que la déchloration réductrice est un processus équimolaire (1 mole d'OHV père donne 1 mole d'OHV fils), ce facteur se réduit au rapport des masses molaires des deux composés considérés. Par exemple pour la conversion PCE → TCE :

$$Y_{TCE/PCE} = \frac{masse_molaire_du_TCE}{masse_molaire_du_PCE} = \frac{131{,}39}{165{,}83} = 0{,}792 \tag{2-26}$$

Nous avons présenté ici les adaptations possibles de la cinétique hyperbolique (cinétique de Monod / cinétique de Michaelis-Menten) afin de prendre en compte différentes fonctionnalités de la biodégradation des solvants chlorés, à partir des formalismes utilisés dans la littérature. Dorénavant, nous emploierons le terme « cinétique hyperbolique » pour décrire les lois cinétiques de dégradation utilisées dans le modèle mathématique développé, étant donné que nous avons introduit des termes et des concepts originaux dans ces équations.

2.2.2 Présentation du modèle mathématique développé

2.2.2.1 Formalisme mathématique

A la lumière des intérêts évidents de la cinétique hyperbolique tels qu'ils ont été décrits dans le chapitre précédent, le formalisme mathématique développé se base sur des cinétiques hyperboliques adaptées pour prendre en compte :

- le caractère séquentiel de la déchloration réductrice,
- la compétition entre tous les accepteurs d'électrons (inorganiques et organo-chlorés le cas échéant) pour capter les électrons libérés par l'oxydation du donneur d'électrons (COD),
- la compétition entre tous les donneurs d'électrons (COD et organo-chlorés le cas échéant) pour l'accès aux sites réactionnels des enzymes oxygénases pour le mécanisme d'oxydation aérobie.

Le jeu complet d'équations pour la famille des chloroéthylènes (PCE, TCE, DCE, VC et ETH) se trouve en annexe 2. Pour chaque mécanisme considéré (oxydation sous conditions aérobies, réduction sous conditions dénitrifiantes, sous conditions sulfato-réductrices et sous conditions méthanogènes) sont présentés les termes réactionnels (terme *R* de l'équation (2-5)) pour les accepteurs d'électrons, les donneurs d'électrons et les produits de dégradation (à l'exclusion des métabolites), selon la nomenclature illustrée dans le Tableau 2-22, bilan de masse des 17 constituants impliqués dans les mécanismes de biodégradation.

Tableau 2-22 : Bilan de masse des constituants modélisés

Composé	Bilan de masse
PCE	$R_{PCE} = S_3 R_{PCE_réd_SO4} + S_4 R_{PCE_réd_CO2}$
TCE	$R_{TCE} = S_1 R_{TCE_ox_O2} + S_2 R_{TCE_réd_NO3} + S_3 R_{TCE_réd_SO4} + S_4 R_{TCE_réd_CO2}$
DCE	$R_{DCE} = S_1 R_{DCE_ox_O2} + S_2 R_{DCE_réd_NO3} + S_3 R_{DCE_réd_SO4} + S_4 R_{DCE_réd_CO2}$
VC	$R_{VC} = S_1 R_{VC_ox_O2} + S_2 R_{VC_réd_NO3}$
ETH	$R_{ETH} = S_1 R_{ETH_ox_O2} + S_2 R_{ETH_réd_NO3}$
O2	$R_{O2} = S_1 R_{O2_ox_O2}$
NO3	$R_{NO3} = S_2 R_{NO3_réd_NO3}$
SO4	$R_{SO4} = S_3 R_{SO4_réd_SO4}$
CO2	$R_{CO2} = S_1 R_{CO2_ox_O2} + S_2 R_{CO2_réd_NO3} + S_3 R_{CO2_réd_SO4} + S_4 R_{CO2_réd_CO2}$
COD	$R_{COD} = S_1 R_{COD_ox_O2} + S_2 R_{COD_réd_NO3} + S_3 R_{COD_réd_SO4} + S_4 R_{COD_réd_CO2}$
Cl	$R_{Cl} = S_1 R_{Cl_ox_O2} + S_2 R_{Cl_réd_NO3} + S_3 R_{Cl_réd_SO4} + S_4 R_{Cl_réd_CO2}$
Ethane	$R_{Ethane} = S_2 R_{Ethane_réd_NO3}$
Méthane	$R_{Méthane} = S_4 R_{Méthane_réd_CO2}$
TCEox	$R_{TCEox} = S_1 R_{TCEox_O2}$
DCEox	$R_{DCEox} = S_1 R_{DCEox_O2}$
VCox	$R_{VCox} = S_1 R_{VCox_O2}$
ETHox	$R_{ETHox} = S_1 R_{ETHox_O2}$

Dans ce tableau, les paramètres S_1, S_2, S_3, S_4 sont des paramètres de switch, valant 0 ou 1 en fonction des conditions redox : l'indice 1 fait référence aux conditions aérobies, l'indice 2 aux conditions dénitrifiantes, l'indice 3 aux conditions sulfato-réductrices et l'indice 4 aux conditions méthanogènes. Par exemple, S_1 vaut 1 en conditions aérobies et 0 sous toutes les autres conditions. Le terme réactionnel des accepteurs inorganiques est toujours négatif (à l'exception du dioxyde de carbone, dont le caractère particulier sera expliqué dans le chapitre dédié), ces constituants étant toujours consommés et jamais produits ou réapprovisionnés. Le terme réactionnel des composés

chlorés peut être positif ou négatif selon les cas, il est négatif pour la réaction de dégradation, mais il est positif pour la partie apparition du composé fils par dégradation du composé père. Le terme réactionnel des produits de dégradation, ions chlorures, éthane et méthane, est quant à lui toujours positif, car nous considérons l'éthane comme produit de fin de chaîne et nous ne modélisons donc pas sa disparition.

Nous présentons ici uniquement les équations de la dégradation du TCE (Nex et al., 2004), composé servant avec brio le rôle d'exemple étant donné qu'il est soumis à l'ensemble des mécanismes considérés.

Oxydation sous conditions aérobies et réduction sous conditions dénitrifiantes du TCE

Ces deux mécanismes pouvant être réalisés par la même population bactérienne, ils peuvent se dérouler de manière concomitante dans une même maille du modèle, en pratique quand la concentration en nitrates est supérieure à 1 mg/L et la concentration en oxygène est comprise entre 0 et 0,1 mg/L (voir Tableau 2-18). La difficulté de traiter ces deux mécanismes ensemble vient du fait que le TCE joue à la fois le rôle d'accepteur d'électrons (pour le mécanisme de réduction) et de donneur d'électrons (pour le mécanisme d'oxydation), les différents constituants impliqués dans ces deux réactions étant :

- Oxydation aérobie :
    - Donneurs d'électrons : COD, TCE et autres composés chlorés
    - Accepteur d'électrons : O_2
- Réduction sous conditions dénitrifiantes :
    - Donneur d'électrons : COD
    - Accepteur d'électrons : NO_3^-, TCE et autres organo-chlorés

Dans la littérature scientifique, aucun formalisme n'a été proposé pour considérer en une seule équation ces deux mécanismes à la fois. Dans les codes de calcul disponibles, ce problème n'est pas mis en relief. RT3D, par exemple, considère que ces deux mécanismes peuvent toujours se dérouler de manière concomitante, le terme de dégradation du TCE étant alors la somme des termes de dégradation pour les deux mécanismes d'oxydation et de réduction.
Nous utiliserons ici cette approche, en faisant le choix de traiter ces deux mécanismes de manière indépendante. L'équation globale de dégradation du TCE est donc la somme des équations provenant des deux mécanismes d'oxydation et de réduction.
Il est important de garder en mémoire que cette approche reste une approximation de la réalité, qui a pour influence de surestimer le taux de dégradation du TCE dans ces conditions environnementales. En effet, le taux de dégradation du TCE est proportionnel à la concentration en TCE. Or, la concentration en TCE « vue » par le mécanisme d'oxydation doit être inférieure à la concentration totale en TCE, car une partie du TCE est dégradé par l'autre mécanisme, et donc n'est pas accessible au mécanisme aérobie. En surestimant la concentration en TCE « vue » par chaque mécanisme, on surestime du même coup le taux de dégradation pour chaque mécanisme. Cependant, en pratique, le problème posé par cette surestimation n'est sans doute pas très important, étant donné que le nombre de mailles du modèle dans lesquelles les deux mécanismes sont concomitants est sans doute assez limitée par rapport à l'étendue totale du modèle.

Oxydation sous conditions aérobies

- Donneurs d'électrons (TCE, autres OHV et COD)

$$R_{TCE_ox_O2} = -V_{max_TCE_O2} \times \min[R_A, R_D]$$

$$R_A = \frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}$$

$$R_D = \frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{COD} \times E_{COD,TCE}}{K_{COD_O2}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC} \times E_{VC,TCE}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH} \times E_{ETH,TCE}}{K_{ETH_O2}}\right)} \quad (2\text{-}27)$$

Le PCE ne se dégradant pas en conditions aérobies, l'évolution du TCE est uniquement représentée par un terme de dégradation décrit par une cinétique hyperbolique. Par rapport aux expressions usuelles de la littérature de la cinétique hyperbolique, notre approche propose 3 apports originaux :

1. Nous considérons, comme l'a décrit Moreau (2000), l'existence d'un acte limitant (lié soit à la dynamique des accepteurs d'électrons, soit à la dynamique des donneurs d'électrons) qui impose sa cinétique à l'ensemble de la réaction. Une carence en un réactif ne sera pas perçue si un autre produit manque davantage encore : seul le terme de Michaelis Ci/(Ci+Ki) correspondant devra être conservé dans les équations. Nous utilisons donc le minimum des deux termes de Michaelis, l'un lié aux accepteurs R_A, l'autre lié aux donneurs R_D.
2. Nous prenons en compte la compétition, dans cet exemple, entre tous les donneurs d'électrons potentiels, à savoir le COD et les autres organo-chlorés.
3. Nous introduisons les termes $E_{C1,C2}$. (-), que nous définissons comme des facteurs d'inhibition, paramètres adimensionnels liés à des différences dans les cinétiques de consommation des différents composés. Sur l'équation (2-27), la compétition entre les différents donneurs d'électrons (COD et OHV) est incluse dans l'expression du terme R_D. Cependant, la concentration en composé en compétition « vue » par le TCE n'est pas tout à fait égale à la concentration totale en ce composé. Par exemple, si le DCE est consommé 2 fois plus rapidement que le TCE par ce mécanisme, le TCE aura l'impression de « voir » une concentration en DCE 2 fois plus importante. Ainsi, le terme $E_{DCE,TCE}$ serait posé égal à 2, même s'il sera toujours possible de le modifier lors du calage du modèle numérique.

L'équation (2-27) correspond ainsi à l'équation de dégradation du TCE en zone aérobie (un seul accepteur d'électrons, l'oxygène dissous) avec compétition pour l'accès aux enzymes oxygénases entre les différents donneurs d'électrons, le COD, le TCE et les autres OHV qui peuvent subir ce mécanisme de dégradation (le PCE est donc exclus). De plus, comme nous l'avions précisé dans le chapitre 1, cette expression (2-27), comme toutes les autres expressions de ce type utilisées, permet de modéliser à la fois le métabolisme direct et le cométabolisme. En effet, si nous considérons que tous les facteurs d'inhibition $E_{C1,C2}$. sont égaux à 0, l'expression du terme R_D devient équivalente à une cinétique de base de Michaelis-Menten, du type R=C/(C+K). Cette expression peut être utilisée pour représenter un métabolisme primaire, pour lequel l'accepteur d'électrons chloré est le seul accepteur d'électrons qui est consommé par la bactérie. De la même manière, en utilisant les termes $E_{C1,C2}$., nous pouvons représenter l'utilisation par la bactérie de plusieurs accepteurs d'électrons en compétition, ce qui est une définition possible du cométabolisme.

L'évolution du COD est décrite par une équation analogue :

$$R_{COD_ox_O2} = -V_{max_COD_O2} \times \min[R_A, R_D]$$

$$R_A = \frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}$$

$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD}\left(1 + \frac{C_{TCE} \times E_{TCE,COD}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,COD}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC} \times E_{VC,COD}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH} \times E_{ETH,COD}}{K_{ETH_O2}}\right)} \quad (2\text{-}28)$$

- Accepteur d'électrons (O_2)

L'évolution de l'accepteur d'électrons est étroitement liée à l'évolution du ou des donneurs d'électrons. L'oxygène permet l'oxydation du COD et des organo-chlorés. Son évolution est donc représentée par la somme des termes de dégradation de tous les donneurs affectée de coefficients stœchiométriques :

$$R_{O2_ox_O2} = \alpha_1 Y_{O2/COD} R_{COD_ox_O2} + \beta_1 Y_{O2/TCE} R_{TCE_ox_O2} + \chi_1 Y_{O2/DCE} R_{DCE_ox_O2} + \delta_1 Y_{O2/VC} R_{VC_ox_O2} + \varepsilon_1 Y_{O2/ETH} R_{ETH_ox_O2} \quad (2\text{-}29)$$

Les termes $Y_{C1/C2}$ ont déjà été définis dans le paragraphe 2.2.1.2 comme les rapports de masse molaire entre le composé 1 et le composé 2. Les coefficients stœchiométriques α, β, χ, δ et ε (affectés ici de l'indice 1 correspondant au mécanisme d'oxydation) permettent de lier l'évolution des donneurs et des accepteurs d'électrons. Ils sont déterminés à partir de l'écriture formelle de l'équation de biodégradation du composé considéré. L'écriture de cette équation formelle nécessite de connaître la formule chimique du donneur COD. Or, comme nous l'avons déjà précisé, le paramètre COD représente l'ensemble des composés carbonés dissous. Nous proposerons dans le chapitre 3.2.1 une méthode d'estimation de la formule chimique moyenne du donneur à partir de la valeur du paramètre COD. Néanmoins, dans un but illustratif, nous présentons l'équation formelle de dégradation du TCE en supposant que le COD est représenté sous la forme du benzène C_6H_6 :

$$C_2HCl_3 + C_6H_6 + 9\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 2\ H_2O + 3\ H^+ + 3\ Cl^- \quad (2\text{-}30)$$

Sur cet exemple, 1 mole de COD réagit avec 9 moles d'oxygène, α_1 vaut donc 9. De la même manière, 1 mole de TCE réagit avec 9 moles d'oxygène, β_1 vaut donc également 9. Les autres paramètres s'obtiennent en écrivant les réactions de dégradation des autres composés organo-chlorés.

- Produits de dégradation (CO_2 et Cl^-)

$$R_{CO2_ox_O2} = -a_1 Y_{CO2/COD} R_{COD_ox_O2} - b_1 Y_{CO2/TCE} R_{TCE_ox_O2} - c_1 Y_{CO2/DCE} R_{DCE_ox_O2} - d_1 Y_{CO2/VC} R_{VC_ox_O2} - e_1 Y_{CO2/ETH} R_{ETH_ox_O2} \quad (2\text{-}31a)$$

$$R_{Cl_ox_O2} = -3 Y_{Cl/TCE} R_{TCE_ox_O2} - 2 Y_{Cl/DCE} R_{DCE_ox_O2} - Y_{Cl/VC} R_{VC_ox_O2} \quad (2\text{-}31b)$$

De manière analogue à ce qui a été dit pour l'oxygène, le dioxyde de carbone est produit par oxydation des donneurs. Son terme réactionnel, positif ici, est représenté comme la somme des termes de dégradation des donneurs d'électrons affectée de paramètres stœchiométriques. Ces coefficients, *a, b, c, d* et *e* se déterminent également à partir de l'équation formelle de dégradation des donneurs. Sur l'exemple de l'équation (2-30), a_1 et b_1 valent 8.

Les ions chlorures sont produits uniquement par dégradation des composés chlorés. Leur terme réactionnel est positif, et les coefficients stœchiométriques sont indépendants du COD, donc toujours les mêmes (3 pour le TCE, 2 pour le DCE et 1 pour le VC).

<u>Réduction sous conditions dénitrifiantes</u>

- Accepteurs d'électrons (TCE, autres OHV et NO_3^-)

$$R_{TCE_réd_NO3} = R^1_{TCE_réd_NO3} + R^2_{TCE_réd_NO3}$$

$$R^1_{TCE_réd_NO3} = -V_{\max_TCE_NO3} \times \min\left[R_A, R_D\right]$$

$$R_A = \frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{NO3} \times E_{NO3,TCE}}{K_{NO3_NO3}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC} \times E_{VC,TCE}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH} \times E_{ETH,TCE}}{K_{ETH_NO3}}\right)} \quad (2\text{-}32)$$

$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}$$

$$R^2_{TCE_réd_NO3} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_NO3}$$

Le terme de dégradation du TCE est la somme de deux contributions : R^1 correspond à la cinétique de disparition du TCE, R^2 correspond à la cinétique d'apparition par disparition du composé père PCE.

L'évolution des nitrates est décrite par :

$$R_{NO3_réd_NO3} = -V_{\max_NO3} \times \min\left[R_A, R_D\right]$$

$$R_A = \frac{C_{NO3}}{C_{NO3} + K_{NO3}\left(1 + \frac{C_{TCE} \times E_{TCE,NO3}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,NO3}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC} \times E_{VC,NO3}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH} \times E_{ETH,NO3}}{K_{ETH_NO3}}\right)} \qquad (2\text{-}33)$$

$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}$$

- Donneur d'électrons (COD)

$$R_{COD_réd_NO3} = \alpha_2 Y_{COD/NO3} R_{NO3_réd_NO3} + \beta_2 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} + \chi_2 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3} + \delta_2 Y_{COD/VC} R^1_{VC_réd_NO3} + \varepsilon_2 Y_{COD/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3} \qquad (2\text{-}34)$$

Le COD est consommé uniquement quand les accepteurs d'électrons sont consommés. Donc le terme réactionnel du COD doit être lié uniquement à la partie dégradation du terme réactionnel des OHV. C'est pourquoi sont inclus dans l'équation (2-34) uniquement les termes R^1 des organo-chlorés impliqués, correspondant aux termes de disparition. L'équation formelle de dégradation du TCE en conditions dénitrifiantes avec le benzène comme unique donneur s'écrit :

$$3\ C_2HCl_3 + C_6H_6 + 3\ NO_3^- + 3\ H^+ + 3\ H_2O \rightarrow 3\ C_2H_2Cl_2 + 3\ NH_4^+ + 6\ CO_2 + 3\ Cl^- \qquad (2\text{-}35)$$

Sur cet exemple, α_2 et β_2 valent 1/3.

- Produits de dégradation (CO_2 et Cl^-)

$$R_{CO2_réd_NO3} = -a_2 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_NO3} \qquad (2\text{-}36a)$$

$$R_{Cl_réd_NO3} = -Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3} - Y_{Cl/VC} R^1_{VC_réd_NO3} \qquad (2\text{-}36b)$$

Le COD étant le seul donneur d'électrons sous ces conditions, le dioxyde de carbone est produit uniquement par oxydation du COD. Sur l'exemple de l'équation (2-35), a_2 vaut 6.
Le mécanisme de déchloration réductrice produit 1 mole d'ions chlorures à chaque étape de la dégradation de la chaîne d'organo-chlorés. Le coefficient stœchiométrique pour les ions chlorures est donc égal à 1.

Réduction sous conditions sulfato-réductrices du TCE

- Accepteurs d'électrons (TCE, autres OHV et SO_4^{2-})

$$R_{TCE_réd_SO4} = R^1_{TCE_réd_SO4} + R^2_{TCE_réd_SO4}$$

$$R^1_{TCE_réd_SO4} = -V_{\max_TCE_SO4} \times \min\left[R_A, R_D\right]$$

$$R_A = \frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{SO4} \times E_{SO4,TCE}}{K_{SO4_SO4}} + \frac{C_{PCE} \times E_{PCE,TCE}}{K_{PCE_SO4}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_SO4}}\right)} \qquad (2\text{-}37)$$

$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_SO4}}$$

$$R^2_{TCE_réd_SO4} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_SO4}$$

L'évolution des sulfates est décrite par :

$$R_{SO4_réd_SO4} = -V_{\max_SO4} \times \min[R_A, R_D]$$
$$R_A = \frac{C_{SO4}}{C_{SO4} + K_{SO4}\left(1 + \frac{C_{PCE} \times E_{PCE,SO4}}{K_{PCE_SO4}} + \frac{C_{TCE} \times E_{TCE,SO4}}{K_{TCE_SO4}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,SO4}}{K_{DCE_SO4}}\right)} \quad (2\text{-}38)$$
$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_SO4}}$$

- Donneur d'électrons (COD)

$$R_{COD_réd_SO4} = \alpha_3 Y_{COD/SO4} R_{SO4_réd_SO4} + \beta_3 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_SO4} + \chi_3 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} + \delta_3 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4} \quad (2\text{-}39)$$

L'équation formelle de dégradation du TCE en conditions sulfato-réductrices avec le benzène comme unique donneur s'écrit :

$$3\ C_2HCl_3 + C_6H_6 + 3\ SO_4^{2-} \rightarrow 3\ C_2H_2Cl_2 + 3\ HS^- + 6\ CO_2 + 3\ Cl^- \quad (2\text{-}40)$$

Sur cet exemple, α_3 et χ_3 valent 1/3.

- Produits de dégradation (CO_2 et Cl^-)

$$R_{CO2_réd_SO4} = -a_3 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_SO4} \quad (2\text{-}41a)$$
$$R_{Cl_réd_SO4} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_SO4} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4} \quad (2\text{-}41b)$$

Sur l'exemple de l'équation (2-40), a_3 vaut 6.

Réduction sous conditions méthanogènes du TCE

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1.2.2.4, le métabolisme bactérien en conditions méthanogènes est plus complexe que sous les autres conditions redox. En occultant le rôle de l'acétate et de l'hydrogène, le CO_2 est à la fois consommé comme accepteur d'électrons (et transformé en méthane CH_4) et produit par oxydation du donneur d'électrons (COD). Nous proposons de séparer le terme réactionnel du CO_2 en deux parties : une partie liée à sa production par oxydation du COD, et une partie liée à sa consommation comme accepteur d'électrons.

- Accepteurs d'électrons (TCE, autres OHV et CO_2)

$$R_{TCE_réd_CO2} = R^1_{TCE_réd_CO2} + R^2_{TCE_réd_CO2}$$
$$R^1_{TCE_réd_CO2} = -V_{\max_TCE_CO2} \times \min[R_A, R_D]$$
$$R_A = \frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{CO2} \times E_{CO2,TCE}}{K_{CO2_CO2}} + \frac{C_{PCE} \times E_{PCE,TCE}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_CO2}}\right)} \quad (2\text{-}42)$$
$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}$$
$$R^2_{TCE_réd_CO2} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_CO2}$$

L'évolution du CO_2 est décrite par la somme de deux équations :

$$R_{CO2_réd_CO2} = R_{CO2_{cons}_CO2} + R_{CO2_{prod}_CO2}$$

$$R_{CO2_{cons}_CO2} = -V_{\max_CO2_CO2} \times \min\left[R_A, R_D\right]$$

$$R_A = \frac{C_{CO2}}{C_{CO2} + K_{CO2}\left(1 + \frac{C_{PCE} \times E_{PCE,CO2}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{TCE} \times E_{TCE,CO2}}{K_{TCE_CO2}} + \frac{C_{DCE} \times E_{DCE,CO2}}{K_{DCE_CO2}}\right)} \qquad (2\text{-}43)$$

$$R_D = \frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}$$

Le terme réactionnel $R_{CO2cons}$ concerne uniquement la description de la consommation du CO_2 comme accepteur d'électrons, en compétition par conséquent avec les organo-chlorés.

- Donneur d'électrons (COD)

$$R_{COD_réd_CO2} = \alpha_4 Y_{COD/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2} + \beta_4 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_CO2} + \chi_4 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} + \delta_4 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2} \qquad (2\text{-}44)$$

L'évolution du COD dépend, pour ce qui est du CO_2, uniquement de la quantité qui est utilisée comme accepteur d'électrons et nécessite la présence d'un donneur, donc uniquement du terme $R_{CO2cons}$.

L'équation formelle de dégradation du TCE en conditions méthanogènes avec le benzène comme unique donneur s'écrit :

$$3\ C_2HCl_3 + C_6H_6 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ C_2H_2Cl_2 + 3\ CH_4 + 3\ CO_2 + 3\ H^+ + 3\ Cl^- \qquad (2\text{-}45)$$

Sur cet exemple, α_4 et χ_4 valent 1/3.

- Produits de dégradation (CO_2, méthane et Cl^-)

$$R_{CO2_{prod}_CO2} = -a_4 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_CO2} \qquad (2\text{-}46a)$$

$$R_{Cl_réd_CO2} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_CO2} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2} \qquad (2\text{-}46b)$$

$$R_{methane_réd_CO2} = -Y_{methane/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2} \qquad (2\text{-}46c)$$

A l'instar de ce qui a été dit pour le COD, la production de méthane est uniquement liée à la consommation du CO_2 comme accepteur d'électrons, donc au terme $R_{CO2cons}$. Le terme $R_{CO2prod}$ quant à lui est équivalent au terme de production du CO_2 tel qu'il a pu être écrit sous les autres conditions redox.
Sur l'exemple de l'équation (2-45), a_4 vaut 3.

Traitement mathématique des constituants « oxydés »

Comme nous l'avons déjà signalé, les quatre constituants « oxydés » (TCEox, DCEox, VCox et ETHox) supplémentaires ont été introduits dans le modèle dans le but de quantifier la part d'oxydation pour les composés qui peuvent subir à la fois les mécanismes d'oxydation et de réduction, à savoir TCE, DCE, VC et ETH. Ces quatre constituants ne sont pas transportés (i.e. ils ne sont pas soumis aux mécanismes de convection et de dispersion), leur évolution est donc juste due au mécanisme d'oxydation sous conditions aérobies. L'équation de conservation de la masse (2-5) se simplifie donc pour ces constituants en :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i \qquad (2\text{-}47)$$

Plaçons-nous à titre d'exemple dans une zone du modèle où les mécanismes d'oxydation aérobie et de réduction sous conditions dénitrifiantes agissent de manière concomitante. Pour l'espèce TCE par exemple, le terme réactionnel de biodégradation, R_{TCE}, est la somme de la contribution des mécanismes d'oxydation ($R_{TCE_ox_O2}$) et de réduction ($R_{TCE_réd_NO3}$) : $R_{TCE} = R_{TCE_ox_O2} + R_{TCE_réd_NO3}$..

Dans ces conditions, le terme réactionnel de l'espèce « oxydée » TCEox est défini de la manière suivante :

$$R_{TCEox} = -R_{TCE_ox_O2} \tag{2-48}$$

Le signe « - » provient du fait que, le TCE étant consommé, son terme réactionnel est négatif, tandis que nous voulons faire apparaître l'espèce TCEox (concentration positive). La résolution du système couplé d'équations par le modèle numérique (voir chapitre 3.1.4) aboutit à une concentration en l'espèce TCEox, nommée CTCEox, qui correspond à la concentration oxydée de TCE, c'est-à-dire la concentration en TCE qui a été consommée par le mécanisme d'oxydation. La concentration réduite en TCE, c'est-à-dire la concentration en TCE qui a été consommée par le mécanisme de déchloration réductrice, s'obtient par différence de la manière suivante :

- concentration finale calculée en TCE : CTCE (somme des mécanismes d'oxydation et de réduction),
- concentration finale oxydée calculée en TCE : CTCEox,
- donc concentration finale réduite en TCE : CTCE – CTCEox.

L'intérêt de l'utilisation des composés « oxydés » tient au fait que, en terme de métabolites et de produits finaux de réaction, les mécanismes d'oxydation et de réduction ne sont pas équivalents. Prenant l'exemple de la dégradation d'1 mole de TCE :

- le mécanisme d'oxydation aboutit à la formation de 3 moles d'ions chlorures et d'1 mole de CO_2,
- le mécanisme de réduction aboutit à la formation d'1 mole d'ions Cl^- et d'1 mole de DCE.

Il est donc utile, pour vérifier que le bilan de masse sur les ions chlorures est correct (i.e. qu'il n'y a pas de production ni de disparition d'ions chlorures non contrôlée), de pouvoir quantifier les concentrations en composés organo-chlorés oxydées et réduites.

2.2.2.2 Paramètres et variables d'état

Les paramètres (paramètres stricto sensu et variables d'état) utilisés dans l'expression des cinétiques de dégradation sont résumés dans le Tableau 2-23.
Le Tableau 2-24 présente les moyens d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation, paramètres stricto sensu et variables d'état.

Nous parlerons plus en détail dans le chapitre 3.2 de la paramétrisation du modèle, avec un discours orienté vers la détermination de paramètres propres à chaque site à partir des mesures de terrain. Néanmoins, nous pouvons poser ici les bases de l'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation.

Les variables d'état correspondent aux concentrations des constituants modélisés. Les concentrations des 13 constituants « réels » sont mesurées sur le terrain, le but d'une modélisation numérique est de recréer ces concentrations en calant le modèle numérique. Trois particularités sont à noter :

- le paramètre COD renseigné dans le modèle correspond à une adaptation du paramètre analytique COD, donc nécessite un calcul préalable à l'introduction dans le modèle,
- l'éthane n'est pas mesuré en routine sur les sites pollués, son initialisation dans le modèle est basée sur la supposition qu'il est absent à la mise en place de la source de pollution,
- les composés « oxydés » ainsi que le méthane sont initialisés à 0 et sont calculés par le modèle.

Tableau 2-23 : Paramètres utilisés dans les cinétiques de dégradation

Paramètre	Unité	Définition
C	ML^{-3}	Concentration d'un constituant dans l'eau
Vmax	$ML^{-3}T^{-1}$	Taux (vitesse) apparent maximal de dégradation d'un constituant
K	ML^{-3}	Constante de demi-saturation (ou constante de demi-vitesse ou constante de Michaelis-Menten)
α, β, χ, δ, ε	-	Paramètres stœchiométriques liant l'évolution du COD (ainsi que des chlorés en zone aérobie) et des accepteurs d'électrons (inorganiques et chlorés) ; l'indice 1 fait référence à l'oxydation, l'indice 2 à la réduction sous conditions dénitrifiantes, l'indice 3 à la réduction sous conditions sulfato-réductrices et l'indice 4 à la réduction sous conditions méthanogènes
a, b, c, d, e	-	Paramètres stœchiométriques liant l'évolution du CO_2 et des donneurs d'électrons (COD et OHV en conditions aérobies) ; l'indice 1 fait référence à l'oxydation, l'indice 2 à la réduction sous conditions dénitrifiantes, l'indice 3 à la réduction sous conditions sulfato-réductrices et l'indice 4 à la réduction sous conditions méthanogènes
$Y_{C1/C2}$	-	Rapport des masses molaires entre le composé 1 et le composé 2 ; ce paramètre assure le passage d'un formalisme écrit en mole (équation classique d'oxydo-réduction) à un formalisme écrit en masse (utilisé dans le modèle numérique, où les concentrations sont des concentrations massiques et non des concentrations molaires)
$E_{C1,C2}$	-	Facteur d'inhibition, paramètre adimensionnel représentant la compétition entre différents composés. Par exemple, le terme $E_{DCE,NO3}$ représente l'influence inhibitrice du DCE, vis-à-vis des nitrates, pour la consommation des électrons, c'est-à-dire le fait que le DCE et les nitrates sont en compétition pour capter les électrons disponibles dans le milieu

Tableau 2-24 : Méthodes d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation

Paramètre	Issu de la littérature	Issu du calage du modèle	Mesuré sur le terrain	Interprétation de données analytiques
Variables d'état				
PCE			**X**	
TCE			**X**	
DCE			**X**	
VC			**X**	
ETH			**X**	
O_2			**X**	
NO_3^-			**X**	
SO_4^{2-}			**X**	
CO_2			**X**	
COD			**X**	**X**
Cl^-			**X**	
Ethane	Non analysé en routine sur le terrain, donc initialisé à 0 dans le modèle			
Méthane	Initialisé à 0			
TCEox	Initialisé à 0			
DCEox	Initialisé à 0			
VCox	Initialisé à 0			
ETHox	Initialisé à 0			
Paramètres				
Vmax	**X**	**X**		**X**
K	**X**	**X**		**X**
α, β, χ, δ, ε				**X**
a, b, c, d, e				**X**
$Y_{C1/C2}$				**X**
$E_{C1,C2}$	**X**			**X**

En ce qui concerne les paramètres stricto sensu :

- les paramètres des lois cinétiques de dégradation, Vmax et K, peuvent reposer sur des valeurs issues de la littérature, ou mieux sur des mesures propres au site étudié, mais, étant donné leur variabilité, devront sans doute être ajustés par calage du modèle au cours des futures simulations ;
- les paramètres stœchiométriques α, β, χ, δ, ε et a, b, c, d, e s'obtiennent par l'écriture formelle des équations de dégradation ; leur détermination nécessite la connaissance de la formule chimique moyenne du COD, donc ils doivent être calculés pour chaque site après détermination du COD ;
- les paramètres $Y_{C1/C2}$ sont des constantes, sauf ceux qui intègrent le COD, car là aussi la connaissance de la masse molaire du COD, donc de sa formule chimique, est requise ; le calcul doit donc se faire également pour chaque site étudié,

Les paramètres $Y_{C1/C2}$ qui sont indépendants des conditions de site réel sont présentés dans le Tableau 2-25.

Tableau 2-25 : Valeur des coefficients $Y_{C1/C2}$

Composé	Valeurs des coefficients $Y_{C1/C2}$
COD	$Y_{COD/PCE}$ dépend de la nature du COD $Y_{COD/TCE}$ dépend de la nature du COD $Y_{COD/DCE}$ dépend de la nature du COD $Y_{COD/SO4}$ dépend de la nature du COD $Y_{COD/CO2}$ dépend de la nature du COD $Y_{COD/NO3}$ dépend de la nature du COD
Cl	$Y_{Cl/PCE}$ = 0,214 $Y_{Cl/TCE}$ = 0,270 $Y_{Cl/DCE}$ = 0,366 $Y_{Cl/VC}$ = 0,567
CO2	$Y_{CO2/COD}$ dépend de la nature du COD $Y_{CO2/TCE}$ = 0,335 $Y_{CO2/DCE}$ = 0,454 $Y_{CO2/VC}$ = 0,704 $Y_{CO2/ETH}$ = 1,569
O2	$Y_{O2/COD}$ dépend de la nature du COD $Y_{O2/TCE}$ = 0,244 $Y_{O2/DCE}$ = 0,330 $Y_{O2/VC}$ = 0,512 $Y_{O2/ETH}$ = 1,141
TCE	$Y_{TCE/PCE}$ = 0,792
DCE	$Y_{DCE/TCE}$ = 0,738
VC	$Y_{VC/DCE}$ = 0,645
ETH	$Y_{ETH/VC}$ = 0,449
Ethane	$Y_{Ethane/ETH}$ = 1,072
Méthane	$Y_{Méthane/CO2}$ = 0,365

- les paramètres d'inhibition $E_{C1,C2}$ peuvent se déterminer par un rapport de cinétiques de dégradation (Vmax) dans les mêmes conditions environnementales ; leur détermination est donc assujettie à la détermination des taux maximaux de dégradation Vmax.

2.3 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2

Dans cette seconde partie, nous avons présenté les hypothèses et postulats à la base de l'élaboration d'un modèle conceptuel et mathématique de biodégradation des chloroéthènes, puis les aspects originaux des modèles développés.

Le chapitre 2.1 était consacré à l'élaboration du modèle conceptuel de biodégradation, et a permis de dégager les points essentiels suivants :

- Nous avons fait un choix sur les constituants pris en compte dans le modèle, en particulier sur les accepteurs d'électrons (non prise en compte du fer et du manganèse) et les donneurs d'électrons (un donneur unique autre que les OHV considéré, le COD).
- Nous avons décidé de ne pas prendre en compte la biomasse de manière explicite, étant donné que sa prise en compte engendrerait plus de difficultés (tant en terme de caractérisation sur le terrain que de description dans le modèle) que de réels avantages.
- En fonction de l'observation de la réalité biologique, mécanistique et thermodynamique des mécanismes de biodégradation en environnement naturel, nous avons sélectionné des mécanismes de dégradation actifs pour chaque composé chloré modélisé.

Le chapitre 2.2 avait pour objet de présenter l'élaboration du modèle mathématique de biodégradation. Plusieurs points sont à retenir quant à ce modèle :

- Il est basé sur des cinétiques hyperboliques, cinétiques de type Michaelis-Menten modifiées pour prendre en compte le caractère séquentiel de la déchloration réductrice des composés organo-chlorés ainsi que la compétition entre les donneurs d'électrons d'une part (COD et organo-chlorés), les accepteurs d'électrons d'autre part (composés chlorés et accepteurs inorganiques).
- Par ailleurs, les cinétiques élaborées présentent quelques aspects originaux, comme la prise en compte du minimum des termes de Michaelis pour représenter l'importance du réactif limitant sur la dégradation, et de facteurs d'inhibition permettant de considérer les différences dans les cinétiques de consommation des accepteurs et donneurs d'électrons.

L'écriture des équations de conservation de la masse pour les 17 constituants modélisés aboutit à l'obtention d'un système de 17 équations couplées non linéaires qui ne peut pas être résolu de manière analytique. Ce système d'équations est approché par la méthode des différences finies et résolu numériquement dans un code de calcul. La partie suivante a pour objectifs de présenter le modèle numérique développé, de le tester et le vérifier selon divers processus et de proposer des méthodes de paramétrisation du modèle à l'aide de données issues de sites réels pollués.

CHAPITRE 3

Modélisation numérique de la biodégradation des chloroéthènes

3 - MODELISATION NUMERIQUE DE LA BIODEGRADATION DES CHLOROETHENES

Cette troisième partie possède trois objectifs principaux :

- Elaboration et test du modèle numérique prenant en compte la biodégradation des chloroéthènes,
- Proposition et développement de méthodes d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation de la biodégradation à différentes échelles,
- Vérification du modèle numérique, par interprétation d'une expérience de biodégradation en laboratoire, comparaison avec le code RT3D (Clement, 1997 et 2001 ; Clement et al., 2000) sur un cas théorique de grande dimension, et confrontation avec les données d'un site réel par mise en œuvre du code et comparaison avec le code numérique UTCHEM (de Blanc et al., 1996).

3.1 ELABORATION DU MODELE NUMERIQUE

3.1.1 Aperçu du code numérique DULAMO

Le phénomène de biodégradation est l'un des mécanismes permettant l'atténuation naturelle des teneurs en polluants dans les milieux souterrains. Cependant, un code numérique ayant la prétention de représenter de la manière la plus fidèle possible la dynamique de l'ensemble des mécanismes auxquels est soumis une pollution dans un milieu souterrain ne peut pas se restreindre à traiter uniquement l'aspect biodégradation, il doit intégrer les autres mécanismes d'atténuation naturelle, au minimum la convection et la dispersion. Comme il a déjà été précisé dans le chapitre 2.1.1, ces mécanismes sont bien connus et leur représentation mathématique est maîtrisée et utilisée dans l'intégralité des codes numériques disponibles. Il ne nous a donc pas semblé utile de reconstruire depuis la base un code numérique permettant de simuler ces mécanismes. Au contraire, nous nous sommes appuyés sur un code numérique existant mis à notre disposition, le code DULAMO développé par Schäfer et Kobus (1990), en l'adaptant et en profitant des techniques de résolution numériques déjà programmées.

Le programme DULAMO (pour DUal LAyer MOdel) est un modèle numérique à double couche, écrit en FORTRAN, qui décrit le transport réactif d'un composé dissous en conditions monodimensionnelles à l'intérieur d'un tube de courant. En fonction des paramètres de transport et d'écoulement (vitesse de convection) sélectionnés, le modèle peut être utilisé pour représenter un système à double couche (une couche rapide A et une couche lente voire immobile B, utilisé pour modéliser un aquifère et son substratum imperméable) ou un système à couche unique (représentation classique d'un aquifère). La structure du modèle est illustrée sur la Figure 3-17.

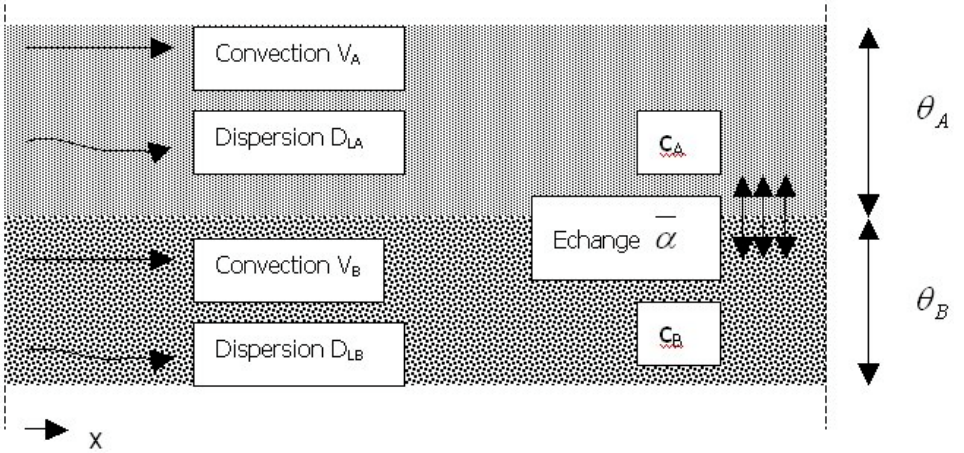


Figure 3-17 : Modèle DULAMO

Le transport dans chaque couche est décrit par l'équation monodimensionnelle de convection – dispersion avec prise en compte d'un terme d'échange (analogue à un terme puits-source) le long de la surface de séparation entre les deux couches A et B (Skopp et al., 1981) :

$$\theta_A \frac{\partial C_A}{\partial t} + \bar{\alpha}(C_A - C_B) = \theta_A D_{LA} . \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \theta_A V_A . \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3\text{-}49a)$$

$$\theta_B \frac{\partial C_B}{\partial t} + \bar{\alpha}(C_B - C_A) = \theta_B D_{LB} . \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \theta_B V_B . \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (3\text{-}49b)$$

avec C_A [ML^{-3}] et C_B [ML^{-3}], V_A [LT^{-1}] et V_B [LT^{-1}], D_{LA} [L^2T^{-1}] et D_{LB} [L^2T^{-1}], θ_A [-] et θ_B [-] respectivement les concentrations des composés dissous, les vitesses de convection, les coefficients de dispersion longitudinale et les porosités cinématiques dans les couches A et B, et $\bar{\alpha}$ [T^{-1}] le coefficient d'échange. Il est supposé qu'au sein de chaque couche, les gradients de concentration n'existent que dans la direction de l'écoulement et que le transfert de masse à travers la frontière entre les deux couches est proportionnel à la différence de concentration entre ces deux couches.

Le code DULAMO permet donc la modélisation de l'écoulement et du transport de deux composés (un composé par couche) soumis aux mécanismes de convection, dispersion et échange entre couches. Pour l'application de ce code à la modélisation classique d'un aquifère pollué par des composés en phase aqueuse (composés dissous), il n'est pas intéressant de conserver le système de double couche ni par conséquent le terme puits-source d'échange entre ces deux couches. Au contraire, afin de pouvoir modéliser l'écoulement et le transport réactif par convection, dispersion et biodégradation de plusieurs composés dissous dans un aquifère monodimensionnel et homogène, il est nécessaire d'apporter au code DULAMO des modifications à deux niveaux :

- si n est le nombre total de constituants à modéliser (dans le modèle de biodégradation développé, n=17), il faut ajouter (n-2) équations de conservation de la masse ; les équations différentielles existantes doivent être adaptées au problème d'un aquifère à simple porosité : les porosités θ_A et θ_B (voir Figure 3-17) sont renommées « porosité θ », les vitesses de convection V_A et V_B sont renommées « vitesse V », les coefficients de dispersion longitudinale D_{LA} et D_{LB} sont renommés « dispersion D_L », les concentrations C_A et C_B sont remplacées par les concentrations des composés à modéliser ; chaque constituant modélisé se déplace à la même vitesse V et subit la même dispersion longitudinale D_L ;
- remplacement du terme puits-source d'échange entre les deux couches par les termes réactionnels R_i décrits dans les parties précédentes.

3.1.2 Méthodes de discrétisation et techniques de résolution numérique

Comme le rappellent Quintard et al. (2004), les modèles qui décrivent les mécanismes d'atténuation naturelle conduisent finalement à l'obtention d'équations aux dérivées partielles associées à un ensemble de conditions initiales et aux limites, comme l'équation (2-5) présentée dans le chapitre 2.2.1.1. Il est dans la plupart des cas impossible de résoudre analytiquement ces équations. On est ainsi amené à développer des méthodes numériques qui permettent d'aboutir à une solution discrète approchée de la solution réelle, qui converge vers la solution exacte lorsque les pas d'espace et de temps utilisés tendent vers 0.

Après adaptation du modèle DULAMO, l'équation de conservation de la masse utilisée pour décrire l'évolution d'un constituant j dans un aquifère monodimensionnel et homogène soumis aux mécanismes de convection, dispersion et biodégradation est :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - U \frac{\partial C_j}{\partial x} + R_j \quad (3\text{-}50)$$

avec t [T] le temps, x [L] la variable d'espace, C_j [ML^{-3}] la concentration dans l'eau du composé dissous, U [LT^{-1}] la vitesse moyenne de pores (vitesse d'écoulement), D [L^2T^{-1}] le coefficient de dispersion longitudinal (en négligeant le phénomène de diffusion moléculaire, D est défini par $D = \alpha_L.U$, où α_L. [L] est la dispersivité longitudinale) et R_j le terme cinétique de biodégradation défini dans les chapitres précédents.

Dans le modèle développé, cette équation de conservation de la masse est valable uniquement pour les 13 constituants réels transportés (voir Tableau 2-17 au chapitre 2.1.2.5). Pour les 4 constituants « oxydés », qui ne sont pas transportés, l'équation d'évolution se simplifie en :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j \tag{3-51}$$

Au final, nous obtenons un système non linéaire de 17 équations aux dérivées partielles couplées qui est approché par la méthode des différences finies. Quintard et al. (2004) précisent que la méthode des différences finies est la méthode numérique la plus employée depuis plus de 50 ans pour résoudre les équations aux dérivées partielles. Le principe de cette méthode est de remplacer les dérivées par des différences. Pour cela, le modèle est divisé en cellules, ou mailles, de taille variable dans notre cas, et les grandeurs caractéristiques du modèle (dans notre cas les concentrations) sont calculées pour chaque maille pour donner une valeur moyenne au centre de la maille.
Prenons l'exemple d'une fonction quelconque $f(x)$. L'écriture d'un développement en série de Taylor au voisinage de l'abscisse x donne :

$$f(x+\Delta x) = f(x) + \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \ldots \tag{3-52}$$

$$f(x-\Delta x) = f(x) - \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \ldots \tag{3-53}$$

La dérivée d'ordre 1 de la fonction f(x) peut être approchée de trois manières différentes :

- Approximation en différences finies amont :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \tag{3-54}$$

Dans ce cas, l'erreur de troncature, définie par $O(\Delta x) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x)\Delta x + \ldots\ldots$, est d'ordre 1.

- Approximation en différences finies aval :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x) - f(x-\Delta x)}{\Delta x} + O(\Delta x) \tag{3-55}$$

Ces deux approximations négligent les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 dans le développement en série de Taylor.

- Approximation en différences finies centrées :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{f(x+\Delta x) - f(x-\Delta x)}{2\Delta x} + O(\Delta x^2) \tag{3-56}$$

Cette approximation en différence centrée néglige les termes d'ordre supérieur ou égal à 3.

Les dérivées d'ordre 2 sont obtenues en additionnant les équations (3-52) et (3-53) :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \approx \frac{f(x+\Delta x) - 2f(x) + f(x-\Delta x)}{\Delta x^2} + O(\Delta x^3) \tag{3-57}$$

Dans ce cas, ce sont les termes d'ordre supérieur ou égal à 4 qui sont négligés.

Quelque soit la méthode d'approximation choisie, le fait de négliger les termes d'ordre supérieur entraîne l'introduction d'une diffusion numérique qui est inhérente à la méthode de discrétisation des différences finies. Cependant, cette diffusion numérique est en ordre de grandeur assez réduite par

rapport à la dispersion cinématique longitudinale et ne nuit pas à l'interprétation des résultats de la modélisation numérique.

En ce qui concerne la discrétisation temporelle, elle peut être soit explicite (les données sont exprimées à l'instant *t*), soit implicite (les données sont exprimées à l'instant $t+\Delta t$, Δt étant le pas de temps de calcul).

Dans le modèle numérique développé, nous conservons les méthodes de discrétisation temporelle et spatiale utilisées à l'origine par Schäfer et Kobus (1990). Elles sont présentées dans le Tableau 3-26.

Tableau 3-26 : Méthodes de discrétisation utilisées

Mécanisme	Discrétisation temporelle	Discrétisation spatiale
Convection	Explicite	Différences aval
Dispersion	Implicite	Différences centrées
Biodégradation	Explicite	Formulation par maille

- Constituants transportés

Pour un constituant *j* transporté, la discrétisation de l'équation de conservation de la masse (3-50) en utilisant les méthodes présentées dans le Tableau 3-26 donne, pour la maille *i* et le temps *t* :

$$\frac{C_i^{t+\Delta t} - C_i^t}{\Delta t} = D\frac{C_{i+1}^{t+\Delta t} - 2C_i^{t+\Delta t} + C_{i-1}^{t+\Delta t}}{\Delta x.\Delta x} - U\frac{C_i^t - C_{i-1}^t}{\Delta x} + R_i \qquad (3\text{-}58)$$

avec Δt le pas de temps de calcul et Δx le pas d'espace (égal à la taille de la maille considérée), soit :

$$C_{i-1}^{t+\Delta t}\left[\frac{D}{\Delta x^2}\right] + C_i^{t+\Delta t}\left[-2\frac{D}{\Delta x^2} - \frac{1}{\Delta t}\right] + C_{i+1}^{t+\Delta t}\left[\frac{D}{\Delta x^2}\right] = C_{i-1}^t\left[-\frac{U}{\Delta x}\right] + C_i^t\left[\frac{U}{\Delta x} - \frac{1}{\Delta t}\right] - R_i \qquad (3\text{-}59)$$

Les termes de convection et de biodégradation étant codés en explicite en ce qui concerne la discrétisation temporelle, les données (i.e les concentrations des différents constituants) sont connues à l'instant *t* et pour toutes les mailles *i*. Le membre de droite de l'équation (3-59) est donc entièrement déterminé à l'instant *t*. Les inconnues sont les concentrations des différentes espèces à l'instant $t+\Delta t$. L'équation (3-59) peut se formaliser sous la forme suivante :

$$\begin{gathered}(AA)C_{i-1}^{t+\Delta t} + (BB)C_i^{t+\Delta t} + (CC)C_{i+1}^{t+\Delta t} = DD \\ \text{avec} \\ AA = CC = \frac{D}{\Delta x^2} \\ BB = -2\frac{D}{\Delta x^2} - \frac{1}{\Delta t} \\ DD = C_{i-1}^t\left[-\frac{U}{\Delta x}\right] + C_i^t\left[\frac{U}{\Delta x} - \frac{1}{\Delta t}\right] - R_i\end{gathered} \qquad (3\text{-}60)$$

les termes AA, BB et CC étant constants.
A partir de l'équation (3-60), nous obtenons un système de 13 équations pour les 13 constituants transportés qui est résolu par l'algorithme de Thomas, technique de résolution numérique basée sur la méthode d'élimination de Gauss.

Le terme de convection étant codé par un schéma explicite en temps, un critère de stabilité doit être respecté pour s'assurer de la stabilité de la solution (absence d'oscillations). Ce critère de stabilité est connu sous le nom de critère de Courant, et s'exprime sous la forme du nombre de Courant-Friedrich-Levy CFL qui doit respecter la relation suivante :

$$CFL = \frac{U\Delta t}{\Delta x} \leq 1 \qquad (3\text{-}61)$$

Ce critère exprime le fait qu'il ne peut pas quitter, dans une maille, plus de masse au prochain pas de temps qu'il n'y en a initialement dans cette même maille. Par contre, ce critère n'assure que la stabilité de la solution vis-à-vis du mécanisme de convection. Comme nous l'illustrerons dans le chapitre 3.1.4, la formulation explicite du terme de biodégradation, si elle a l'avantage de la simplicité de codage et permet l'expression de la fonction « minimum » des termes de Michaelis, peut engendrer des oscillations si le phénomène de biodégradation se déroule très rapidement par rapport au phénomène de convection. Dans ces conditions, il pourrait être dégradé dans une maille plus de masse de constituant que la masse qui rentre dans cette même maille par convection, ce qui engendrerait nécessairement des problèmes numériques. Dans ce cas, le pas de temps initial, déterminé pour respecter un critère de Courant CFL=1, doit être diminué, ce qui introduit une diffusion numérique équivalente théoriquement à la longueur d'une demi-maille dans un schéma en différences finies. Nous illustrerons cela plus en détail dans le chapitre 3.1.4.

- Constituants non transportés

Pour un constituant *j* non transporté, en l'occurrence pour les 4 constituants « oxydés », l'équation de conservation de la masse (3-51) est approchée par des différences finies d'ordre 1 (schéma d'Euler) pour donner, pour la maille *i* et le temps *t* :

$$\frac{C_i^{t+\Delta t} - C_i^t}{\Delta t} = R_i \tag{3-62}$$

soit directement :

$$C_i^{t+\Delta t} = R_i.\Delta t + C_i^t \tag{3-63}$$

Le terme réactionnel R_i étant formulé par maille, il est connu à l'instant *t*. Le calcul de la concentration du constituant *j* non transporté se fait donc directement par l'équation (3-63), qui ne nécessite donc pas l'utilisation d'un algorithme numérique de résolution.

3.1.3 Descriptif fonctionnel

3.1.3.1 Structure du programme

L'organigramme fonctionnel du programme est présenté sur la Figure 3-18.
Le programme est organisé en différents fichiers :

- le code numérique proprement dit, sous la forme du code source en FORTRAN 90 (extension *.f90) et du programme exécutable (extension *.exe) au format MS-DOS,
- le fichier « Entree » comprenant les données d'entrée,
- le fichier « Controle » réécrivant les données d'entrée et permettant de contrôler la validité de ces données,
- les fichiers de résultat « Sortie1_xx » fournissant les concentrations et les termes réactionnels en fonction du temps pour les différentes abscisses sélectionnées (au maximum 10 points de sauvegarde des résultats),
- le fichier de résultat « Sortie2 » fournissant les concentrations et les termes réactionnels en fonction de l'espace (*x)* pour les différents temps de calcul sélectionnés (au maximum 10 temps de sauvegarde des résultats).

De manière succincte, les données d'entrée sont lues dans le fichier « Entree ». Après vérification de leur validité (la vitesse de pore et la taille des mailles ne doivent pas être nulles) a lieu la résolution numérique du système d'équations où les concentrations et les termes réactionnels sont calculés pour chaque maille dans une boucle temporelle selon l'algorithme de Thomas en ce qui concerne les constituants transportés. Comme nous l'avons vu auparavant, le calcul est direct pour les 4 constituants non transportés. Les termes réactionnels *R* sont calculés, pour chacune des zones redox déterminées par « switch » sur les concentrations en accepteurs d'électrons inorganiques, de deux manières différentes (voir en particulier l'annexe 2) :

- pour les OHV et les accepteurs d'électrons inorganiques dont le terme *R* est décrit de manière directe par une cinétique hyperbolique, le programme fait appel à des sous-routines (voir chapitre 3.1.3.3),
- pour le COD et les produits de dégradation (ions chlorures, méthane et éthane) dont le terme *R* est décrit sous la forme d'une somme de termes réactionnels pour les composés liés affectés de coefficients stœchiométriques, le terme *R* est défini directement dans le programme principal.

Le calcul se termine quand le temps total de simulation souhaité (TSIM) est atteint.

3.1.3.2 Données d'entrée, conditions initiales et aux limites

Une revue des données d'entrée, incluant les conditions initiales (CI) et les conditions aux limites (CL) nécessaires au code, renseignées dans le fichier « Entree », permet de définir les principales caractéristiques et possibilités du modèle.

- Caractéristiques du domaine modélisé : NX, DX, TSIM

Le code permet la modélisation d'un domaine de taille NX×DX, avec NX le nombre de mailles et DX la taille d'une maille, qui peut être variable sur le domaine modélisé. Le temps total de simulation souhaité est renseigné dans la variable TSIM.

- Paramètre d'ajustement du pas de temps : FACTEMPS

Nous avons déjà abordé le fait que les cinétiques relatives des mécanismes de biodégradation et de convection pouvaient engendrer des oscillations de la solution. La variable FACTEMPS, utilisée pour diminuer le pas de temps calculé initialement pour respecter un nombre de Courant CFL=1, permet de pallier à ce problème en diminuant le pas de temps lorsque les paramètres de biodégradation définissent un mécanisme rapide par rapport au mécanisme de convection.

- Caractéristiques de l'écoulement : UX, ALPHAL

L'objectif du code est de modéliser le transport réactif de constituants dissous dans un aquifère dans lequel l'écoulement d'eau se fait de manière monodimensionnelle et homogène. Dans ces conditions, le seul paramètre d'écoulement nécessaire est la vitesse d'écoulement UX (vitesse moyenne de pores) dans la direction d'écoulement. ALPHAL correspond à la dispersivité longitudinale dans le sens de l'écoulement.

- Conditions initiales : CPCE, CTCE, CDCE, CVC, CETH, CO2, CNO3, CSO4, CCO2, CCOD, CCl, Cethane

Pour les constituants principaux modélisés, il faut définir une concentration initiale (à t=0) sur tout le domaine, qui peut être soit constante sur tout le domaine, soit constante pour un groupe de mailles donné.

- Définition de la source de pollution : DZ, C0_PCE, C0_TCE, C0_DCE, C0_VC

Il s'agit de conditions aux limites de type Dirichlet. La source de pollution est définie par sa durée DZ (qui peut être égale ou inférieure au temps total de simulation TSIM) et les concentrations constantes pendant cette durée des quatre principaux organo-chlorés (PCE, TCE, DCE et VC). Cette source de pollution est définie à l'entrée du modèle dans la maille I=1.

- Paramètres cinétiques de biodégradation

Il s'agit là de définir, pour chacune des zones redox modélisées, les paramètres cinétiques liés à l'ensemble des constituants modélisés : les VMAX (taux maximal apparent de dégradation), K (constante de demi-saturation), a,b… et α,β… (coefficients stœchiométriques), E (facteur d'inhibition), ainsi que les termes Y (rapport de masses molaires) liés au COD, car ces termes dépendent de la formule chimique du COD et peuvent donc être différents à chaque simulation.

- Sauvegarde des résultats : ABSMAILLE, NUTEMPS

Il s'agit ici de définir les abscisses des mailles (ABSMAILLE) dans lesquelles seront sauvegardées les résultats C=f(t) et R=f(t) dans les fichiers de sortie « Sortie1_xx », et les temps (NUTEMPS) de sauvegarde des résultats C=f(x) et R=f(x) dans le fichier « Sortie2 ». Chaque sauvegarde peut se faire en 10 endroits et à 10 temps différents.

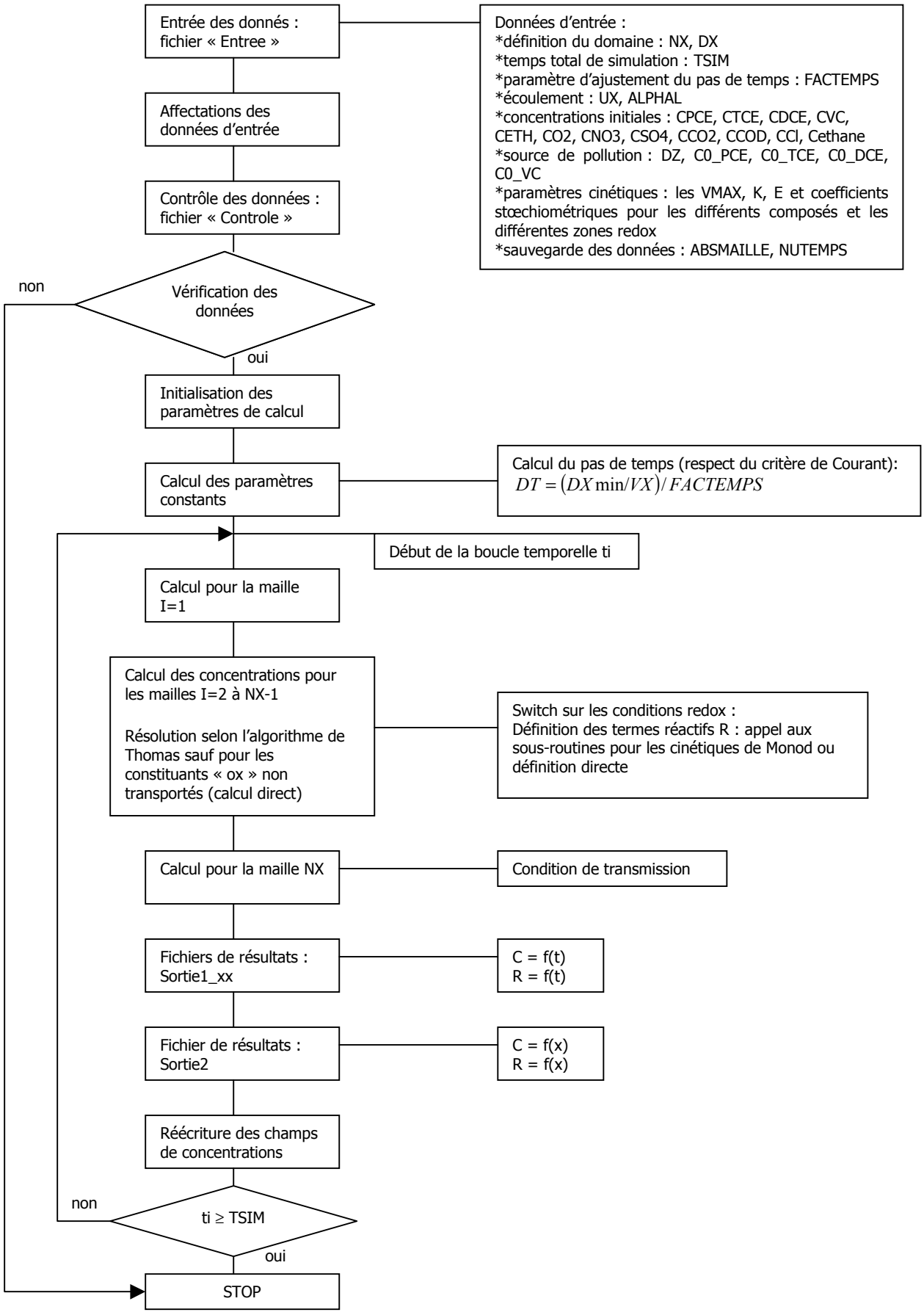


Figure 3-18 : Organigramme fonctionnel du programme

Les conditions aux limites sont définies par :

- A l'entrée du modèle : conditions de Dirichlet
  - Concentrations constantes en PCE, TCE, DCE et VC pendant une durée de temps choisie, qui peut être égale à la durée totale de la simulation,
  - Concentrations constantes affectées à la première maille et maintenues pendant toute la durée totale de la simulation en ETH, O2, NO3, SO4, CO2, COD, Cl et éthane,
  - Concentrations imposées à 0 tout au long de la simulation en méthane, TCEox, DCEox, VCox et ETHox.
- A la sortie du modèle : condition de transmission

Les concentrations dans la dernière maille NX sont interpolées à partir du gradient de concentration calculé sur les mailles NX-1 et NX-2.

Ces conditions permettent de simuler l'arrivée dans un domaine (défini par les conditions initiales, qui peut être donc « vierge » de toutes traces d'organo-chlorés) d'une pollution de type OHV sur une période de temps plus ou moins longue, qui peut être égale à la durée totale de la simulation souhaitée.
La modélisation permise par les conditions décrites ci-dessus concerne l'évolution d'un panache pour lequel la source de pollution est encore active et provoque un apport continu de concentrations plus ou moins constantes dans l'aquifère. Avec la connaissance que nous avons sur la dynamique du mécanisme de dissolution d'une source d'OHV, mécanisme très lent qui a pour temps caractéristique l'année voire la dizaine d'années, il n'est pas aberrant de considérer que pendant ce laps de temps, la concentration dans l'eau en équilibre avec le corps d'imprégnation peut être approchée par une concentration constante. C'est d'ailleurs l'approche utilisée dans tous les codes monophasiques qui ne peuvent pas décrire la dissolution d'une pollution en phase organique.

Les conditions initiales sont définies par :

- Concentrations initiales imposées à l'intérieur du domaine (sur une ou plusieurs mailles) en PCE, TCE, DCE, VC, ETH, O2, NO3, SO4, CO2, COD, Cl et éthane,
- Concentrations imposées à 0 sur tout le domaine en méthane, TCEox, DCEox, VCox et ETHox.

Dans ce cas, la source de pollution est définie par une concentration initiale à l'intérieur du modèle. Ces conditions permettent par exemple de simuler la présence d'un panache initial de traces dissoutes qui se déplace et subit une dégradation dans le temps.

3.1.3.3 Structure des sous-routines

Le calcul du terme réactionnel pour les OHV et les accepteurs d'électrons inorganiques, basé sur des cinétiques hyperboliques, se fait en dehors du programme principal dans des sous-routines. Le Tableau 3-27 liste l'ensemble des sous-routines utilisées dans le code numérique.

A titre d'illustration, la structure de la sous-routine TCE_SO4, décrivant la dégradation du TCE sous conditions sulfato-réductrices, est présentée dans le Tableau 3-28.

Tableau 3-27 :Sous-routines du modèle numérique

Nom de la sous-routine	Description
TCE_O2	Calcul du terme réactionnel du TCE en conditions aérobies : RTCE_O2
DCE_O2	Calcul du terme réactionnel RDCE_O2
CV_O2	Calcul du terme réactionnel RCV_O2
ETH_O2	Calcul du terme réactionnel RETH_O2
COD_O2	Calcul du terme réactionnel RCOD_O2
TCE_NO3	Calcul du terme réactionnel du TCE en conditions dénitrifiantes : R1TCE_NO3
DCE_NO3	Calcul des termes réactionnels R1DCE_NO3 et R2DCE_NO3
CV_NO3	Calcul des termes réactionnels R1CV_NO3 et R2CV_NO3
ETH_NO3	Calcul des termes réactionnels R1ETH_NO3 et R2ETH_NO3
NO3_NO3	Calcul du terme réactionnel RNO3
PCE_SO4	Calcul du terme réactionnel du PCE en conditions sulfato-réductrices : RPCE_SO4
TCE_SO4	Calcul des termes réactionnels R1TCE_SO4 et R2TCE_SO4
DCE_SO4	Calcul des termes réactionnels R1DCE_SO4 et R2DCE_SO4
SO4_SO4	Calcul du terme réactionnel RSO4
PCE_CO2	Calcul du terme réactionnel du PCE en conditions méthanogènes : RPCE_CO2
TCE_CO2	Calcul des termes réactionnels R1TCE_CO2 et R2TCE_CO2
DCE_CO2	Calcul des termes réactionnels R1DCE_CO2 et R2DCE_CO2
CO2_CO2	Calcul du terme réactionnel RCO2cons

Tableau 3-28 : Structure de la sous-routine TCE_SO4

Description du code	Commentaire
Sous-routine TCE_SO4 (I)	I fait référence à l'indice de la maille de calcul
Définition des variables locales RA et RD	RA fait référence aux termes de la cinétique hyperbolique liés à l'accepteur d'électron, RD au donneur
Calcul de RA : RA=CTCE(I,1)/(CTCE(I,1)+KTCE_SO4*(1+(CSO4(I,1)*ESO4_TCE_SO4)/KSO4_SO4+(CPCE(I,1)*EPCE_TCE_SO4)/KPCE_SO4+(CDCE(I,1)*EDCE_TCE_SO4)/KDCE_SO4)) Calcul de RD : RD=CCOD(I,1)/(CCOD(I,1)+KCOD_SO4)	Cinétique hyperbolique avec termes de compétition (E)
Si RA ≤ RD : R1TCE_SO4(I,1)=-VMAX_TCE_SO4*RA Sinon : R1TCE_SO4(I,1)=-VMAX_TCE_SO4*RD	Calcul du terme réactionnel de disparition (R1TCE) en prenant le minimum des termes RA et RD
R2TCE_SO4(I,1)=-YTCEPCE*RPCE_SO4(I,1)	Calcul du terme d'apparition du TCE à partir du composé père (ici le PCE)

3.1.4 Test du code numérique

3.1.4.1 Données du test

L'objectif du test est de vérifier la stabilité du modèle numérique, la précision des résultats et la bonne représentation de l'évolution des différents constituants modélisés sur un cas théorique simple. Le but n'est pas de confronter le code avec des données réelles de terrain. De ce fait, les valeurs des différents paramètres cinétiques utilisés ne sont pas obligatoirement du même ordre de grandeur que des données de type site réel.

Le premier cas test (cas test a) a consisté à simuler l'évolution d'une source de pollution constituée de PCE et de TCE soumise aux mécanismes de convection et de biodégradation en conditions aérobies et anaérobies. Dans cet exemple, nous ne modélisons pas le phénomène de dispersion pour ne pas masquer le phénomène éventuel de diffusion numérique. En ne prenant pas en compte la dispersion, le seul apport de pollution dans le modèle se fait sous la forme d'un flux convectif aisément quantifiable et permettant donc l'établissement aisé du bilan de masse. Nous supposerons dans cet exemple que l'éthylène ne se biodégrade pas : la chaîne de dégradation prise en compte est donc PCE $\rightarrow$ TCE $\rightarrow$ DCE $\rightarrow$ VC $\rightarrow$ ETH. Le maillage utilisé dans ce cas test est régulier.

Les données d'entrée sont regroupées dans le Tableau 3-29.

Tableau 3-29 : Données du cas test a

Données d'entrée	Valeur	Commentaire
Nombre de mailles NX	100	
Taille des mailles DX	1 m	
Temps de simulation TSIM	150 j	
Vitesse de pore UX	1 m/j	
Dispersivité ALPHAL	0 m	
Pas de temps **calculé** DT	1 j	Respecte le critère de Courant, mais induit des oscillations
Pas de temps **renseigné**	1/100 j	Garantit la stabilité de la solution, mais engendre une diffusion numérique (voir chapitre 3.1.4.3)
Concentrations initiales		
OHV (PCE, TCE, DCE, VC et ETH)	0 mg/L	Aquifère initialement exempt d'OHV
Oxygène : CO2 (I,1)	10 mg/L	
Nitrates : CNO3 (I,1)	20 mg/L	
Sulfates : CSO4 (I,1)	50 mg/L	
CO2 : CCO2 (I,1)	5 mg/L	
COD : CCOD (I,1)	500 mg/L	
Chlorures : CCl (I,1)	0 mg/L	
Ethane : Cethane (I,1)	0 mg/L	
Durée de vie de la source DZ	150 j	La source est donc active pendant toute la durée du calcul
Constitution de la source : C0_PCE C0_TCE C0_DCE C0_CV	 100 mg/L 100 mg/L 0 mg/L 0 mg/L	
Paramètres cinétiques : Tous les paramètres K, E ainsi que tous les coefficients stœchiométriques a,b,c…. concernant les réactions de dégradation du PCE, TCE, DCE et VC dans les différentes zones redox	1	Notre but n'est pas de tester le modèle dans des conditions de site réel, mais de tester sa précision et sa robustesse sur un cas test simple
Paramètres cinétiques : Tous les paramètres Vmax concernant les réactions de dégradation du PCE, TCE, DCE et VC dans les différentes zones redox	5 mg/L/j	Cette valeur permet de dégrader les accepteurs d'électrons oxygène, nitrates et même sulfates pour voir l'apparition d'une zone méthanogène
Paramètres cinétiques Tous les paramètres concernant la dégradation des autres OHV	0	Nous modélisons uniquement la chaîne de dégradation PCE $\rightarrow$ TCE $\rightarrow$ DCE $\rightarrow$ VC $\rightarrow$ ETH (en particulier, pas de dégradation de l'éthylène)
Abscisses de sauvegarde de C=f(t)	10 et 50 m	
Temps de sauvegarde de C=f(x)	50 et 150 j	

3.1.4.2 Résultats

Evolution des concentrations

Les courbes d'évolution de 12 constituants transportés (ne sont pas représentés les constituants « oxydés » ni l'éthane qui n'est pas produit) en fonction de x au temps t=50 j sont représentées sur les Figures 3-19 et 3-20. La Figure 3-20 correspond à un zoom de la Figure 3-19 sur une zone permettant de mieux observer en particulier les concentrations seuils en accepteurs d'électrons inorganiques au passage d'une zone redox à une autre, concentrations fixées dans le modèle à 1 mg/L.

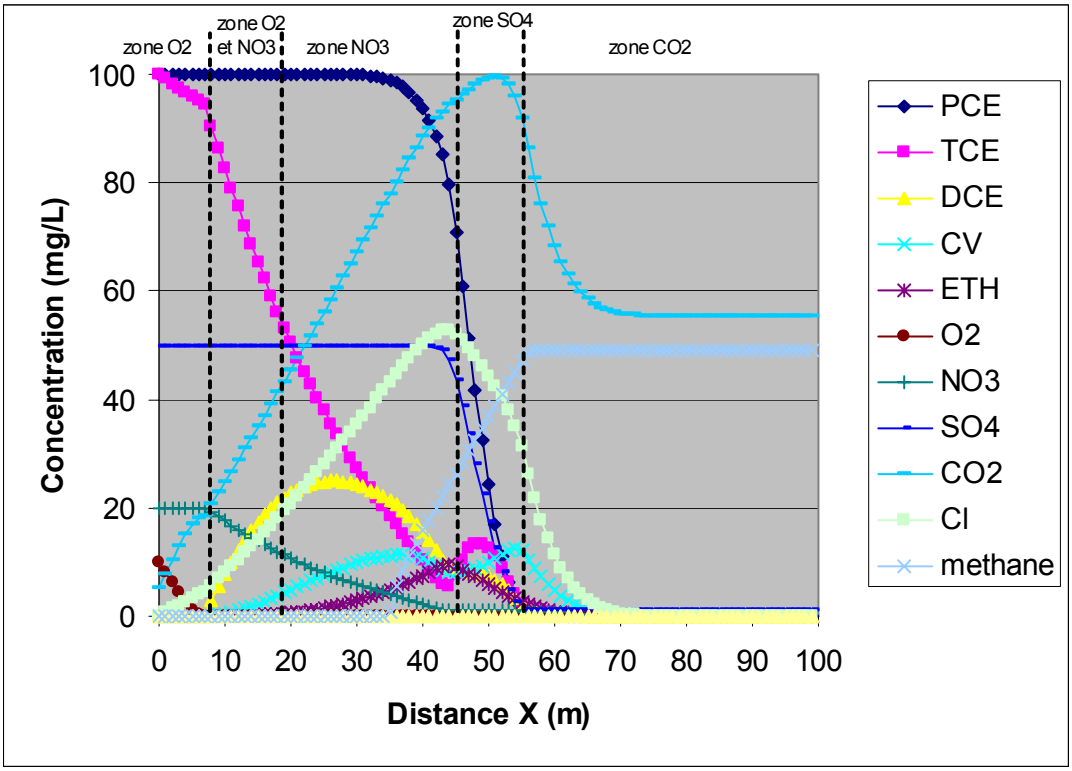


Figure 3-19 : Cas test a – Concentrations à t=50j

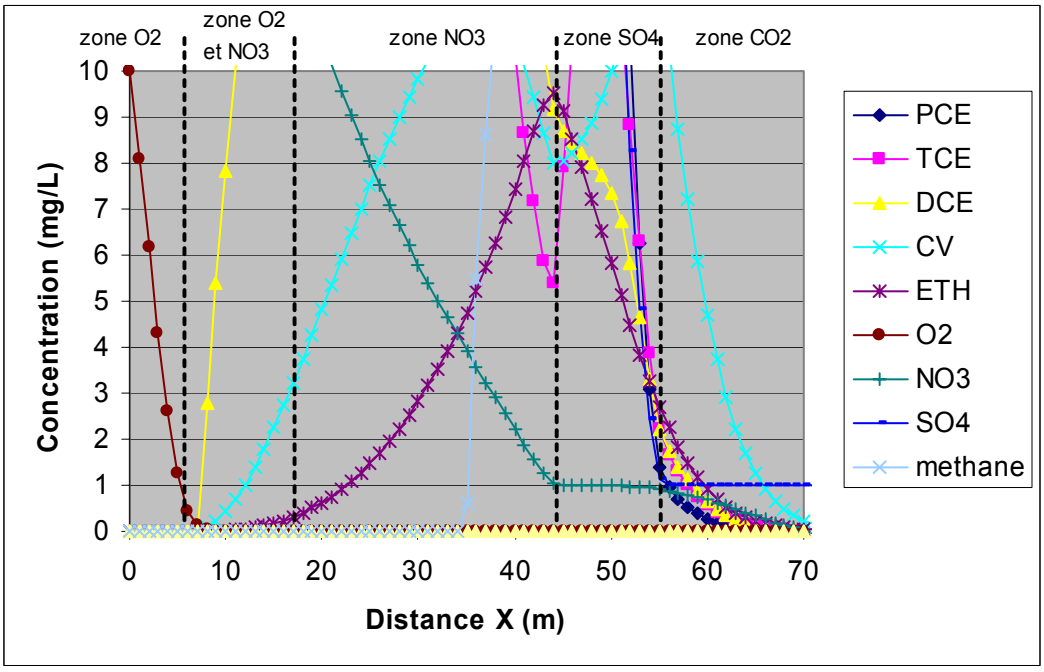


Figure 3-20 : Cas test a – Zoom de la Figure 3-19

Au vu de ces courbes d'évolution des principaux constituants, nous pouvons faire les commentaires suivants :

- <u>L'évolution des OHV est correctement représentée</u>

Le PCE ne décroît pas en zones aérobie et mixte aérobie – dénitrifiante. Son début de décroissance en zone dénitrifiante n'est pas dû à un mécanisme de biodégradation, mais au simple mécanisme de dispersion (ou diffusion) numérique, car le pas de temps choisi correspond à un nombre de Courant très inférieur à 1. Ainsi, le front de concentration à t=50 j illustre bien un déplacement convectif (la concentration de 50 mg/L est atteinte à la distance x=50 m pour une vitesse d'écoulement de 1 m/j)

avec une dispersion numérique due au choix de pas de temps qui peut être quantifiée avec une dispersivité longitudinale « artificielle » équivalant à la taille d'une demi-maille. La biodégradation du PCE n'est active qu'en zones sulfato-réductrice et méthanogène (terme réactionnel RPCE non nul).
Le TCE décroît dès la zone aérobie, et des ruptures de pente dans sa courbe d'évolution sont bien observées au changement de zone redox. De plus, en zone sulfato-réductrice, l'augmentation de sa concentration s'explique par le fait que, étant donné la forte vitesse de disparition du PCE (biodégradation + arrivée du front à x=50 m), la vitesse d'apparition du TCE est localement plus forte que sa propre vitesse de dégradation.
Le DCE et le VC n'apparaissent pas en zone aérobie, et ils présentent également un léger pic en zone sulfato-réductrice.
L'éthylène est toujours produit et ne diminue que par arrivée du front convectif à l'abscisse x=50 m.

- L'évolution des accepteurs d'électrons est également bien représentée

En zone aérobie, définie par une concentration en oxygène supérieure à 0,1 mg/L, les concentrations en nitrates et sulfates sont constantes.
En zone mixte aérobie / dénitrifiante, définie par une concentration en oxygène comprise entre 0 et 0,1 mg/L et une concentration en nitrates supérieure à 1 mg/L, la concentration en sulfate est constante.
En zone sulfato-réductrice, la concentration en sulfates décroît, la concentration en nitrates est égale à 1 mg/L (voir Figure 3-20) et la concentration en oxygène est nulle (précisément 10^{-9} mg/L, seuil fixé dans le modèle).
La concentration en CO_2 ne commence à décroître qu'en zone méthanogène où il commence à être consommé en tant qu'accepteurs d'électrons. De la même manière que les nitrates en zone sulfato-réductrice, la concentration en sulfates est constante égale à 1 mg/L en zone méthanogène (voir Figure 3-20).

- Le passage entre les différentes zones redox est bien simulé

Cela se vérifie de deux manières :

- D'une part, le changement de zone redox se produit bien quand les seuils de concentration sont atteints : par exemple, la concentration en sulfates ne commence à chuter que quand la concentration en nitrates passe en dessous de la valeur seuil de 1 mg/L (voir Figure 3-20) ;
- D'autre part, les résultats du modèle incluent les termes réactionnels R pour tous les constituants modélisés. Là encore, nous pouvons observer un bon accord entre le changement de zone et la valeur du terme réactionnel : par exemple, le terme RSO4 devient non nul dans la maille où la concentration en nitrates devient inférieure à 1 mg/L.

Au vu des résultats de ce cas test, le code numérique permet de simuler correctement les mécanismes du modèle conceptuel développé.

Bilans de masse

Une autre exigence d'un modèle numérique est qu'il assure la stabilité et la précision de la solution, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de perte ou production de masse non contrôlée par le modèle.
Le code numérique développé ne permet actuellement pas d'élaborer de manière automatique un bilan de masse sur tous les constituants modélisés. Par contre, il est aisé de l'établir à partir des tableaux de résultats. En effet, si l'on suppose que le volume de chaque maille est unitaire (dans le cas test, nous avons fixé une taille de maille de 1 m en x ; il est aisé de considérer que les dimensions en y et en z sont également de 1 m, pour simplifier les calculs), les concentrations dans chaque maille (en mg/L) deviennent donc équivalentes à des masses (en mg). La somme des concentrations en un constituant sur l'intégralité des 100 mailles du domaine à un instant donné nous donne donc la masse totale de ce composé. Le bilan de masse consiste à vérifier que la masse totale d'un élément présent sous différentes formes (par exemple, l'élément chlore se trouve à la fois sous forme organique dans les organo-chlorés et sous forme minérale dans les ions chlorures) à un instant donné est égal à la masse initiale de ce même élément diminué de la masse qui est sortie du modèle. Dans le cas test développé, étant donné que nous nous plaçons à t=50 j, donc pour une distance moyenne parcourue de x=50 m sur un modèle faisant 100 m de long, il est possible de considérer qu'aucune masse (ou une masse infime) de constituant n'est sortie du modèle à l'instant précisé.

Le Tableau 3-30 présente le calcul des 3 bilans de masse qu'il est possible d'effectuer : bilan de masse sur les OHV (Tableau 3-30a), sur l'élément chlore et sur le composé final chloré de dégradation produit, ici l'éthylène (Tableau 3-30b). Pour une raison de lecture plus claire, les concentrations sont écrites dans le Tableau 3-30 avec seulement deux décimales, alors que le code calcule tous les réels en double précision (15 chiffres significatifs).

Tableau 3-30 : Bilans de masse du cas test a

Tableau 3-30 a : OHV

Constituant	Masse calculée [mg]	Commentaire
Bilan de masse sur les OHV à l'instant t=50 j		
PCE	4747,23	Masse restante à l'instant t=50 j
TCE	2362,61 Masse équivalente PCE : 2983,09	Il est plus facile de transformer les masses produites en masses équivalentes PCE, en utilisant les facteurs Y de rapport des masses molaires (ici Y_{TCEPCE}=0,792)
TCEox	264,39 Masse équivalente PCE : 333,83	L'utilisation des composés « ox » permet de réaliser ce bilan de masse ; sinon, la masse de TCE perdue par oxydation n'aurait pu être quantifiée
DCE	762,93 Masse équivalente PCE : 1305,28	
DCEox	2,06 Masse équivalente PCE : 3,53	
VC	413,85 Masse équivalente PCE : 1097,74	
VCox	0,23 Masse équivalente PCE : 0,60	
ETH	180,80 Masse équivalente PCE : 1068,09	
Masse totale OHV équivalente PCE	11539,39	
Masse totale PCE entrée dans le modèle	5100	Le calcul est : 50 jours x 100 mg/L + la maille i=1 qui a une concentration constante de 100 mg/L = 5100 mg/L
Masse de TCE entrée	5100 Masse équivalente PCE : 6439,39	
Masse totale entrée équivalente PCE	11539,39	
Masse PCE ou TCE sortie	0	
Ecart relatif sur les OHV : $1,85.10^{-11}$		Bilan de masse très satisfaisant

Les 3 bilans de masse établis montrent que le modèle, sur un cas test simple mais avec prise en compte de la quasi-totalité des constituants, possède une précision de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-10}, ce qui est tout à fait acceptable pour un tel code numérique. En effet, il faut mettre en parallèle cette précision obtenue avec la prise en compte de la quasi-totalité des constituants et de formalismes mathématiques somme toute assez complexes à la précision absolue des chiffres réels codés dans le modèle numérique en double précision, qui est de 10^{-15}.

3.1.4.3 Etude de sensibilité

Afin de savoir comment réagit le modèle à des variations des différents paramètres, dans le but ultime de savoir quels sont les paramètres qui sont les plus influents pour le processus de calage du modèle sur des données de site réel, il est utile de réaliser des études de sensibilité de ces principaux paramètres.

Tableau 3-30 b : Chlorures et éthylène

Constituant	Masse calculée [mg]	Commentaire
Bilan de masse sur les chlorures et l'ETH produit à l'instant t=50 j		
PCE dégradé	352,77	Calcul : 5100 – 4747,23
TCE produit	279,39	Calcul : 352,77 x 0,792
Cl produit	75,49	Calcul : 352,77 x 0,214 (rapport des masses molaires entre le PCE et les Cl)
TCE total	5379,39	
TCE dégradé par oxydation par réduction	3016,78 264,39 2752,39	Calcul : 5379,39 – 2362,61 Correspond à masse TCEox Calcul : 3016,78 – 264,39
Cl produit par oxydation par réduction	 214,16 743,15	Calcul : 264,39 x 0,270 x 3 (1 mole de TCE qui s'oxyde libère directement 3 moles d'ions chlorures) Calcul : 2752,39 x 0,270 (en milieu réducteur, 1 mole de TCE libère 1 mole de Cl)
DCE produit	2031,26	Calcul : 2752,39 x 0,738
DCE dégradé par oxydation par réduction	1268,33 2,06 1266,27	
Cl produit par oxydation par réduction	 1,51 463,46	
VC produit	816,74	
VC dégradé par oxydation par réduction	402,90 0,23 402,67	
Cl produit par oxydation par réduction	 0,13 228,31	
ETH produite	180,80	
Masse totale Cl produite	1726,20	
Masse Cl calculée par le modèle	1726,20	Correspond à masse Cl
Masse ETH calculée par le modèle	180,80	Correspond à masse ETH
Ecart relatif sur les Cl : $9{,}51.10^{-11}$		Bilan de masse très satisfaisant
Ecart relatif sur l'ETH : 2.10^{-10}		Bilan de masse très satisfaisant

Influence du pas de temps

Nous avons précisé dans le chapitre 3.1.2 que, pour qu'un code produise une solution stable (absence d'oscillations) avec une formulation explicite du terme convectif, il faut que le critère de Courant soit respecté, c'est-à-dire que :

$$CFL = \frac{U\Delta t}{\Delta x} = 1 \qquad (3\text{-}64)$$

La valeur CFL=1 assure la stabilité dans le cas d'un problème de transport purement convectif. Un CFL inférieur à 1 assure encore plus la stabilité de la solution, mais engendre une diffusion numérique. Cependant, le critère de Courant n'assure la stabilité que vis-à-vis du mécanisme de convection. Lorsque le mécanisme de biodégradation est rapide par rapport au mécanisme de convection, le code peut engendrer des oscillations de la solution numérique. Dans l'application générale d'un modèle numérique, le pas d'espace est souvent fixe, ou du moins il possède une échelle de variation moins étendue que celle du pas de temps, et la stabilité de la solution est surtout définie vis-à-vis du pas de temps.

Nous avons mené une étude de sensibilité du pas de temps sur l'exemple du cas test a précédemment décrit. 3 pas de temps ont été choisis : DT=1 j, correspondant à un CFL=1, DT=1/10 j et DT=1/100 j (DT choisi pour la représentation des résultats dans le chapitre 3.1.4.2). La Figure 3-21 présente les courbes d'évolution de 2 composés (PCE et TCE) à t=50 j pour les 3 configurations de pas de temps testés.

Alors que les courbes sont pratiquement identiques pour DT=1/10 j et DT=1/100 j, DT=1/10 j engendrant légèrement moins de diffusion numérique, mais les 2 schémas induisent une solution parfaitement stable, le pas de temps DT=1 j, qui respecte le critère de Courant, donc qui normalement n'engendre pas de diffusion numérique, n'assure pas la stabilité du modèle, surtout pour le TCE. Des oscillations apparaissent et les concentrations ne sont pas équivalentes à celles calculées pour les deux autres configurations ; en particulier, les concentrations en oxygène finissent par être négatives (non représentées ici). Par contre, les fronts abrupts de PCE et TCE correspondant à l'arrivée du front à x=50 m sont bien représentés (absence de diffusion numérique). En ce qui concerne les bilans de masse des trois simulations effectuées, ils sont tous les trois très acceptables (compris entre 10^{-10} et 10^{-11}). Par contre, le test avec DT=1 j donne des résultats nettement différents en terme de répartition de la masse entre les différents composés chlorés.

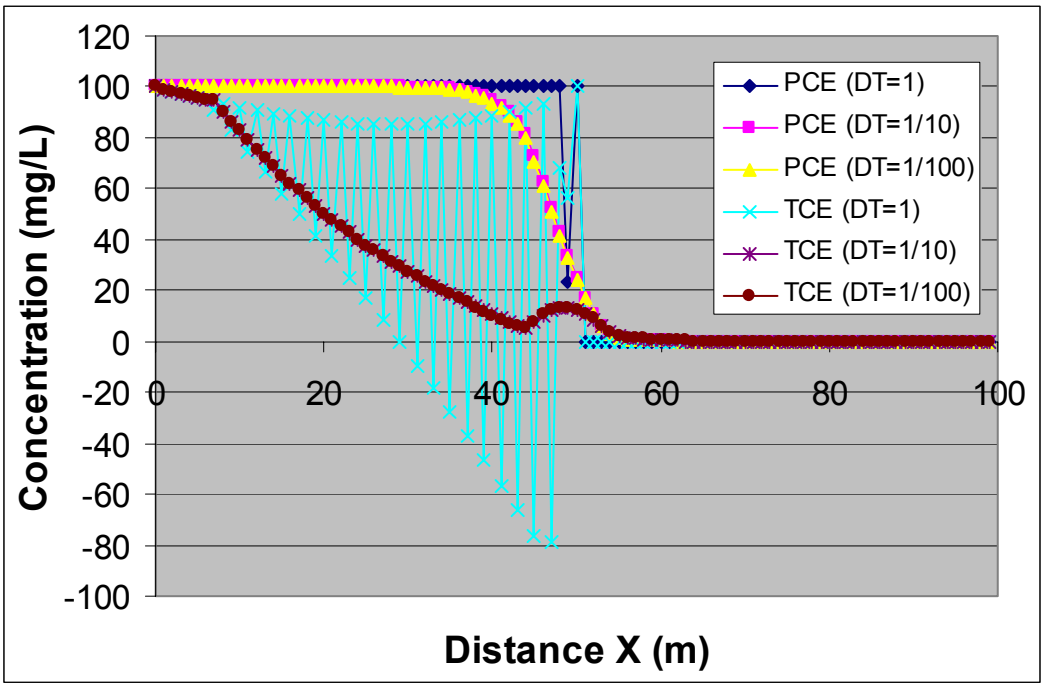


Figure 3-21 : Etude de sensibilité – Influence du pas de temps

Nous pouvons voir sur ces simulations qu'une diminution du pas de temps entraîne une meilleure stabilité du schéma numérique sans forcément détériorer la précision des résultats. Nous avons utilisé dans le code un paramètre FACTEMPS qui correspond au facteur de diminution souhaité du pas de temps. Une valeur de 100 pour ce paramètre sur cet exemple assure la stabilité de la solution sans pour autant introduire une diffusion plus importante qu'avec une valeur de 10 par exemple. Par contre, un paramètre FACTEMPS très fort augmente d'autant plus le temps de calcul, ce qui peut être parfois un paramètre gênant lors de simulations sur une très longue période de temps. Dans ce cas, un ajustement de ce paramètre devra être effectué (dans le fichier d'entrée) en trouvant un bon compromis entre rapidité de calcul et induction de diffusion numérique.

Influence des paramètres cinétiques Vmax, K et E

Sous des conditions environnementales données (par exemple conditions sulfato-réductrices), en présence de l'ensemble de la famille des chloroéthènes, le terme réactionnel de dégradation du PCE dépend de nombreux paramètres : concentration en sulfates, en COD et en autres organo-chlorés. Afin de pouvoir rendre compte de la seule influence des paramètres *Vmax*, *K* et *E* pour un constituant donné, nous avons élaboré un cas test b extrêmement simple consistant en la seule chaîne de

dégradation PCE → TCE sous conditions sulfato-réductrices uniquement avec l'absence, pour le PCE, de l'influence des sulfates et du COD. Dans ces conditions, le terme réactionnel du PCE sous les seules conditions redox possibles, les conditions sulfato-réductrices, devient équivalent à (ayant fixé la constante de demi-saturation du TCE à 1 mg/L) :

$$R_{PCE} = -V_{\max_PCE} \frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + C_{TCE} \times E_{TCE,PCE}\right)} \quad (3\text{-}65)$$

L'objectif de ce cas test b est ainsi de déterminer, dans plusieurs configurations et pour un maillage régulier, l'influence des termes *Vmax*, *K* et *E* (lié à la présence du TCE) pour le PCE. Les données d'entrée de ces simulations sont regroupées dans le Tableau 3-31.

Tableau 3-31 : Données d'entrée du cas test b

Données d'entrée	Valeur	Commentaire
Nombre de mailles NX	100	
Taille des mailles DX	1 m	
Temps de simulation TSIM	150 j	
Vitesse de pore UX	1 m/j	
Dispersivité ALPHAL	0 m	
Pas de temps **renseigné**	1/100 j	
Concentrations initiales		
OHV (PCE, TCE, DCE, VC et ETH)	0 mg/L	Aquifère initialement exempt d'OHV
Oxygène : CO2 (I,1)	0 mg/L	
Nitrates : CNO3 (I,1)	0 mg/L	
Sulfates : CSO4 (I,1)	200 mg/L	
CO2 : CCO2 (I,1)	0 mg/L	
COD : CCOD (I,1)	500 mg/L	
Chlorures : CCl (I,1)	0 mg/L	
Ethane : Cethane (I,1)	0 mg/L	
Durée de vie de la source DZ	150 j	Source active pendant toute la durée du calcul
Constitution de la source : C0_PCE C0_TCE = C0_DCE = C0_CV	 100 mg/L 0 mg/L	
Paramètres cinétiques : Tous les paramètres Vmax pour les composés autres que le PCE et pour toutes les zones redox en dehors de la zone sulfato-réductrice	0 mg/L/j	Une valeur Vmax = 0 annule le phénomène de biodégradation pour les constituants et les zones redox voulus
Paramètres cinétiques pour le PCE : Vmax Valeur de référence Echelle de variation K Valeur de référence Echelle de variation E Valeur de référence Echelle de variation	 1 mg/L/j 0,01 – 1000 mg/L/j 1 mg/L 0,01 – 1000 mg/L 1 0 - 1000	
Temps de sauvegarde de C=f(x)	50 j	

- Sensibilité du taux maximal de dégradation *Vmax* et de la constante de demi-saturation *K*

Les Figures 3-22 et 3-23 présentent l'influence des variations de *Vmax* et de *K* (respectivement) sur les concentrations en PCE et TCE à t = 50 j.

Nous constatons que, pour la même échelle de variation de ces deux paramètres cinétiques, l'influence de la vitesse maximale de dégradation est plus importante. En effet, un *Vmax* très grand change la forme de la courbe de disparition du PCE (le PCE est dégradé extrêmement rapidement), tandis que les variations de *K* ne changent pas la forme des courbes d'apparition du TCE et de disparition du PCE. Nous pouvons même constater qu'une augmentation de *K* d'un facteur 1000 (entre 0,01 et 1) n'a qu'une influence somme toute assez réduite sur les concentrations en PCE et TCE. Le paramètre *Vmax* est donc plus influent sur les résultats que le paramètre *K* : le calage du modèle pourra donc s'attacher plus particulièrement à la détermination des *Vmax* qu'à la détermination des *K*.

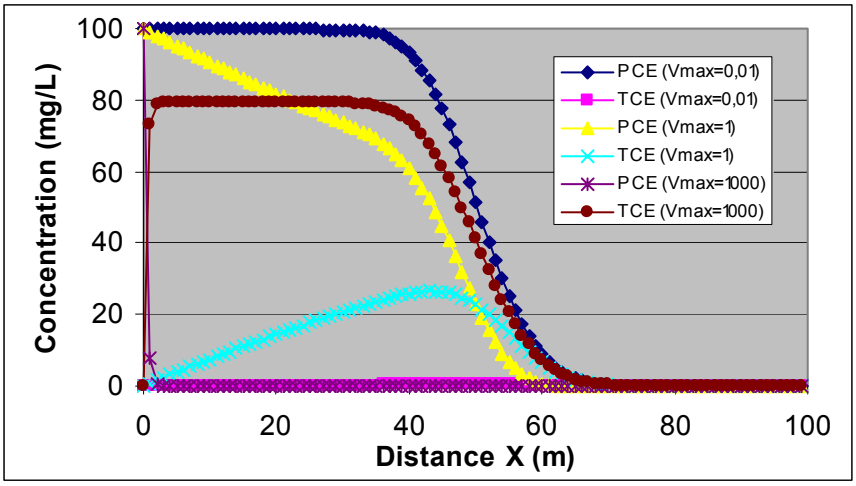


Figure 3-22 : Etude de sensibilité – Influence de Vmax

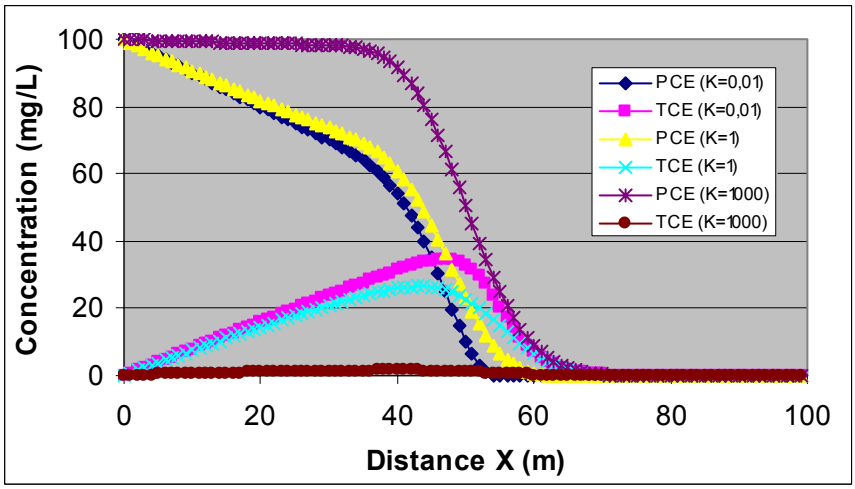


Figure 3-23 : Etude de sensibilité – Influence de K

- Sensibilité du facteur d'inhibition *E*

L'influence des variations de *E* est représentée sur la Figure 3-24.

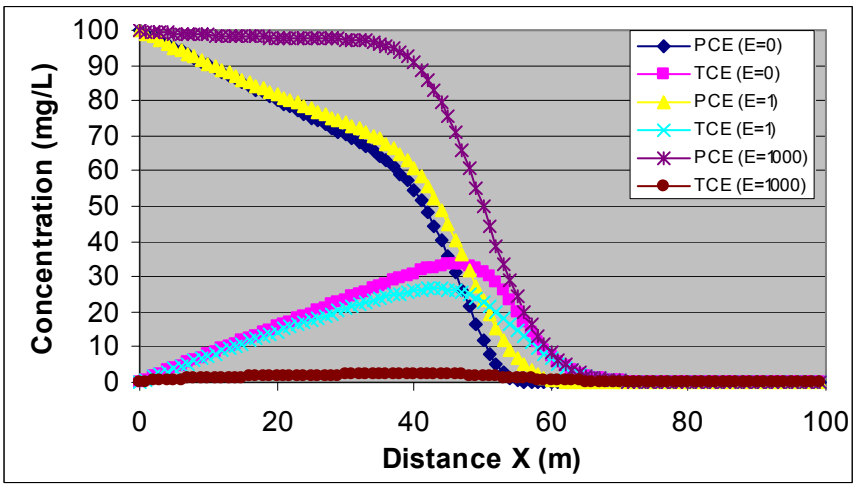


Figure 3-24 : Etude de sensibilité – Influence de E

Nous pouvons constater que les concentrations calculées par le modèle à t=50 j pour différentes échelles du paramètre *E* sont quasiment identiques à celles calculées pour les mêmes échelles du paramètre *K*. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces deux termes sont présents au dénominateur de

l'expression du terme réactionnel de biodégradation (voir équation (3-65)) sous la forme d'un produit. Il est donc possible de ne s'intéresser, lors du processus de calage du modèle, qu'aux variations du paramètre *E*, le paramètre *K* étant fixé par ailleurs. Cette approche est d'autant plus justifiée que le facteur d'inhibition est défini comme un rapport de vitesses maximales de dégradation, son influence est donc liée à celle, importante, des vitesses de dégradation.

3.1.4.4 Etude du fonctionnement de la cinétique hyperbolique

Nous avons indiqué, dans le chapitre 2.2.1.2, qu'en fonction de la valeur relative des concentrations en un constituant par rapport à sa constante de demi-saturation, la cinétique hyperbolique devient équivalente à une cinétique du 1er ordre pour des concentrations faibles vis-à-vis de *K* ou à une cinétique d'ordre 0 pour des concentrations fortes vis-à-vis de *K*. Nous avons défini un cas test c comprenant trois simulations avec un maillage régulier dans le but d'illustrer ce fait en faisant varier les valeurs de *K*. Les paramètres d'entrée de ce cas test c sont décrits dans le Tableau 3-32.

Tableau 3-32 : Données d'entrée du cas test c

Données d'entrée	Valeur	Commentaire
Nombre de mailles NX	100	
Taille des mailles DX	1 m	
Temps de simulation TSIM	150 j	
Vitesse de pore UX	1 m/j	
Dispersivité ALPHAL	0 m	
Pas de temps **renseigné**	1/100 j	
Concentrations initiales		
OHV (PCE, TCE, DCE, VC et ETH)	0 mg/L	Aquifère initialement exempt d'OHV
Oxygène : CO2 (I,1)	0 mg/L	
Nitrates : CNO3 (I,1)	0 mg/L	
Sulfates : CSO4 (I,1)	200 mg/L	
CO2 : CCO2 (I,1)	0 mg/L	
COD : CCOD (I,1)	500 mg/L	
Chlorures : CCl (I,1)	0 mg/L	
Ethane : Cethane (I,1)	0 mg/L	
Durée de vie de la source DZ	150 j	Source active pendant toute la durée du calcul
Constitution de la source : C0_PCE C0_TCE = C0_DCE = C0_CV	 100 mg/L 0 mg/L	
Paramètres cinétiques : Tous les paramètres Vmax pour les composés autres que le PCE et pour toutes les zones redox en dehors de la zone sulfato-réductrice	0 mg/L/j	Une valeur Vmax = 0 annule le phénomène de biodégradation pour les constituants et les zones redox voulus
Paramètres cinétiques pour le PCE : Vmax K 1ère simulation 2ème simulation 3ème simulation E	 1 mg/L/j 1 mg/L 1000 mg/L 0.001 mg/L 0	
Temps de sauvegarde de C=f(x)	50 j	

Nous avons représenté sur la Figure 3-25 la vitesse de biodégradation du PCE (correspondant au terme réactionnel R_{PCE}) en fonction de la concentration en PCE à t=50 j. Le résultat est en accord avec la théorie. La troisième simulation, qui correspond à $C_{PCE} >> K$ (du moins sur la majeure partie du domaine), montre une vitesse de biodégradation constante, et égale, comme il est normal, à la valeur de *Vmax* renseignée pour toutes les simulations (1 mg/L/j) : il s'agit de la représentation d'une cinétique d'ordre 0. La deuxième simulation, qui correspond à $C_{PCE} << K$, montre une vitesse de biodégradation variant linéairement avec la concentration en PCE : il s'agit de la représentation d'une cinétique d'ordre 1. La première simulation correspond bien à la représentation d'une cinétique « purement » hyperbolique, bien qu'elle s'approche d'une cinétique d'ordre 0 pour des concentrations fortes en PCE. La conclusion que l'on peut tirer de ces simulations est que, en terme de concentrations simulées, la cinétique hyperbolique est plus proche de la cinétique du 1er ordre que de

celle d'ordre 0. Cette conclusion est importante vis-à-vis de l'application du code numérique à une problématique de site réel. En effet, comme nous pourrons le voir dans les chapitres 3.2 et 3.3, les valeurs de *K* pour les organo-chlorés que l'on peut trouver dans la littérature par exemple sont généralement autour du mg/L, tandis que les concentrations sur les sites pollués varient généralement, au sens très large, entre quelques µg/L et quelques mg/L. Nous sommes donc, dans la majorité des cas, dans des gammes de valeurs correspondant au domaine d'application des cinétiques de type hyperbolique ou 1er ordre mais pas d'ordre 0, ce qui justifie l'utilisation dans ces problématiques de cinétiques de type hyperbolique.

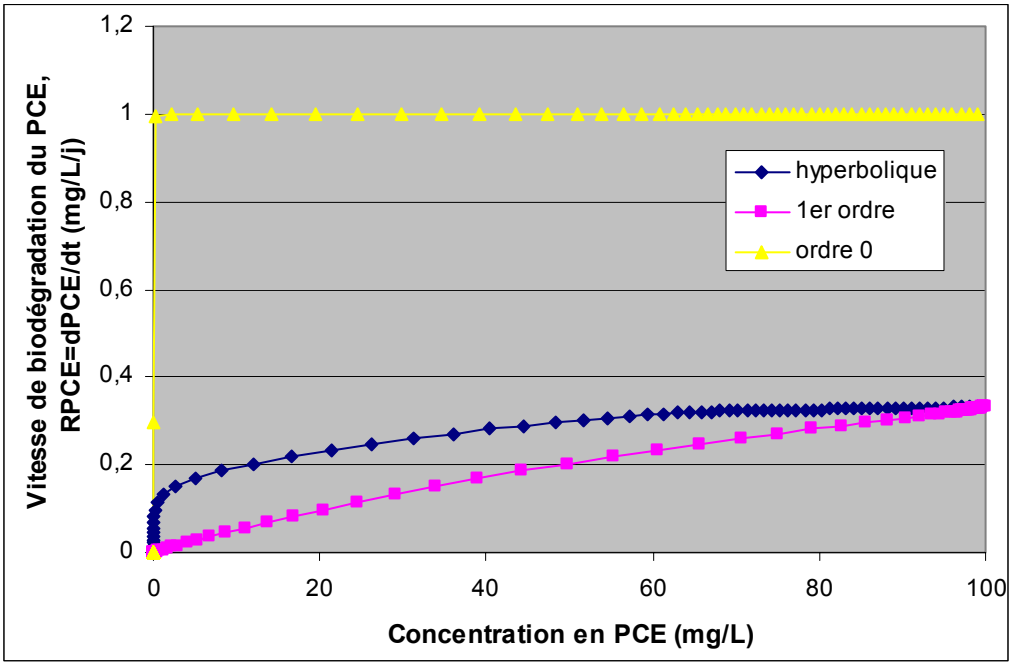


Figure 3-25 : Influence des paramètres cinétiques sur la forme des courbes d'évolution

3.2 PARAMETRISATION

Les paramètres stricto sensu nécessaires au modèle numérique développé et intervenant dans la description du mécanisme de biodégradation ont été présentés dans le chapitre 2.2.2.2. Rappelons ici qu'il est possible de classer ces paramètres en deux catégories :

- Les coefficients stœchiométriques (*a,b*…. et α,β…) qui s'obtiennent par l'écriture formelle des équations de biodégradation ; leur détermination nécessite la connaissance de la formule chimique du COD ; ils doivent donc être déterminés préalablement à toute modélisation ; sur site réel cependant, étant donné qu'une multitude de composés peuvent jouer le rôle de donneurs d'électrons et sont regroupés au sein du paramètre analytique COD, le terme « formule chimique » du COD n'a pas de signification ; nous présenterons néanmoins dans le chapitre 3.2.1 une méthode de détermination d'une formule chimique représentative du COD à partir de la mesure du paramètre analytique COD sur site réel.
- Les paramètres des lois cinétiques de dégradation, *Vmax* et *K* (les paramètres d'inhibition *E* étant déterminés sous la forme de rapports de *Vmax*), qui peuvent reposer sur des valeurs issues de la littérature, ou mieux sur des mesures propres au site étudié étant donné leur grande disparité en fonction des milieux étudiés (voir chapitre 3.2.2), mais qui devront sans doute être ajustés lors du calage du modèle sur les données terrain issues de sites réels.

3.2.1 Coefficients stœchiométriques

La détermination des différents coefficients stœchiométriques liant l'évolution du COD (et des OHV en zone aérobie) et des accepteurs d'électrons d'une part, du CO_2 et des donneurs d'électrons d'autre part, nécessite la connaissance de la formule chimique du donneur d'électrons utilisé dans la

simulation concernée (voir chapitre 3.2.1.2). Cependant, afin d'avoir une idée de l'échelle de variation de ces différents coefficients, il peut être intéressant de les déterminer pour différentes classes de donneurs d'électrons possibles, en choisissant pour chaque classe une espèce chimique représentative (voir chapitre 3.2.1.1).

3.2.1.1 Echelle de variation des coefficients selon l'espèce chimique du donneur

Nous avons donc écrit les équations formelles de biodégradation avec des donneurs appartenant à la classe des :

- BTEX, en prenant le toluène C_7H_8 comme espèce représentative,
- alcools, en prenant l'éthanol C_2H_6O comme référence,
- alcools aromatiques, avec l'exemple du phénol C_6H_6O,
- acides carboxyliques, en prenant comme références l'acétate $C_2H_4O_2$ et le lactate $C_3H_6O_3$,
- composés beaucoup plus « lourds », comme par exemple le composé de référence du gazole sous la forme chimique $C_{20}H_{42}$, même si ce composé quasiment insoluble n'existe pas sous cette forme dans la phase eau.

Ayant déjà donné dans le chapitre 2.2.2.1 des exemples, avec le benzène comme donneur, d'écriture des équations formelles de biodégradation, nous présentons ici, dans le Tableau 3-33, uniquement les valeurs des coefficients déterminées.

Tableau 3-33 : Echelle de variation des coefficients stœchiométriques pour la biodégradation des OHV en fonction de la classe chimique du donneur

	Acétate	**Ethanol**	**Lactate**	**Phénol**	**Toluène**	**Gazole**
Oxydation aérobie						
α_1	≈ 4,25	≈ 5,25	≈ 5,25	≈ 9,25	≈ 11,25	≈ 32,75
β_1	3,5	4,5	4,5	8,5	10,5	32
χ_1	4	5	5	9	11	32,5
δ_1	4,5	5,5	5,5	9,5	11,5	33
ε_1	5	6	6	10	12	33,5
a_1	4	4	5	8	9	22
b_1	4	4	5	8	9	22
c_1	4	4	5	8	9	22
d_1	4	4	5	8	9	22
e_1	4	4	5	8	9	22
Réduction sous conditions dénitrifiantes						
α_2	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
β_2	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
χ_2	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
δ_2	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
ε_2	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
a_2	2	2	3	6	7	20
Réduction sous conditions sulfato-réductrices						
α_3	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
β_3	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
χ_3	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
δ_3	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
a_3	2	2	3	6	7	20
Réduction sous conditions méthanogènes						
α_4	0,83	1,25	0,56	0,31	0,29	0,13
β_4	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
χ_4	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
δ_4	1,25	0,83	0,83	0,36	0,28	0,08
a_4	1,2	0,8	1,8	3,2	3,4	7,8

Nous devons retenir de ce tableau que les coefficients stœchiométriques varient assez fortement avec la formule chimique du donneur, surtout avec son nombre d'atomes de carbone. En effet, entre l'acétate (C2) et la gazole (C20), il y a un écart entre les coefficients compris entre un facteur 6 et un

facteur 15, l'écart pouvant être dans les deux sens. Cependant, sur un site réel pollué, ce ne sont sans doute pas des composés à nombre d'atomes de carbone élevé qui jouent le rôle de donneurs car ces composés sont en général peu solubles. Au contraire, ce sont essentiellement des composés carbonés à plus petit nombre de carbone, principalement compris sans doute entre 1 et 10, qui possèdent l'activité essentielle de donneurs d'électrons. Dans cette gamme de composés, l'écart entre les coefficients stœchiométriques est plus faible : entre l'acétate (C2) et le toluène (C7), il est compris entre un facteur 2,5 et un facteur 4,5 dans les deux sens également. Les valeurs regroupées dans le Tableau 3-33 peuvent donc servir de base pour une première modélisation simplifiée d'un site réel pollué, dans le but de représenter de manière simplifiée le comportement du panache de pollution. Cependant, une modélisation plus complète de ce site donné, avec pour objectif de quantifier précisément l'évolution de la pollution, doit passer idéalement par une étape d'analyses en laboratoire visant à préciser la nature exacte des composés constituant le COD. Ceci n'est pourtant que très rarement exécuté en routine sur un site pollué. Il est donc important de pouvoir déterminer des coefficients stœchiométriques plus « réalistes » à partir de la détermination d'une formule chimique moyenne représentative du donneur d'électrons considéré (COD).

3.2.1.2 Détermination de la formule chimique moyenne représentative du COD

Dans le domaine de la microbiologie sont utilisées des lois empiriques de détermination de la formule chimique d'un composé organique (Vogel comm. perso. citant P.L. McCarty). Soit un composé organique de formule $C_aH_bO_cN_d$, formule représentative de la plupart des composés organiques. Quand il joue le rôle de donneur d'électrons, ce composé subit une réaction d'oxydation, dont la demi-équation électronique généralisée peut s'écrire sous la forme :

$$C_aH_bO_cN_d + (2a-c)H_2O \rightarrow aCO2 + dNH_4^+ + (4a+b-2c-4d)H^+ + (4a+b-2c-3d)e^- \quad (3\text{-}66)$$

Plaçons-nous dans un volume d'eau unitaire. Par définition, en utilisant les poids molaires des différents éléments C, H, O et N, il vient, pour une mole de composé organique :

$$W = 12a + b + 16c + 14d \quad (3\text{-}67a)$$
$$D = 8\,(4a + b - 2c - 3d) \quad (3\text{-}67b)$$
$$N = 14d \quad (3\text{-}67c)$$
$$C = 12a \quad (3\text{-}67d)$$

avec W la masse du composé organique (g), D la demande chimique en oxygène du composé organique (g), N la masse d'azote organique du composé organique (g) et C la masse de carbone organique du composé organique (g).

Ainsi :

$$a = \frac{C}{12} \quad (3\text{-}68a)$$
$$b = \frac{1}{9}\left[W + D - \frac{11C}{3} + \frac{5N}{7}\right] \quad (3\text{-}68b)$$
$$c = \frac{1}{18}\left[W - \frac{D}{8} - \frac{2C}{3} - \frac{17N}{14}\right] \quad (3\text{-}68c)$$
$$d = \frac{N}{14} \quad (3\text{-}68d)$$

Il est ainsi possible, en connaissant les paramètres C, D, N et W, de déterminer la formule chimique du donneur d'électrons organique.
Cependant, ces quatre paramètres ne sont pas tous connus dans les approches classiques d'évaluation des sites pollués. En général, seul le paramètre C, qui en unité de concentration correspond au paramètre analytique COD, est analysé. Dans ce cas, des hypothèses doivent être faites sur les relations entre les paramètres C, D, N et W. Une hypothèse souvent utilisée (Vogel comm. perso. citant P.L. McCarty) consiste à poser :

$$N = 0 \quad (3\text{-}69a)$$
$$D = 4C \quad (3\text{-}69b)$$
$$W = 2C \quad (3\text{-}69c)$$

Avec la connaissance du paramètre analytique COD et les relations constitutives définies dans (3-69) il est possible de déterminer une formule chimique représentative du donneur d'électrons considéré, en faisant l'hypothèse que les relations définies dans (3-69) sont applicables à un composé « artificiel » qui représente l'ensemble des composés organiques carbonés susceptibles de jouer le rôle de donneurs d'électrons. Connaissant la formule chimique représentative du donneur, il est alors aisé de déterminer sa concentration dans l'eau, car le paramètre COD représente simplement la concentration de l'élément carbone dans l'eau, et non pas la concentration globale de ou des espèce(s) carbonée(s). La relation entre la concentration en carbone dissous (COD) et la concentration en donneur d'électrons (Cdonneur) s'écrit simplement :

$$Cdonneur = COD \times \frac{W}{C} \quad (3\text{-}70)$$

soit avec les hypothèses (3-69) : $Cdonneur = 2 \times COD$ (3-71)

- Application à notre problématique

Comme nous l'avons initialement décrit dans le chapitre 2.1.2.3, nous considérons dans le modèle comme unique donneur d'électrons le paramètre COD. Cependant, étant donné que nous traitons les composés chlorés, l'éthane et le méthane, à part entière, le paramètre COD doit être diminué de la somme des concentrations en OHV et assimilés, à savoir PCE, TCE, DCE, VC, éthylène, éthane et méthane. Mais par analogie avec le paramètre COD, nous ne devons prendre en compte que la concentration de l'élément carbone dans ces composés. A la lumière de ce que nous avons présenté dans le paragraphe précédent, illustrons sur un exemple le calcul du paramètre donneur d'électrons considéré dans le modèle (que par abus de langage nous continuerons à appeler COD).

Prenons l'exemple de la configuration suivante :
COD = 30 mg/L
PCE = 15 mg/L
TCE = 20 mg/L
DCE = VC = éthylène = éthane = méthane = 0 mg/L

Le calcul se fait en plusieurs étapes :

- 1) Diminution du COD de la concentration en carbone du PCE et du TCE

Pour le PCE et le TCE, l'inversion de l'équation (3-70) donne des concentrations en carbone respectivement de 2,2 et 3,7 mg/L. La concentration en carbone organique dissous modifiée devient donc : COD' = 24,1 mg/L.

- 2) Détermination de la formule chimique représentative du donneur d'électrons

En déroulant les étapes présentées dans le paragraphe précédent, nous aboutissons à une formule chimique représentative du donneur d'électrons suivante : $C_2H_{6.25}O_{1.12}$. Mais nous pouvons aussi bien écrire cette formule $C_4H_{12.5}O_{2.24}$ ou encore $C_{20}H_{62.5}O_{11.2}$. La méthode décrite repose uniquement sur le respect des rapports entre le nombre d'atomes de chaque élément C, H, O et N dans la molécule organique. Ceci ne constitue pourtant pas un problème, car la détermination de la concentration en donneur d'électrons par l'équation (3-70) prend en compte la formule chimique moyenne écrite. Connaissant cette formule, il est possible d'écrire les équations formelles de biodégradation et ainsi de calculer les coefficients stœchiométriques présentés dans le Tableau 3-33.

- 3) Paramètre « COD » renseigné dans le modèle

La concentration en donneur d'électrons renseignée dans le modèle sous l'appellation COD est, en appliquant la relation (3-71), de 48,2 mg/L.

3.2.2 Paramètres des lois cinétiques de biodégradation

3.2.2.1 Méthodes de détermination

La détermination des paramètres des lois cinétiques de biodégradation, *Vmax* et *K*, les paramètres d'inhibition *E* étant déterminés sous la forme de rapports de *Vmax*, est une opération délicate. En effet, ces paramètres, pour un même composé et sous les mêmes conditions redox, peuvent varier fortement selon la manière et les conditions sous lesquelles ils sont déterminés :

- échelle d'observation : laboratoire ou site réel (problème de changement d'échelle),
- origine des données : données expérimentales ou données issues du calage d'un modèle numérique,
- dynamique de la métrologie : aspect statique (détermination au laboratoire en batch) ou dynamique (essai en laboratoire sur colonne),
- milieu de culture des bactéries : bactéries mobiles dans un échantillon d'eau ou bactéries sorbées sur un échantillon de sol,
- caractéristiques physico-chimiques du milieu de culture : accepteurs et donneurs d'électrons présents, température…

Base théorique

L'hypothèse à la base de la détermination des paramètres cinétiques de biodégradation telle qu'on peut la rencontrer dans la littérature scientifique consiste à supposer que la biodégradation du composé étudié n'est pas inhibée ou limitée par d'autres composés éventuellement présents dans le milieu considéré. Dans ces conditions, la consommation du composé considéré *C* par les bactéries peut se représenter sous la forme de l'équation hyperbolique suivante :

$$V = -\frac{dC}{dt} = V_{\max}\frac{C}{K + C} \tag{3-72}$$

avec *V* (>0) représentant la vitesse (le taux) apparent de dégradation du composé *C*.

Alvarez et al. (1991) indiquent que les coefficients cinétiques *Vmax* et *K* peuvent être déterminés par des méthodes de régression non linéaire à partir de données mesurées et également par différentes techniques ayant en commun la linéarisation de l'équation hyperbolique (3-72). Les plus utilisées parmi ces méthodes de linéarisation sont au nombre de trois :

- Linéarisation de Hanes (Dowd et Riggs, 1965)

L'équation (3-72) est linéarisée par une double inversion suivie par une multiplication par *C* pour donner :

$$\frac{C}{V} = \frac{K}{V_{\max}} + \left(\frac{1}{V_{\max}}\right)C \tag{3-73}$$

Si l'équation (3-72) est valide pour représenter le mécanisme de biodégradation considéré, la représentation graphique de (*C*/*V*) en fonction de *C* (diagramme de Hanes) donne une droite dont la pente vaut (1/*Vmax*) et l'ordonnée à l'origine (*K*/*Vmax*). En règle générale, pour déterminer les différentes couples (*C*,*V*) représentant un point dans le diagramme de Hanes, l'expérience consiste à mesurer la vitesse initiale de dégradation, correspondant à la pente de la tangente à la courbe *C=f(t)* à t=0, pour différentes concentrations initiales en composé considéré, comme illustré sur la Figure 3-26.

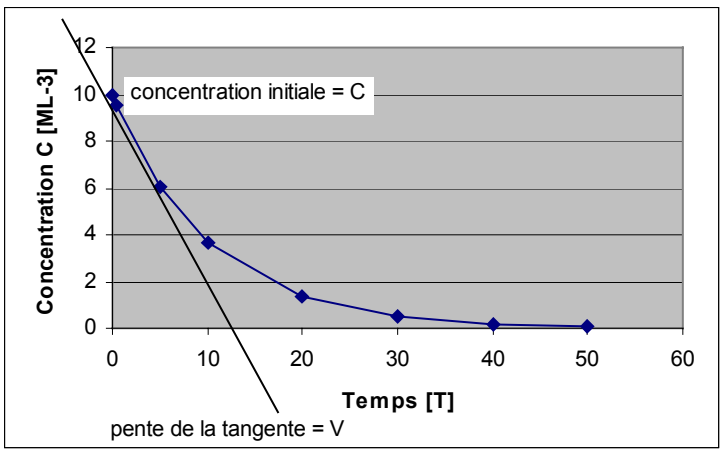


Figure 3-26 : Calcul de la vitesse initiale de biodégradation

- Linéarisation de Lineweaver-Burk (Dowd et Riggs, 1965)

L'équation (3-72) est linéarisée par une double inversion pour donner :

$$\frac{1}{V} = \left(\frac{K}{V_{\max}}\right)\frac{1}{C} + \frac{1}{V_{\max}} \tag{3-74}$$

Si l'équation (3-72) est valide dans les conditions de l'expérience, la représentation graphique de (1/*V*) en fonction de (1/*C)* (diagramme de Lineweaver-Burk) donne une droite dont la pente vaut (*K*/*Vmax*) et l'ordonnée à l'origine (*1*/*Vmax*).

- Linéarisation de Eadie-Hofstee (Dowd et Riggs, 1965)

L'équation (3-72) est linéarisée de la manière suivante :

$$V = -(K)\frac{V}{C} + V_{\max} \tag{3-75}$$

Si l'évolution du composé considéré peut être représentée par l'équation (3-72), la représentation graphique de (*V*) en fonction de (-*V*/*C)* (diagramme de Eadie-Hofstee) donne une droite dont la pente vaut (*K*) et l'ordonnée à l'origine (*Vmax*).

Les trois méthodes de linéarisation de l'équation hyperbolique présentées sont toutes dérivées de la même équation (3-72). En théorie, elles doivent donc donner des estimations de *K* et de *Vmax* de même précision à partir du même jeu de données. En pratique, ce n'est pas le cas. Dowd et Riggs (1965) ont comparé de manière statistique les estimations des trois méthodes sur un même jeu de données, avec différentes hypothèses sur le type d'erreurs associés à la mesure de *C* et de *V*, vitesse maximale initiale de dégradation (petite erreur de magnitude constante, grande erreur de magnitude constante, grande erreur proportionnelle à *V*). Il ressort de ces analyses statistiques que dans tous les cas de figure, la méthode de Lineweaver-Burk est beaucoup moins précise que les deux autres. Par ailleurs, en supposant que l'erreur commise sur la mesure de la vitesse maximale initiale de biodégradation *V* n'est pas forcément connue, la méthode de Eadie-Hofstee donne de meilleurs résultats que la méthode de linéarisation de Hanes (Dowd et Riggs, 1965). C'est donc sur la base de la méthode d'Eadie-Hofstee que nous avons élaboré une méthode d'acquisition de paramètres cinétiques prenant en compte le phénomène de compétition, décrite dans le paragraphe suivant.

- Prise en compte du phénomène de compétition

Les méthodes de linéarisation présentées en (3-73), (3-74) et (3-75) supposent la validité de l'équation (3-72), c'est-à-dire supposent que, dans l'expérience réalisée, la biodégradation du composé considéré n'est pas inhibée ou limitée par la présence éventuelle d'autres composés pouvant entrer en compétition. Or, dans les phénomènes de biodégradation des organo-chlorés, en particulier lors du mécanisme de déchloration réductrice, la présence des autres solvants chlorés et surtout la présence des accepteurs d'électrons inorganiques peut inhiber la réaction pour un composé chloré donné. Dans ces conditions, les techniques (3-73), (3-74) et (3-75) ne peuvent pas être appliquées de manière directe.

Nous proposons une méthode permettant de déterminer les paramètres cinétiques *Vmax* et *K* à partir des données d'un site réel, en prenant en compte le mécanisme de compétition. Prenons l'exemple du mécanisme de biodégradation du PCE en zone sulfato-réductrice avec un donneur d'électrons (COD) en large excès. L'équation décrivant le terme réactionnel du PCE peut alors s'écrire sous la forme :

$$V \equiv -R_{PCE} = V_{\max_PCE}\frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + \frac{C_{TCE}\times E_{TCE,PCE}}{K_{TCE}} + \frac{C_{DCE}\times E_{DCE,PCE}}{K_{DCE}} + \frac{C_{SO4}\times E_{SO4,PCE}}{K_{SO4}}\right)} \tag{3-76}$$

Il n'est pas possible d'appliquer directement à l'équation (3-76) une technique de linéarisation, étant donné la présence des termes d'inhibition au dénominateur. Il faut donc simplifier cette expression. Une première simplification peut être faite eu égard aux concentrations des différentes espèces couramment rencontrées sur un site réel pollué. Les sulfates sont habituellement présents à des concentrations comprises entre quelques dizaines et quelques centaines de mg/L, tandis que les composés organo-chlorés ont des concentrations généralement comprises entre quelques µg/L et au

maximum quelques dizaines de mg/L. Dans la plupart des cas, il est possible de faire l'hypothèse que la concentration en accepteurs d'électrons inorganiques, ici les sulfates, est prédominante par rapport à la concentration des OHV. Dans ces conditions, moyennant cette hypothèse simplificatrice, l'équation (3-76) peut se simplifier en :

$$V = V_{\max_PCE} \frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + \frac{C_{SO4} \times E_{SO4,PCE}}{K_{SO4}}\right)} \tag{3-77}$$

Le terme d'inhibition se résume donc à un terme lié à la présence des ions sulfates. Ce terme dépend de deux paramètres cinétiques *E* et *K* pour les sulfates, qui ne sont a priori pas connus. Comment estimer ces paramètres afin d'avoir une idée de la valeur du facteur d'inhibition ?
Nous proposons de nous baser sur les valeurs moyennes des paramètres cinétiques issus de la littérature (voir Tableau 3-34 dans le chapitre 3.2.2.2). En règle générale, comme nous le verrons dans le chapitre 3.2.2.2, les constantes de demi-saturation *K* ont des valeurs moyennes autour du mg/L pour les organo-chlorés et les accepteurs d'électrons inorganiques. Nous avons déjà précisé que le terme *E* pouvait être vu comme un rapport de vitesses maximales de dégradation *Vmax*. Nous voyons, à partir du Tableau 3-34, que les vitesses maximales moyennes de dégradation issues de la littérature scientifique, du moins à part les valeurs particulières associées à l'oxygène et au dioxyde de carbone, sont à peu près du même ordre de grandeur, ou à une échelle log près. Dans ces conditions, la valeur de *E* est autour de 1, avec une échelle de variation possible raisonnablement comprise entre 0,1 et 10. Ces valeurs étant fixées, et la concentration en ions sulfates étant connue par ailleurs, l'équation (3-77) peut se simplifier à nouveau de la manière suivante :

$$V = V_{\max_PCE} \frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + InhK_{PCE}} \tag{3-78}$$

Inh étant le facteur d'inhibition défini par :

$$Inh = 1 + AC_{SO4} \tag{3-79}$$

A pouvant, à partir des hypothèses faites précédemment, prendre les valeurs 0,1-1-10 si les concentrations sont exprimées en mg/L, ou les valeurs 0,0001-0,001-0,01 si l'unité des concentrations est le µg/L.

La détermination des paramètres de biodégradation de l'équation (3-78) peut se faire ensuite selon deux techniques :

- Technique de linéarisation

Par analogie avec la technique de Eadie-Hofstee, l'équation (3-78) peut se linéariser de la manière suivante :

$$V = -(Inh \times K)\frac{V}{C} + V_{\max} \tag{3-80}$$

Ainsi, si l'approche à la base de l'équation (3-78) est valide, la représentation de (*V*) en fonction de (-*V/C)* donne une droite donc la pente correspond à (*Inh*×*K*) et l'ordonnée à l'origine (*Vmax*). Le problème que pose cette technique est que la pente de la droite obtenue dépend du facteur d'inhibition *Inh*, donc dépend de la concentration en sulfates dans le cas présent. Sur un site où la concentration en sulfates varie peu, il est possible de considérer la concentration en sulfates comme constante et égale à la concentration moyenne mesurée sur le terrain. Par contre, sur un site où la concentration en sulfates varie fortement, il est très délicat de la considérer comme constante et égale à une valeur moyenne. De ce fait, sur un tel site, la validité de la méthode de linéarisation n'est pas obligatoirement assurée. Dans ces conditions, il est plus évident d'utiliser la deuxième approche de détermination des paramètres cinétiques.

- Ajustement des paramètres cinétiques de l'équation (3-78) à des données observées

Il s'agit pour cette méthode de déterminer *Vmax* et *K* par ajustement des vitesses de dégradation calculées par l'équation (3-78) aux vitesses de dégradation déterminées par exploitation des données analytiques du site considéré (voir chapitre 3.2.2.3). Etant donné qu'il est plus aisé de caler

visuellement des données, le principe de cette technique consiste à tenter de reproduire, sur un graphique (V)=$f(C)$, les vitesses de dégradation observées en fonction de la concentration de l'espèce considérée par les vitesses calculées par l'équation (3-78). Le bon ajustement des données peut se faire « à la main » ou encore par des méthodes analytiques comme la méthode des moindres carrés, qui minimise l'erreur entre les données expérimentales et la courbe calculée.

Nous obtenons ainsi, selon les valeurs de A, trois jeux de paramètres cinétiques $Vmax$ et K pour les constituants modélisés. La sélection du meilleur jeu de paramètres se fait par application du modèle numérique avec ces paramètres. Seront alors retenus les paramètres permettant de représenter au mieux le comportement des constituants modélisés sur le site considéré (voir chapitre 3.3.3).

Difficultés de la mise en œuvre de ces méthodes

A notre connaissance, il n'existe quasiment aucune donnée reportée dans la littérature sur la détermination de paramètres cinétiques (de lois cinétiques hyperboliques) à partir de l'exploitation directe des résultats analytiques sur un site réel. La quasi-totalité des paramètres cinétiques publiés provient d'expérimentations réalisées en laboratoire, ou encore de données de calage de modèles numériques sur des problématiques de sites réels pollués. Plusieurs difficultés surgissent lors de l'utilisation, dans un modèle numérique ayant pour objectif de modéliser le comportement d'une source de pollution à l'échelle d'un site réel, de paramètres cinétiques déterminés au laboratoire ou par calage d'un code numérique :

- Problème de changement d'échelle

Cette dénomination correspond au problème d'adaptation de paramètres à des environnements différents. En effet, l'expérimentation au laboratoire, même à partir de matériel aquifère prélevé sur un site réel, se fait dans des conditions bien contrôlées, avec des caractéristiques physico-chimiques et hydrauliques du milieu différentes de celles du site réel correspondant. Il faut donc être très prudent sur l'applicabilité directe au site réel des données mesurées en laboratoire.

- Problème intrinsèque lié au rôle des composés chlorés en milieu réducteur

En règle générale, un aquifère contaminé par une pollution organique est anaérobie. Dans ces conditions réductrices, les composés organo-chlorés jouent le rôle d'accepteurs d'électrons. Pour leur croissance, les bactéries ont besoin d'un donneur d'électrons. Cela signifie que la dégradation du composé chloré considéré est dépendante du ou des donneur(s) d'électrons. Par conséquent, des paramètres cinétiques déterminés en laboratoire avec un donneur particulier ne sont sans doute pas directement reproductibles avec un autre donneur d'électrons, ce qui est le cas sur site réel pour lequel les donneurs d'électrons possibles sont multiples et en règle générale non identifiés.

- Problème lié à la présence inhibitrice d'autres composés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.2.1.2, la présence d'accepteurs d'électrons inorganiques et des autres solvants chlorés peut inhiber la biodégradation d'un composé chloré particulier. Ainsi, si nous déterminons la cinétique de biodégradation d'un composé chloré au laboratoire à partir d'un matériel aquifère contenant d'autres solvants chlorés et d'autres composés inorganiques, les paramètres $Vmax$ et K mesurés correspondent à des paramètres « apparents » qui intègrent déjà la présence d'autres composés possiblement inhibiteurs. Il est alors difficile d'intégrer ces paramètres dans un modèle où les mécanismes d'inhibition sont décrits à part entière de manière indépendante. Il faut alors appliquer la méthode développée dans le chapitre 3.2.2.1 qui intègre le phénomène de compétition dans la détermination de $Vmax$ et de K. Cependant, cette méthode repose toutefois sur des hypothèses simplificatrices de la complexité des phénomènes modélisés. Les paramètres déterminés par cette méthode devront donc sans doute être définitivement ajustés lors du calage du modèle numérique complet sur les données analytiques disponibles, car seule la représentation intégratrice de l'ensemble des phénomènes modélisés permet d'avoir une vision globale du comportement de la pollution.

Au final, nous proposons une démarche en trois étapes pour la détermination des paramètres cinétiques $Vmax$ et K applicables à une problématique de site réel pollué :

1. utilisation des données de la littérature sur K *et* $Vmax$ pour avoir une première estimation des valeurs possibles (voir chapitre 3.2.2.2) ;
2. exploitation des données analytiques du site réel considéré pour avoir une deuxième estimation des valeurs possibles des vitesses de biodégradation (voir chapitre 3.2.2.3), tout en sachant que les cinétiques qui peuvent être déterminées intègrent l'intégralité des

mécanismes d'atténuation naturelle et pas uniquement le phénomène de biodégradation, et détermination par une méthode appropriée des valeurs moyennes de *Vmax* et *K* ;

3. en prenant comme base les valeurs déterminées lors de l'étape 2, ajustement des paramètres *Vmax* et *K* lors du calage du modèle numérique sur les données du site réel.

3.2.2.2 Données bibliographiques

Les paramètres cinétiques *Vmax* et *K* issus de la littérature scientifique sont présentés dans le Tableau A-51 en annexe 3 pour les composés chlorés, les accepteurs d'électrons inorganiques ainsi que pour quelques donneurs d'électrons. Dans ce tableau, pour chaque expérience décrite sont indiqués, dans la mesure du possible, les conditions redox, la population bactérienne utilisée (souche pure ou population mixte), le « support » de l'expérience (matériel aquifère ou bactéries dans une phase eau), les accepteurs et donneurs d'électrons identifiés, le substrat de croissance utilisé, la température et la durée de l'expérience, ainsi qu'une courte description du processus expérimental.
Le Tableau 3-34 regroupe, pour les organo-chlorés et les accepteurs inorganiques, les valeurs extrêmes et la moyenne des paramètres déterminés, indépendamment des conditions expérimentales.

Tableau 3-34 : Echelle de variation des paramètres cinétiques issus de la littérature

Composé	K (mg/L)			Vmax (mg/L/j)			Vmax,moyen/K,moyen (j^{-1})
	min	max	moy	min	max	moy	
O_2	0,01	0,8	0,17	14,4	179	83,5	491
NO_3^-	0,04	232	46	6,01	193	81,5	1,7
SO_4^{2-}	0,46	156	20,5	5,84	14,3	10	0,5
CO_2	0,017	0,62	0,24	0,021	0,16	0,08	0,3
PCE	0,018	35	7	13		13	1,8
TCE	0,07	32	5,4	0,0076	900	226	41,8
Cis-DCE	0,05	5,2	1,4	0,03	1,6	1	0,7
VC	0,081	18,1	3,7	0,012	60	11,3	3

Il ressort de ces données que les paramètres cinétiques varient fortement pour un même composé dans les mêmes conditions redox, en fonction de la population bactérienne, du donneur d'électrons, des composés présents… Néanmoins, des tendances globales se dégagent à la lecture de ces valeurs :

- les constantes de demi-saturation *K* sont pour les organo-chlorés sont de l'ordre du mg/L ;
- les vitesses maximales de dégradation *Vmax* sont plus disparates, mais globalement sont de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de mg/L/j ;
- en ce qui concerne les accepteurs d'électrons inorganiques, le classement des pseudo-vitesses apparentes du 1er ordre *Vmax/K* est en accord avec le classement de leur pouvoir énergétique : l'oxygène, qui apporte le plus d'énergie à la bactérie, est consommé le plus rapidement ;
- de manière globale, les composés organo-chlorés (qui jouent principalement le rôle d'accepteurs d'électrons organiques), à l'exception du TCE, et les accepteurs inorganiques, à l'exception notoire de l'oxygène, ont des cinétiques de consommation variant au maximum d'un facteur 10 (dans les deux sens) environ.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 3.2.2.1, les données issues de la littérature ne doivent servir que de base pour l'estimation des paramètres de biodégradation applicables sur le site réel étudié.

3.2.2.3 Exploitation des données d'un site réel

Un point important à retenir du chapitre précédent est que les paramètres cinétiques sont fortement dépendant des conditions redox, des populations bactériennes incriminées, des accepteurs et donneurs d'électrons présents… Il est important, dans une deuxième étape de paramétrisation d'un modèle numérique, d'acquérir des valeurs propres au site d'étude. Nous présentons dans ce chapitre l'exploitation que l'on peut faire des données analytiques sur un site réel pollué par des organo-chlorés. Il s'agit d'une démarche globale qui est illustrée en utilisant les données d'un site sur lequel

sera également appliqué le code numérique développé lors du processus de vérification (voir chapitre 3.3.3).

- Description sommaire du site : présentation des données analytiques

Le site concerné et les données analytiques disponibles sont présentés sur les Figures 3-27, 3-27a pour l'intégralité des données et 3-27b pour la schématisation en zones effectuée (voir ci-dessous). Pour des raisons de confidentialité, toute référence à la localisation du site (repères géographiques, nom des piézomètres…) a été supprimée. Le site est situé dans une plaine alluviale à proximité d'une rivière (en bas des Figures 3-27). La géologie du site est constituée d'une couche de sables et graviers (d'épaisseur comprise entre 2 et 8 m) reposant sur un substratum argileux. L'aquifère est une nappe libre d'eau souterraine, et le toit de la nappe est situé à une profondeur comprise entre 2,5 m (sur le site) et 1 m (plus en aval). L'eau souterraine s'écoule dans une direction NNO/SSE en direction de la rivière à une vitesse moyenne de pore de 1 m/j, valeur utilisée pour la modélisation.
La source de pollution identifiée est constituée de PCE et de TCE en phase, localisée au niveau de l'entrée du modèle (point X1 = 0 m). Il existe sur ce site un important réseau de piézomètres permettant de définir la qualité de la nappe d'eau souterraine en différents points. Les concentrations en chloroéthylènes (seuls composés organo-chlorés présents) sur ces différents points sont données sur la Figure 3-27a.

L'approche utilisée pour la modélisation est une approche de type monodimensionnelle : le domaine modélisé est représenté par un tube de courant dont l'emprise est représentée sur les Figures 3-27, sur laquelle l'extension latérale du maillage est présente uniquement à des fins de bonne visualisation. Afin de pouvoir intégrer les données analytiques qui ne sont pas situées directement dans le tube de courant, nous avons défini, en fonction des différentes données disponibles, 5 zones correspondant à différentes zones du panache de pollution et regroupant chacune plusieurs piézomètres. Chacune de ces 5 zones est identifiée par sa cote longitudinale (de X1 à X5), correspondant à l'emplacement moyen des piézomètres ramené sur l'axe, et par un jeu de concentrations, correspondant à une analyse statistique sur l'ensemble des données des piézomètres constituant la zone considérée (voir Figure 3-27b), en privilégiant toutefois les concentrations les plus dans l'axe (donc les plus fortes). Le Tableau 3-35 regroupe ces données pour les 5 zones identifiées. Trois remarques sont à faire quant à la sélection des concentrations de référence sur les 5 zones identifiées :

- Les concentrations en OHV et en éthylène sur la zone X1 retenues sont supérieures aux valeurs maximales observées, d'un facteur compris entre 1,1 et 1,6, dans le but de pouvoir représenter la forte concentration en dichloroéthylène observée sur X2, qui dans la modélisation numérique ne pouvait être correctement simulée avec des concentrations en OHV plus faibles au niveau de la zone source. Toutefois les valeurs retenues ne sont pas aberrantes, elles auraient sans doute pu être observées sur un autre piézomètre dans la zone X1, tant les concentrations en OHV dans la zone source sont spatialement hétérogènes.
- Dans le processus d'analyse statistique des concentrations, deux points de mesure ont été supprimés car la présence d'huile hydrosoluble sur l'un et d'une phase flottante d'hydrocarbures sur l'autre a été observée. Du fait du partage possible des OHV dans la phase huile, la présence d'hydrocarbures fausse sans doute les concentrations en OHV déterminées dans la phase eau.
- Mis à part la zone X1, les concentrations retenues sur les quatre autres zones correspondent à une hypothèse forte qui privilégie les concentrations les plus dans l'axe, donc par conséquent les concentrations les plus fortes, au détriment des concentrations les plus faibles. Cette approche s'appuie sur la démarche de l'évaluation détaillée des risques sanitaires sur un site pollué pour laquelle on privilégie généralement, par application du principe de précaution, les concentrations les plus fortes.

L'analyse des concentrations en accepteurs d'électrons montre que l'oxygène et les nitrates ont été consommés prioritairement, même si l'oxygène réapparaît en bout de panache où les concentrations en organo-chlorés sont plus faibles. Le fer dissous est présent, mais en quantité peu importante. Les accepteurs d'électrons majoritaires sont les sulfates et le CO_2. Nous observons une diminution importante du CO_2 entre X2 et X4, ce qui laisserait présager l'activité d'une population bactérienne méthanogène. Cependant, la faible quantité de méthane produite ne permet pas d'étayer cette hypothèse : la diminution de la concentration en CO_2 ne peut pas s'expliquer uniquement par l'activité d'une population bactérienne méthanogène. Au final, le panache de pollution peut donc être considéré comme un environnement sulfato-réducteur jusqu'à l'abscisse X4 environ, puis entre X4 et X5 l'activité aérobie recommence à être importante, l'activité sulfato-réductrice n'étant pas stoppée pour autant.

Tableau 3-35 : Concentrations observées et retenues sur les 5 zones du site réel

	Source	Panache			
Point / Zone	**X1**	**X2**	**X3**	**X4**	**X5**
Distance (m)	0	15	75	230	490
Temps (j) entre 2 points	0	15	60	155	260
Temps cumulé (j)	0	15	75	230	490
PCE (µg/L)					
Observé	2,6 - 2900	0 - 770	0 - 83	0 – 9,1	0
Retenu	4000	300	40	5	0
TCE (µg/L)					
Observé	20 - 9200	0 - 2200	0 - 170	0 - 19	0
Retenu	10000	1000	100	10	0
Cis-DCE (µg/L)					
Observé	150 - 6300	1400 - 34000	0 - 17000	0 - 170	50 - 53
Retenu	8000	15000	10000	100	50
VC (µg/L)					
Observé	26 - 360	300 - 2800	0 - 1200	0,7 - 79	14 - 61
Retenu	600	1000	800	40	50
Ethylène (µg/L)					
Observé	0 - 170	51 - 410	0 - 358	0	0
Retenu	200	300	250	0	0
Ethane (µg/L)					
Observé	0	0	0 - 207	0	0
Retenu	0	0	100	0	0
COD (mg/L)					
Observé	35 - 249	45 – 508	17,8 – 314,5	11,2 – 34,1	22,7 – 28,8
Retenu	100	300	70	12	25
Oxygène (mg/L)					
Observé	0	0	0	0 – 1,56	2,12 – 5,11
Retenu	0	0	0	1	3
Nitrates (mg/L)					
Observé	0 – 11,5	0	0 – 7,7	0	0
Retenu	0	0	0	0	0
Fer (mg/L)					
Observé	1,32 – 7,3	1,2 – 30,9	nd – 22,5	nd	nd
Retenu	2,5	15	17	nd	nd
Sulfates (mg/L)					
Observé	93,4 – 96	0 – 70,7	0 – 115	29,8 – 51	20,3 – 21,3
Retenu	95	63	70	40	20
CO_2 (mg/L)					
Observé	103,9 – 142,9	158 – 347,8	70,2 – 523,2	40 – 144,8	83,7 – 106,1
Retenu	120	250	200	70	90
Méthane (mg/L)					
Observé	1,27 – 4,1	5,42 – 11,9	0,004 – 12,2	0,056 – 3,95	0,76 – 0,98
Retenu	3	8	8	1,5	0,8
Chlorures (mg/L)					
Observé	214 - 250	191 – 242	137 - 410	79 – 166	43 - 86
Retenu	230	210	220	140	50

Légende : nd = non déterminé

L'évolution de la concentration en éthylène, produit final de la déchloration réductrice du chlorure de vinyle, est plus difficilement interprétable. En effet, la concentration en éthylène est globalement constante aux environs de 250 µg/L entre X1 et X3, et chute à une valeur nulle en X4 et X5. Cependant, l'éthylène est un composé très volatil, environ 10 fois plus volatil que le chlorure de vinyle (voir Tableau 1-6). Par ailleurs, approximativement entre les zones X1 et X3, l'aquifère sur le site est surmonté d'une dalle en béton qui réduit fortement la volatilisation de l'éthylène. Par contre, au niveau des zones X4 et X5, la dalle n'est plus présente : la forte diminution des concentrations dans ces zones pourrait s'expliquer par une volatilisation de l'éthylène. La même remarque peut être faite sur la concentration en éthane, lui aussi composé très volatil. Ainsi, l'atténuation de la concentration en éthylène et éthane pourrait s'expliquer par le phénomène de volatilisation plutôt que par le phénomène de biodégradation sur le site étudié. Un code numérique monophasique ne pouvant pas

traiter le mécanisme de volatilisation, nous ne prendrons pas en compte le mécanisme de biodégradation de l'éthylène ni de l'éthane dans la modélisation du site étudié.

Les paramètres cinétiques qui peuvent être déterminés sur ce site correspondent donc à des paramètres sous conditions sulfato-réductrices, avec peut être une influence de conditions aérobies en limite avale de panache.

- Détermination des paramètres cinétiques pour les chloroéthènes

Couples (C,V)

Pour déterminer des paramètres cinétiques de biodégradation, quelle que soit la méthode appliquée (voir chapitre 3.2.2.1), nous avons besoin de couples de valeurs (*C,V*), *C* étant la concentration du composé considéré en un point donné et *V* la vitesse apparente de dégradation entre ce point et le point suivant situé sur la même ligne de courant. Il s'agit donc de calculer les vitesses observées de dégradation entre les points X1 et X2, X2 et X3, X3 et X4, X4 et X5. Nous allons présenter ces calculs, en insistant à chaque fois sur les difficultés que peut poser cette manière de procéder, difficultés qui expliquent pourquoi très peu d'études sur cette problématique sont disponibles dans la littérature.

- Entre X1 et X2 (temps de transit de la nappe : 15 j)

La difficulté de mesurer des vitesses à cet endroit est liée au fait que nous nous trouvons dans ou proche de la zone source. Les effets du phénomène de biodégradation sont en compétition avec les effets du phénomène de dissolution de la phase organique, source de pollution, qui a tendance à apporter en continu des concentrations dans le panache, et éventuellement du phénomène de volatilisation. La vitesse apparente observée, qu'elle soit une vitesse de disparition (pour le PCE et le TCE) ou une vitesse d'apparition (pour le DCE et le VC), est en fait la somme d'une vitesse de disparition (par biodégradation) et d'une vitesse d'apparition (par apport de la dissolution ou par disparition du composé père dans la chaîne de biodégradation). La vitesse de disparition calculée doit donc tenir compte de ces deux contributions. Dans ces conditions, le calcul des paramètres cinétiques peut s'illustrer sur le schéma suivant (Tableau 3-36), avec pour chaque composé la prise en compte de l'apport de concentration par biodégradation du composé père ajusté par les rapports de masse molaire. La vitesse totale de dégradation entre la zone X1 et la zone X2 est calculée par la formule :

$$V = \frac{C_{X1} - C_{X2}}{\Delta t} \qquad (3\text{-}81)$$

avec C_{x1} [ML^{-3}] la concentration totale en X1 (concentration observée + concentration produite entre X1 et X2), C_{x2} [ML^{-3}] la concentration observée en X2 et Δt [T] le temps que met une particule d'eau pour parcourir la distance séparant les points X1 et X2. Dans notre exemple, Δt = 15j.

Tableau 3-36 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X1 et X2

	PCE	**TCE**	**DCE**	**VC**
Concentration produite entre X1 et X2		(+2930)	(+8804)	(+1165)
Concentration observée en X1	4000	10000	8000	600
Concentration observée en X2	300	1000	15000	1000
Concentration totale dégradée entre X1 et X2	3700	11930	1804	765
Vitesse totale de dégradation entre X1 et X2	247	795	120	51

Les concentrations sont exprimées en µg/L et les vitesses en µg/L/j.

Les vitesses apparentes de dégradation calculées sont cohérentes avec notre connaissance du comportement des organo-chlorés en milieu moyennement réducteur, à savoir que les cinétiques du PCE et du TCE sont plus rapides que les cinétiques du DCE et du VC, et que pour ces deux composés les cinétiques diminuent avec la diminution du nombre d'atomes de chlore sur la molécule.

Nous avons donc déterminé une vitesse apparente de dégradation entre la zone X1 et la zone X2. La méthodologie proposée nécessite d'associer une concentration à cette vitesse. Par choix, nous décidons d'associer à cette vitesse la concentration de la zone amont, c'est-à-dire ici de la zone X1. Par conséquent, le couple *(C,V)* pour le PCE sera (4000 µg/L,247 µg/L/j).

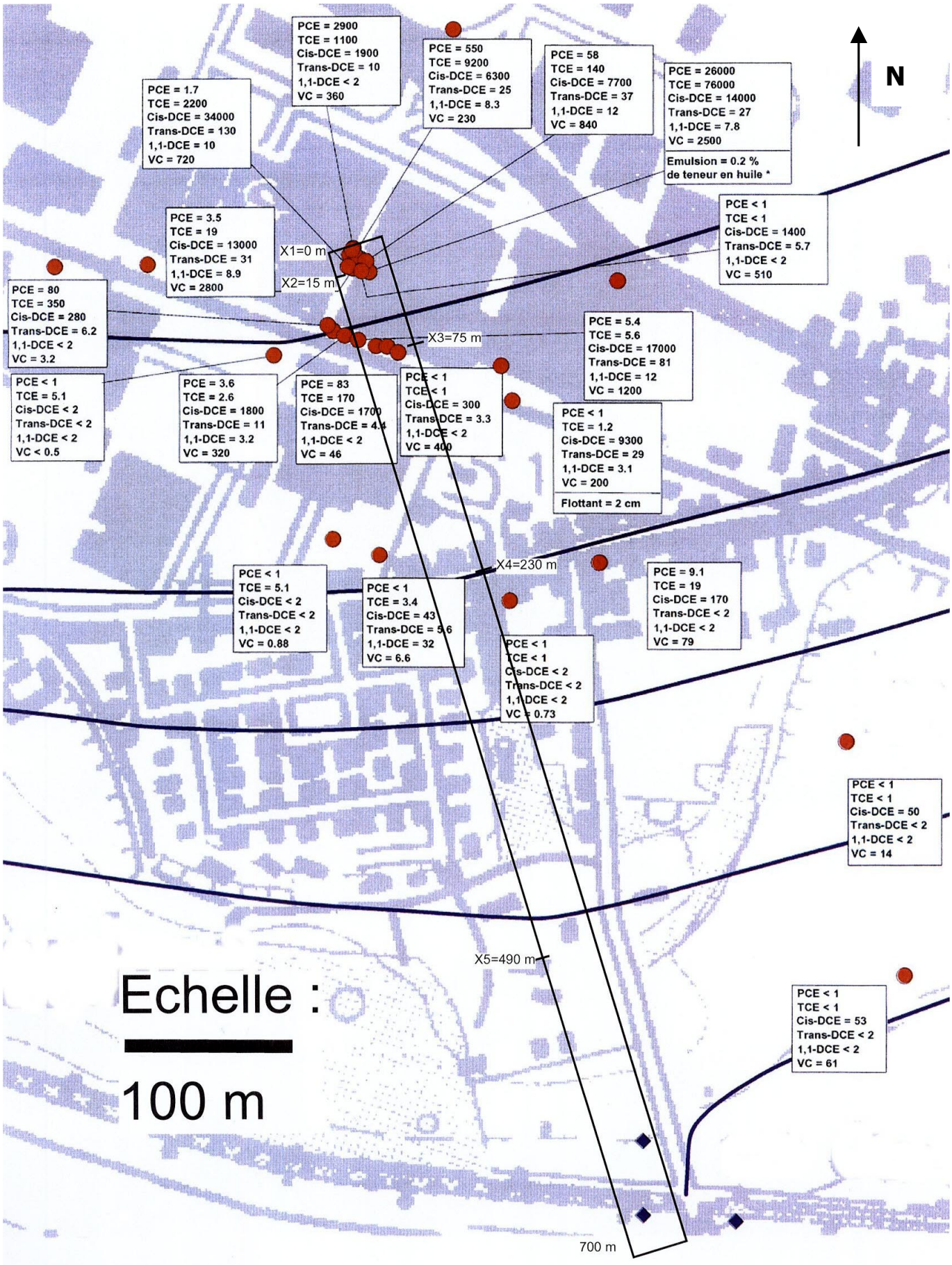


Figure 3-27a et b : Description et données analytiques du site réel étudié (concentrations en µg/L)

Figure 3-27a : Ensemble des données disponibles

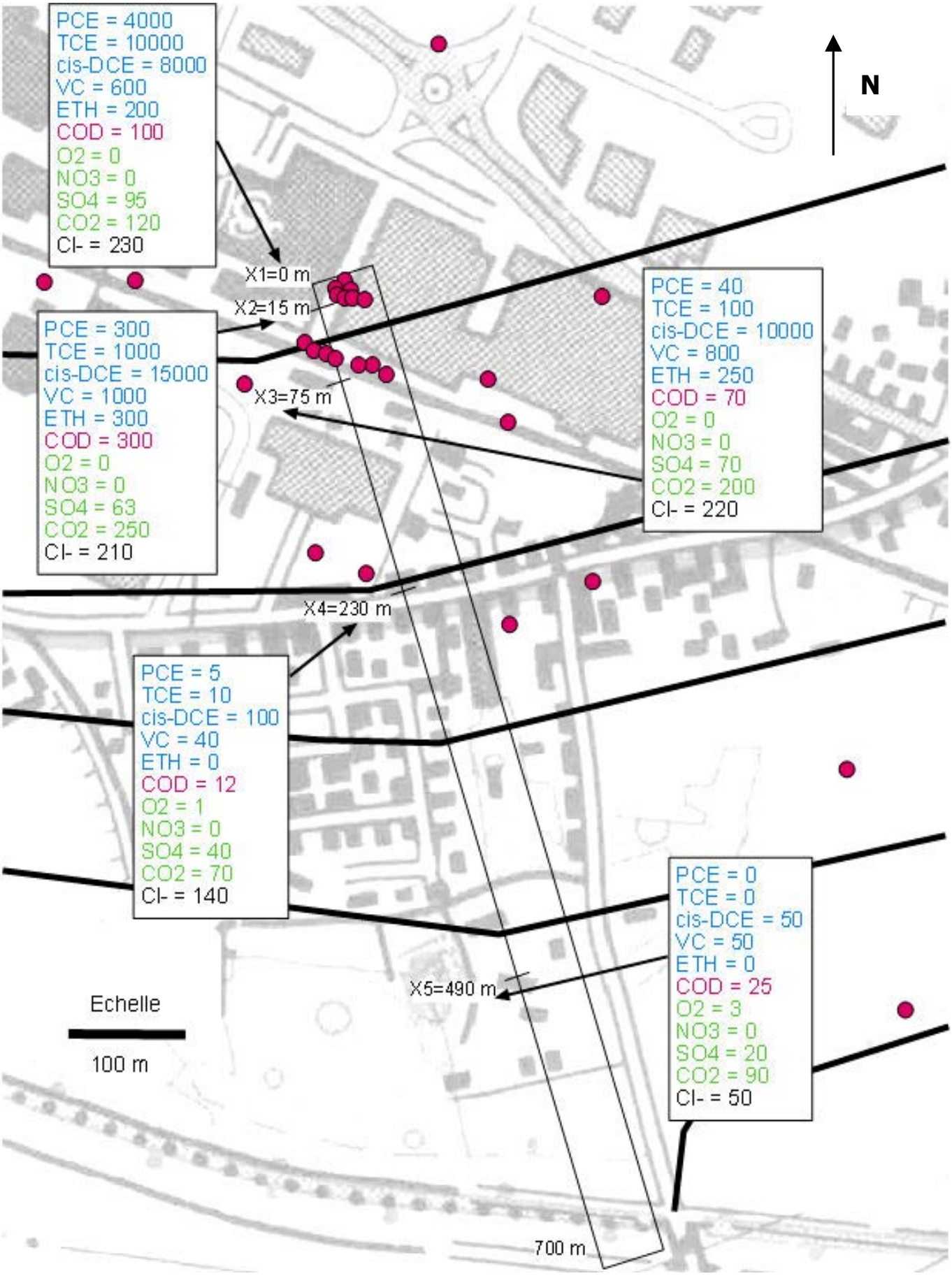


Figure 3-27b : Schématisation en 5 zones

- Entre X2 et X3 (temps de transit de la nappe : 60 j)

Tableau 3-37 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X2 et X3

	PCE	TCE	DCE	VC
Concentration produite entre X2 et X3		(+206)	(+816)	(+3751)
Concentration observée en X2	300	1000	15000	1000
Concentration observée en X3	40	100	10000	800
Concentration totale dégradée entre X2 et X3	260	1106	5816	3951
Vitesse totale de dégradation entre X2 et X3	4,5	18,5	97	66

Les concentrations sont exprimées en µg/L et les vitesses en µg/L/j.

- Entre X3 et X4 (temps de transit de la nappe : 155 j)

Tableau 3-38 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X3 et X4

	PCE	TCE	DCE	VC
Concentration produite entre X3 et X4		(+28)	(+87)	(+6442)
Concentration observée en X3	40	100	10000	800
Concentration observée en X4	5	10	100	40
Concentration totale dégradée entre X3 et X4	35	118	9987	7202
Vitesse totale de dégradation entre X3 et X4	0,2	0,8	64	46

Les concentrations sont exprimées en µg/L et les vitesses en µg/L/j.

Nous pouvons constater qu'entre X3 et X4, semblablement aux résultats déterminés entre X2 et X3, les cinétiques du DCE et du VC sont plus rapides que celles du PCE et du TCE. Une raison qui peut être évoquée est que, du moins dans la plupart des représentations mathématiques des cinétiques de dégradation utilisées habituellement pour décrire des problématiques de type site réel (1er ordre et cinétique hyperbolique), la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée. Sur les zones X2, X3 et X4, les concentrations en DCE et VC sont supérieures aux concentrations en PCE et TCE, donc par conséquent les vitesses de dégradation doivent également être supérieures. Une autre explication est qu'en X4 la concentration mesurée en oxygène est de 1 mg/L. Il peut donc s'agir d'un début de conditions aérobies pour l'aquifère. Le PCE ne se dégrade pas en conditions aérobies, et le TCE se dégrade moins rapidement qu'en milieu réducteur, tandis que les composés moins chlorés se dégradent mieux par oxydation. Les cinétiques plus importantes des composés moins chlorés peuvent donc sans doute s'expliquer par la présence d'oxygène.

- Entre X4 et X5 (temps de transit de la nappe : 260 j)

Tableau 3-39 : Détermination des vitesses apparentes de dégradation entre X4 et X5

	PCE	TCE	DCE	VC
Concentration produite entre X4 et X5		(+4)	(+10)	(+39)
Concentration observée en X4	5	10	100	40
Concentration observée en X5	0	0	50	50
Concentration totale dégradée entre X4 et X5	5	14	60	29
Vitesse totale de dégradation entre X4 et X5	0,02	0,06	0,24	0,12

Les concentrations sont exprimées en µg/L et les vitesses en µg/L/j.

Un point important à bien garder à l'esprit est que nous avons négligé, dans la détermination des vitesses apparentes de biodégradation, la diminution des concentrations entre les deux sections de contrôle par d'autres phénomènes non modélisés tels que la sorption, la volatilisation, la dispersion, même si un essai de traçage réalisé sur le site a montré que la dispersion était très faible. De manière plus précise, nous avons intégré ces phénomènes d'atténuation dans une vitesse de dégradation globale qui sera considérée dans le modèle numérique comme une vitesse de biodégradation. Dans le cas d'un modèle numérique 3D permettant de prendre en compte et de quantifier ces autres phénomènes d'atténuation naturelle (sorption, volatilisation…), la détermination des paramètres de biodégradation devra intégrer ces données qui aboutiront à une diminution des cinétiques de biodégradation par rapport aux cinétiques par excès déterminées ici.

Détermination des paramètres K et Vmax

En utilisant les couples (*C,V*) déterminés précédemment, nous avons utilisé la méthode décrite dans le chapitre 3.2.2.1 pour déterminer les paramètres de biodégradation *Vmax* et *K* pour les composés organo-chlorés, selon les deux techniques proposées :

- Technique de linéarisation

A titre illustratif, le graphe *V=f(-V/C)* avec les données déterminées pour le PCE est présenté sur la Figure 3-28 avec un paramètre *A* valant 0,0001. Cette valeur du paramètre *A* est celle qui produit le meilleur jeu de données de paramètres cinétiques pour la modélisation du site réel (comparaison non présentée ici), nous n'illustrerons donc la détermination des paramètres *Vmax* et *K* que pour cette valeur du paramètre *A*. Si les données expérimentales (vitesses observées) peuvent être représentées par l'équation hyperbolique (3-78), alors la courbe obtenue doit être une droite dont la pente vaut (*Inh*×*K*) et l'ordonnée à l'origine *Vmax*.
Nous avons représenté sur la Figure 3-28 la droite d'approximation des vitesses observées. Nous constatons que les vitesses déterminées à partir des concentrations retenues sur le site d'étude n'ont pas un comportement hyperbolique. En effet, certes par coïncidence la courbe d'approximation obtenue peut être assimilée à une droite (coefficient de corrélation de 0,97), mais cette droite possède une pente et une ordonnée à l'origine négative, incompatibles avec la représentation des données analytiques que nous proposons. L'influence du point extrême, correspondant à la zone source où le processus de biodégradation est sans doute fortement influencé par le mécanisme de dissolution de la phase organique d'OHV, les importantes variations de concentrations entre les piézomètres de chacune des cinq zones identifiées, et surtout le fait que la concentration en sulfates, qui influe sur la pente de la courbe obtenue, n'est pas constante sur le domaine modélisé, peuvent sans doute expliquer l'allure de la courbe. Par contre, comme nous le verrons sur la Figure 3-29 qui présente entre autres les écarts types des valeurs de concentration et de vitesse observées, le fait que les concentrations moyennes et les vitesses moyennes de dégradation retenues ne définissent pas une cinétique hyperbolique ne signifie pas qu'il n'est pas possible de représenter par une cinétique hyperbolique la relation entre la vitesse apparente de dégradation et la concentration du constituant considéré dans les échelles de variation des concentrations et des vitesses observées. Pour cela, nous appliquons la deuxième technique de paramétrisation proposée, qui consiste à déterminer les paramètres cinétiques *Vmax* et *K* de l'équation (3-78) par ajustement des vitesses calculées selon la cinétique hyperbolique (3-78) aux données expérimentales.

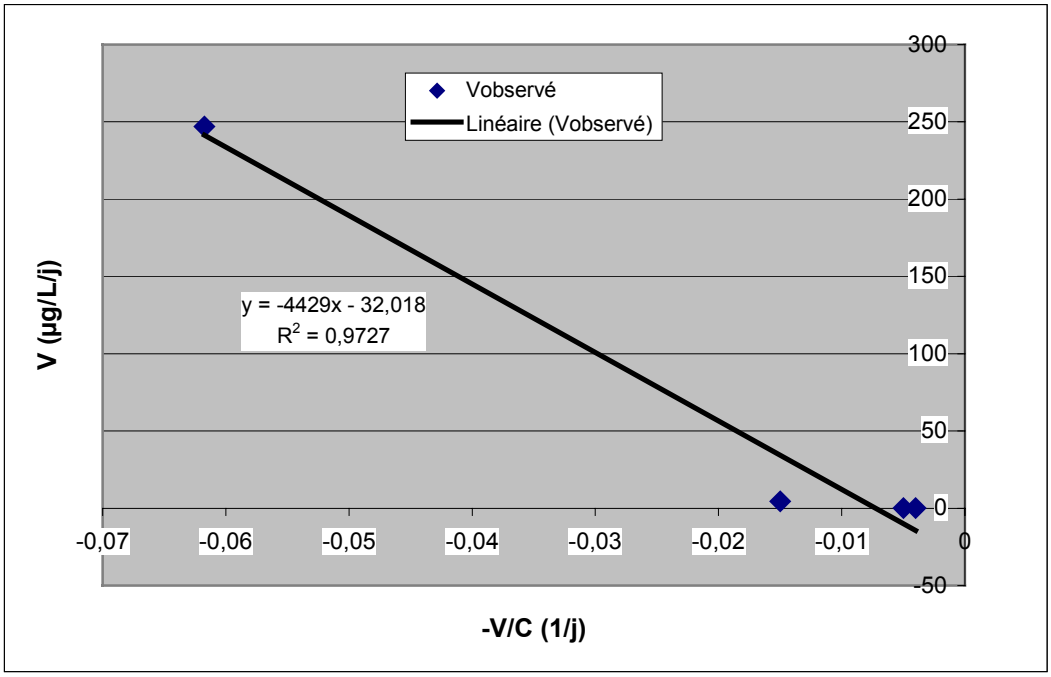


Figure 3-28 : Graphe V=f(-V/C) pour le PCE

- Ajustement des paramètres cinétiques de l'équation (3-78) aux données observées

Nous avons représenté sur la Figure 3-29a le graphe *V=f(C)* pour le PCE, comprenant les vitesses observées à partir des concentrations retenues par zone sur le site d'études et les vitesses calculées par l'équation (3-78). Le graphe de la Figure 3-29a illustre le résultat du processus d'ajustement des données. Les paramètres correspondant sont *Vmax* = 2000 µg/L/j, *K* = 5000 µg/L, *A* = 0,0001. Comme déjà précisé précédemment, les concentrations en PCE et en sulfates utilisées correspondent aux concentrations amont de chaque couple de zones (X1,X2), (X2,X3), (X3,X4) et (X4,X5). Sont également représentés les écarts types des concentrations et des vitesses observées pour les points correspondant aux couples de zones (X1,X2) sur la Figure 3-29a et aux zones (X2,X3) sur un zoom de la Figure 3-29a, la Figure 3-29b. Le principe de l'ajustement est de déterminer des paramètres cinétiques *Vmax* et *K* qui permettent le calcul de vitesses incluses, pour chaque zone considérée, dans l'échelle de variation des vitesses déterminées à partir des données analytiques disponibles. Pour déterminer l'écart type sur les vitesses observées, nous nous sommes placé dans une hypothèse minimalisante en supposant que la vitesse d'écoulement de la nappe sur le site était bien connue, donc que ce paramètre n'apportait pas d'erreur supplémentaire : l'échelle de variation des vitesses observées est donc équivalente à l'échelle de variation des concentrations observées.

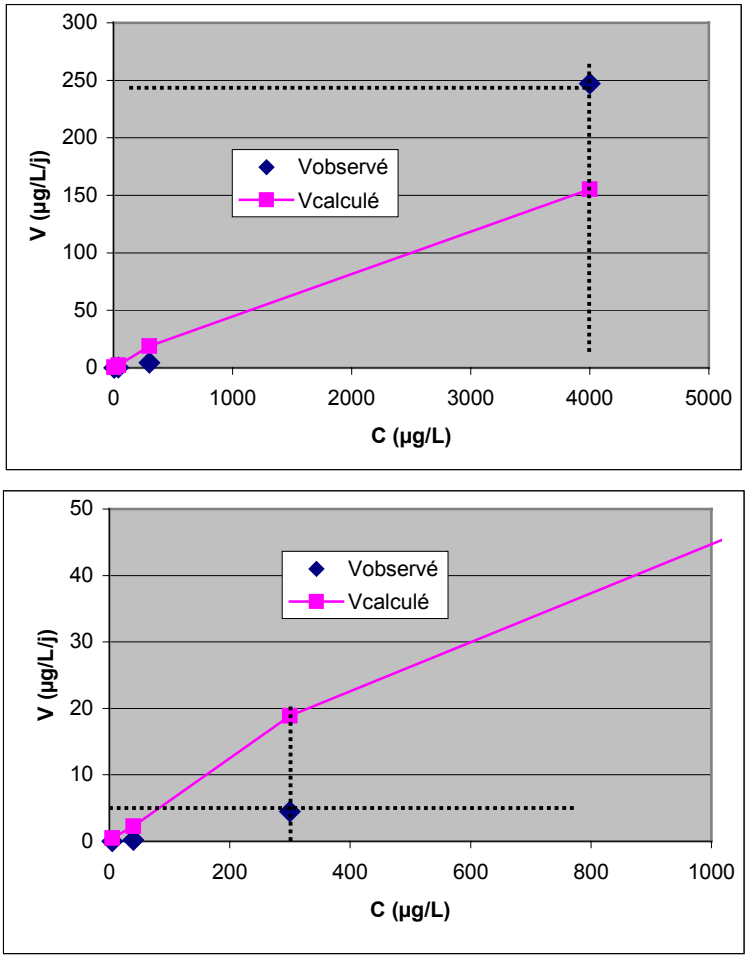


Figure 3-29a et b : Graphe V=f(C) pour le PCE

Nous pouvons voir sur les Figures 3-29 qu'il a donc été possible de représenter de manière satisfaisante les vitesses observées par une loi d'évolution hyperbolique entrant dans l'échelle de variation des paramètres issus de l'ajustement des données du site réel. Nous n'avons représenté ces échelles de variation que pour les points correspondant aux couples de zones (X1,X2) et (X2,X3), mais le résultat est également vérifié pour les couples de zones (X3,X4) et (X4,X5). Le même travail a été effectué pour les constituants TCE, DCE et VC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-40.

Tableau 3-40 : Paramètres Vmax et K issus de l'ajustement des données du site réel

Constituant	Vmax (µg/L/j)	K (µg/L)
PCE	2000	5000
TCE	8300	10000
DCE	500	6000
VC	400	600

Nous pouvons constater que les valeurs regroupées dans le Tableau 3-40 sont du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes issues de la bibliographie, regroupées dans le Tableau 3-34.

Nous sommes donc amenés à nous poser la question suivante : est-ce que la détermination des paramètres cinétiques propres au site étudié est réellement cruciale, ou bien est-il possible de caler un modèle numérique simplement avec des valeurs issues de la littérature scientifique ? En d'autres termes, est-ce que les paramètres cinétiques issus de la littérature permettent de représenter de manière satisfaisante le comportement de la pollution sur le site réel étudié ?

Pour répondre à cette question, nous avons représenté pour le DCE, sur un graphe *V=f(C)*, le point correspondant à la zone X2, avec la vitesse observée et la vitesse calculée avec deux niveaux de détermination des paramètres *Vmax* et *K* (Figure 3-30) :

- niveau a) : paramètres du Tableau 3-40, calculés à partir des données analytiques du site étudié ;
- niveau b) : paramètres moyens issus de la littérature, regroupés dans le Tableau 3-34.

Sur la Figure 3-30 sont également représentés, pour la zone X2 les écarts types des concentrations et des vitesses estimées sur site réel. Pour déterminer la vitesse maximale possible de dégradation du DCE, nous avons utilisé les vitesses maximales possibles des composés pères produisant du DCE par biodégradation, à savoir le PCE et le TCE.

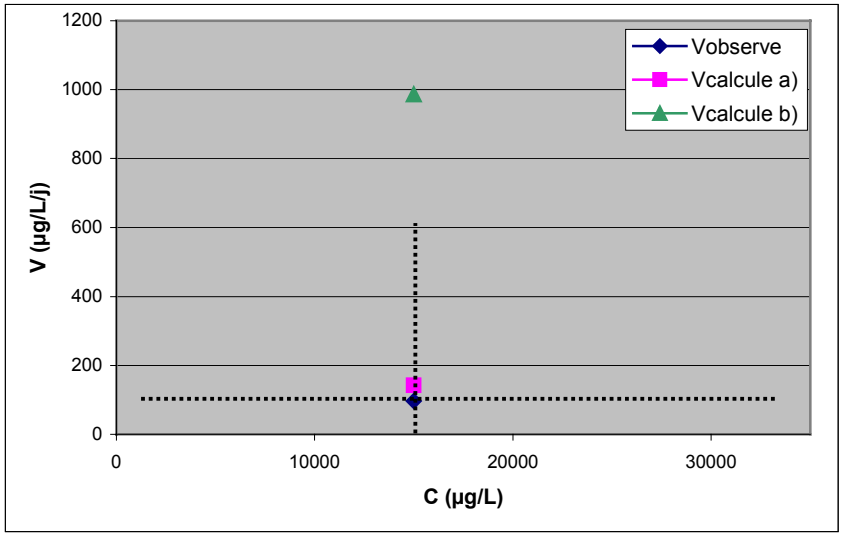


Figure 3-30 : Graphe V=f(C) pour le DCE

Les résultats présentés sur la Figure 3-30 permettent de répondre, du moins pour le site étudié, à la question posée sur l'intérêt d'obtenir des paramètres de biodégradation propres au site d'études. Avec les données moyennes issues de la littérature, les vitesses apparentes de biodégradation calculées, pour une zone au minimum, ne sont pas comprises dans l'échelle de variation des mêmes vitesses déterminées à partir des données analytiques du site réel étudié.

L'utilisation de paramètres cinétiques déterminés à partir de données du site réel étudié est donc nécessaire pour représenter au mieux la réalité des phénomènes d'atténuation naturelle sur le site concerné, même si une généralisation de cette affirmation n'a pas dans ce travail été étudiée à partir de données d'autres sites réels.

- Détermination des paramètres cinétiques pour les sulfates

La méthode présentée précédemment n'est pas directement applicable aux sulfates, car l'évolution de leur concentration n'est pas cohérente, avec une baisse entre X1 et X2, mais une hausse entre X2 et X3. D'autre part, la concentration en sulfates est en moyenne supérieure d'un facteur 10 à un facteur 1000 aux concentrations en organo-chlorés. La dégradation des sulfates est donc peu influencée par la présence des OHV. Enfin, la concentration en sulfates est largement supérieure aux valeurs moyennes de *K* issues de la littérature, ce qui signifie que la courbe d'évolution des sulfates selon une loi cinétique hyperbolique se trouve dans la partie « ordre 0 », pour laquelle la vitesse de dégradation est constante et égale à la vitesse maximale de dégradation. Il est ainsi possible de déterminer une valeur de vitesse moyenne pour les sulfates sur l'ensemble du modèle, par exemple en prenant en compte la diminution des concentrations entre X1 et X5. Nous obtenons $V \approx Vmax \approx 200$ µg/L/j. Etant donné que l'inhibition de la dégradation des sulfates par les composés organo-chlorés est faible, cette valeur de *Vmax* pourra servir directement de base pour le calage du modèle numérique, à la différence des cinétiques déterminées pour les solvants chlorés. Quant à la valeur de *K*, nous pourrons prendre comme base une valeur s'appuyant sur les données de la littérature, de l'ordre du mg/L.

3.3 VERIFICATION DU CODE NUMERIQUE

3.3.1 Interprétation d'une expérience de biodégradation en laboratoire

Pour le premier niveau de vérification du code numérique développé, nous avons cherché à savoir s'il permettait d'interpréter les résultats d'une expérience de biodégradation de chloroéthylènes en colonne de laboratoire.

3.3.1.1 Données expérimentales

L'expérience en laboratoire que nous avons interprétée à l'aide du code numérique développé a été réalisée par Vogel et McCarty en 1985. Vogel et McCarty (1985) ont utilisé une colonne en plastique de dimension 20 x 200 cm, remplie de galets de quartzite de taille moyenne 6 cm auxquels est sorbée une population bactérienne méthanogène active depuis plusieurs années avant le début de l'expérience. La colonne, opérant à la température de 35°C, est alimentée en continu par une solution contenant de l'acétone, de l'isopropanol, du o-xylène, du TCA 111, du PCE, du TCE et des nutriments (phosphate et azote). Cette solution, contenue dans une bouteille en verre de 20 L maintenue à une température de 10°C, est injectée en continu dans la colonne par le bas à l'aide d'une pompe péristaltique de débit 2 L/j (correspondant à une vitesse moyenne d'écoulement dans la colonne de 33 cm/j, soit un temps de séjour de 6 j). Des mesures en continu (non présentées) indiquent une perte de composés volatils dans la bouteille au cours du temps, résultant en des concentrations à l'entrée de la colonne non constantes au cours du temps. Les concentrations en PCE, TCE, DCE et VC sont analysées par chromatographie en phase gazeuse en différents ports de la colonne (à 10, 50, 110 et 180 cm de l'entrée) et sont représentées au bout de 10 j sur la Figure 3-31. Les concentrations sont exprimées en pourcentage molaire de la concentration initiale (molaire) en PCE et TCE.

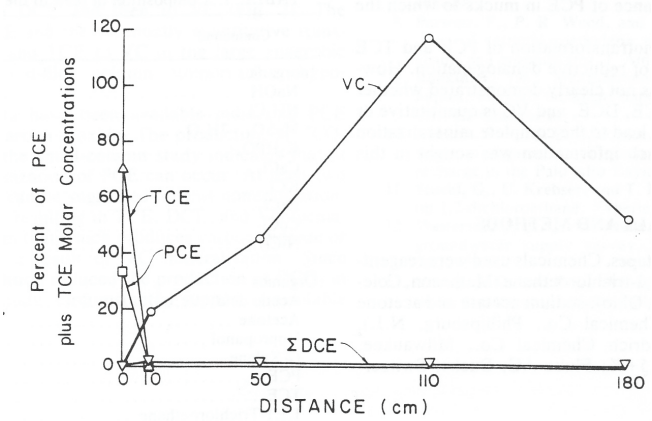


Figure 3-31 : Expérience de biodégradation en laboratoire – Concentrations à t= 10 j

Source : Vogel et McCarty (1985)

Les résultats montrent une disparition rapide du PCE, du TCE (les concentrations dans le port 10 cm sont inférieures à 5 µg/L en partant d'une concentration initiale, à t=0, d'environ 300 µg/L en PCE et TCE) et du DCE. En effet, les concentrations en DCE restent toujours inférieures à 3 µg/L. Dans les conditions expérimentales d'une manipulation en colonne fermée remplie d'un matériau inerte, le seul mécanisme important d'atténuation des composés chlorés peut être considéré comme étant le mécanisme de biodégradation. A t=10 j, nous observons une forte production de chlorure de vinyle, dont la concentration dépasse même la concentration initiale en PCE et TCE au port 110 cm. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait que la concentration de la source de PCE et TCE, du fait des pertes par volatilisation, varie au cours du temps, d'un facteur non précisé par les auteurs. De la même manière, nous observons une diminution de la concentration en chlorure de vinyle entre les ports 110 et 180 cm, qui est donc biodégradé en un composé non analysé ici. En parallèle à cette expérience avec une colonne de 2 m, Vogel et McCarty (1985) ont réalisé le même type d'expérience avec deux colonnes plus petites (2.5 x 22 cm) montées en série, opérant également en conditions méthanogènes avec une source de PCE et TCE. Lors de ces expériences, la concentration en CO_2 a été analysée, et Vogel et McCarty (1985) ont pu observer une production de CO_2 corrélée à la dégradation du VC produit à partir du DCE. Il semble donc que, sous ces conditions méthanogènes, le chlorure de vinyle subisse un mécanisme d'oxydation anaérobie aboutissant à la formation de dioxyde de carbone.

3.3.1.2 Mise en œuvre du code numérique

Dans l'expérience de Vogel et McCarty (1985) avec la colonne de 2 m de long, les conditions du milieu sont méthanogènes. La dégradation du PCE, du TCE et du DCE est due au mécanisme de déchloration réductrice. Par contre, la biodégradation du VC semble être due au mécanisme d'oxydation anaérobie, mécanisme non considéré en zone méthanogène dans le modèle conceptuel que nous avons élaboré (nous avons postulé que le chlorure de vinyle ne se biodégradait pas en conditions méthanogènes). Pour résoudre ce problème et permettre de modéliser une disparition du chlorure de vinyle en zone méthanogène, nous avons modifié le code numérique en rajoutant pour le VC un mécanisme de biodégradation en conditions méthanogènes, qui est codé comme un mécanisme de déchloration réductrice même s'il s'agit dans la réalité d'un mécanisme d'oxydation anaérobie. Cependant, étant donné que nous ne suivons pas les composés issus de cette réaction, il n'est numériquement pas problématique d'avoir procédé de cette manière.

Etant donné que la source de PCE et TCE à l'entrée de la colonne ne possède pas une concentration constante au cours de l'expérience, il n'est pas possible d'appliquer les méthodes décrites dans le chapitre 3.2.2.3 pour déterminer les paramètres cinétiques de biodégradation *K* et *Vmax*. Nous les avons déterminés par calage du modèle sur les données expérimentales à t=10 j, à partir de valeurs de base issues du Tableau 3-34.

Les données et paramètres d'entrée du modèle sont regroupés dans le Tableau 3-41.

3.3.1.3 Comparaison des résultats – Conclusion

Les résultats de la modélisation sont comparés aux concentrations analysées expérimentalement sur la Figure 3-32.

Il ressort de cette comparaison que le modèle numérique permet de représenter de manière convenable les résultats expérimentaux. Nous constatons que la décroissance très rapide du PCE et du TCE à l'entrée de la colonne est bien représentée, ces composés étant analytiquement et numériquement quasi absents dès l'abscisse 10 cm. La plus grande différence entre les résultats numériques et analytiques correspond à la simulation d'un pic important de DCE, alors que la concentration en DCE reste très faible tout au long de l'expérience. Aucune explication à cette observation n'a été avancée par les auteurs. Etant donné que l'évolution des composés chlorés est liée dans le mécanisme de déchloration réductrice, l'apparition d'un pic important de DCE est une conséquence de la très rapide diminution du TCE. Pour simuler dans le modèle numérique la très faible concentration observée en DCE, il faudrait imposer une vitesse de dégradation du DCE très rapide, plus rapide encore que la vitesse de disparition du TCE. Cependant, cette hypothèse se heurte à deux obstacles. D'une part, les données de la littérature indiquent qu'il n'est pas vraisemblable que la cinétique de dégradation du DCE en conditions fortement réductrices (conditions méthanogènes) soit plus rapide que la cinétique de disparition du TCE.

Tableau 3-41 : Données et paramètres d'entrée pour la modélisation de l'expérience de biodégradation en laboratoire

Données d'entrée	Valeur	Commentaire
Nombre de mailles NX	20	
Taille des mailles DX	10 cm	Maillage régulier
Temps de simulation TSIM	22 j	
Vitesse de pore UX	0,33 m/j	
Dispersivité ALPHAL	10^{-5} m	Issue de Corapcioglu et al. (1991)
Pas de temps **renseigné**	0,003 j	Respect du critère de Courant CFL=1
Concentrations initiales		
OHV	0 mg/L	
Oxygène : CO2 (I,1)	0 mg/L	
Nitrates : CNO3 (I,1)	0 mg/L	
Sulfates : CSO4 (I,1)	0 mg/L	
CO2 : CCO2 (I,1)	5 mg/L	
COD : CCOD (I,1)	500 mg/L	
Chlorures : CCl (I,1)	0 mg/L	
Ethane : Cethane (I,1)	0 mg/L	
Durée de vie de la source DZ	150 j	Source active pendant toute la durée du calcul
Constitution de la source : C0_PCE C0_TCE C0_DCE = C0_CV	 0,22 mg/L 0,34 mg/L 0	Valeurs calculées à partir des pourcentages molaires initiaux en PCE et TCE lus sur la Figure 3-29 (correspond donc à la concentration à l'entrée à t=10 j, différente de la concentration à l'entrée à t=0 j due aux pertes par volatilisation)
Paramètres cinétiques Vmax pour les zones aérobie, dénitrifiante et sulfato-réductrice	0 mg/L/j	Une valeur Vmax = 0 annule le phénomène de biodégradation pour les zones redox voulues
Zone méthanogène : Vmax_PCE K_PCE Vmax_TCE K_TCE Vmax_DCE K_DCE Vmax_VC K_VC E pour tous les composés	 13 mg/L/j 0,1 mg/L 8 mg/L/j 0,05 mg/L 0.5 mg/L/j 0,3 mg/L 3 mg/L/j 18 mg/L 0	Etant donné les faibles concentrations en solvants chlorés, nous n'avons pas considéré la compétition possible entre les OHV (E=0) ni l'influence du CO_2 (car espèce non quantifié dans l'expérience en colonne)
Temps de sauvegarde de C=f(X)	10 j	

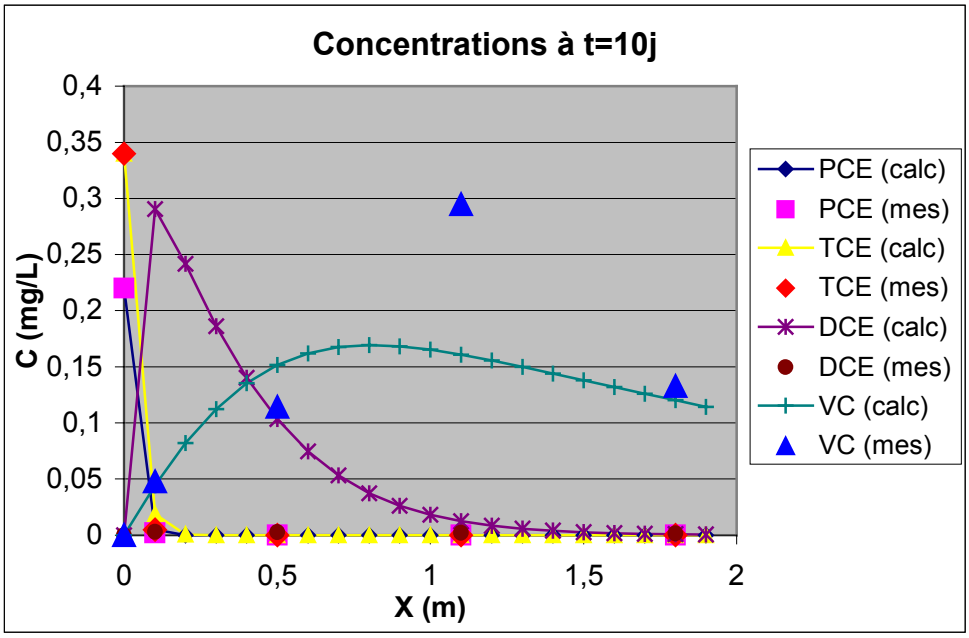


Figure 3-32 : Comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats analytiques lors de l'expérience de biodégradation en laboratoire

D'autre part, une vitesse de décroissance du DCE importante implique une vitesse d'apparition du chlorure de vinyle importante également, et trop importante pour représenter correctement l'évolution du VC observée expérimentalement. Ne disposant pas de données analytiques supplémentaires, comme par exemple des analyses de DCE dans les premiers centimètres de la colonne, nous ne tiendrons pas compte de la disparité entre la modélisation et l'expérience sur la concentration en DCE. Une hypothèse plausible qui peut néanmoins être avancée est un problème analytique dans la mesure du DCE, même si cette hypothèse n'a pas été évoquée par les auteurs. En ce qui concerne le VC, les résultats expérimentaux et numériques sont assez proches, avec une représentation qualitativement et quantitativement correcte de la décroissance à partir du milieu de la colonne environ, et une bonne représentation numérique de la cinétique d'apparition (bonne concordance des premiers points), sauf à l'abscisse 110 cm où le modèle donne une concentration deux fois inférieure à la valeur mesurée. Cependant, nous avons déjà indiqué dans le chapitre 3.3.1.2 que la forte concentration en VC mesurée au port 110 cm, concentration supérieure à la concentration initiale en composés chlorés de la source, n'était pas cohérente avec les autres résultats. De plus, cette concentration ne peut pas être représentée par un modèle numérique qui respecte le bilan de masse sur les OHV (on ne peut pas avoir plus de masse globale d'OHV à un moment qu'il n'y en avait au départ).

Au final, mis à part la différence sur la concentration en chlorure de vinyle à l'abscisse 110 cm et sur la modélisation de l'évolution du DCE, les résultats numériques et expérimentaux sont cohérents : le code numérique permet donc de représenter de manière convenable le mécanisme de biodégradation dans des conditions expérimentales simples.

3.3.2 « Benchmark » sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension

Le deuxième niveau de vérification du code numérique développé consiste à comparer les résultats du modèle avec ceux du code numérique RT3D (Clement, 1997 et 2001; Clement et al., 2000) sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension.

3.3.2.1 Description du cas test

Nous considérons un aquifère homogène (longueur L = 250 m) dans lequel l'écoulement est monodimensionnel et où s'effectue le transport de composés organo-chlorés dissous. Nous supposons que les concentrations en PCE et TCE issues d'une zone source arrivent en x=0 dans le milieu poreux initialement non pollué. La schématisation de ce cas test est représentée sur la Figure 3-33.

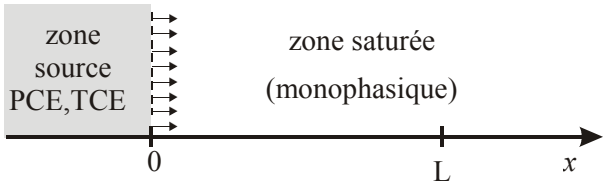


Figure 3-33 : Schématisation du cas test représentant un site théorique de grande dimension

Le cas test consiste à simuler le transport de traces dissoutes d'organo-chlorés soumises aux mécanismes de convection, dispersion et biodégradation séquentielle anaérobie en zone sulfato-réductrice et comparer les résultats du code développé et de RT3D. RT3D est un code de transport réactif multi-espèces qui, couplé à un code numérique d'écoulement en différences finies comme MODFLOW (McDonald et Harbaugh, 1988), permet de simuler le transport réactif monophasique d'espèces dissoutes dans un écoulement d'eau souterraine. RT3D contient un module de réaction adapté à la simulation de la dégradation séquentielle d'une famille d'au maximum 4 constituants (typiquement PCE, TCE, DCE et VC) en utilisant une série de réactions du 1er ordre en conditions réductrices.

Dans ces conditions, les équations de base décrivant le transport convectif-dispersif avec biodégradation des OHV selon une cinétique d'ordre 1 s'écrivent de manière générale, en négligeant le phénomène de sorption :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - U \frac{\partial C_i}{\partial x} - k_{réd,i} C_i \quad (3\text{-}82a)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - U \frac{\partial C_j}{\partial x} - k_{réd,j} C_j + a_{ij} k_{réd,i} C_i \quad (3\text{-}82b)$$

où C_i et C_j [ML^{-3}] sont les concentrations du composé initial et produit, D_L [L^2T^{-1}] la dispersion longitudinale ($D_L = \alpha_L U$, où α_L [L] est la dispersivité longitudinale), U [LT^{-1}] la vitesse moyenne de pore (vitesse d'écoulement), $k_{réd}$ [T^{-1}] les constantes cinétiques d'ordre 1 du composé en conditions réductrices, et a_{ij} [-] les rapports stœchiométriques entre le composé *j* et *i* (rapport des masses molaires).

RT3D ne peut, dans le module de biodégradation utilisé, modéliser que l'évolution de 4 composés. Nous modéliserons donc le transport réactif du PCE, du TCE, du DCE et du VC, le VC n'étant par ailleurs pas soumis au mécanisme de biodégradation dans ces conditions réductrices. Dans le code numérique développé, les espèces supplémentaires participant aux mécanismes de biodégradation, ici SO_4^{2-} et COD, seront supposées constantes. Les constantes de dégradation du 1er ordre utilisées sont fournies dans le Tableau 3-42.

Tableau 3-42 : Données cinétiques du cas test représentant un site théorique de grande dimension

Indice	Nature du constituant	$k_{réd,i}$ (1/jour)	a_{ij}
1	PCE	0,01	-
2	TCE	0,03	0,792
3	DCE	0,003	0,738
4	CV	-	0,644

3.3.2.2 Mise en œuvre des codes numériques

Nous avons déjà précisé que la cinétique hyperbolique devient équivalente à une cinétique de 1er ordre quand la concentration du constituant simulé est faible devant sa constante de demi-saturation. Nous avons donc choisi, pour le code numérique développé, des constantes de demi-saturation très élevées pour les 4 OHV modélisés, en l'occurrence 30000 mg/L, sachant que les différentes concentrations en composés organo-chlorés ne dépassent pas 1000 mg/L.
Par ailleurs, le code RT3D propose plusieurs techniques de résolution numérique des réactions de transport (différences finies, TVD…). Afin de pouvoir comparer au mieux les deux codes numériques utilisés, nous avons choisi la même méthode de résolution numérique, à savoir la technique des différences finies, ainsi que le même maillage (même taille de maille).

Les données et paramètres d'entrée des modèles pour ce cas test sont regroupés dans le Tableau 3-43.
Dans RT3D, le pas de temps de calcul est déterminé automatiquement par le module de résolution. Pour ce cas test, il est de 0,766 j. Nous avons donc choisi également ce pas de temps pour la simulation réalisée avec le modèle numérique développé.

3.3.2.3 Comparaison des résultats – Conclusion

Les résultats obtenus en fonction du temps à x=40 m pour les deux codes numériques utilisés sont comparés sur la Figure 3-34.
Nous pouvons constater que, dans des conditions expérimentales quasi-identiques (même maillage, même pas de temps, même technique de résolution numérique globale, mêmes données d'entrée), les deux modèles donnent des résultats très proches, y compris en terme de diffusion numérique. Les légères différences observées, en particulier sur les concentrations simulées en TCE et DCE, sont sans doute dues à de légères différences dans le traitement numérique des termes de réaction. Quoiqu'il en soit, les résultats des deux modèles sont cohérents, tant en terme de concentrations simulées que de diffusion numérique engendrée. De plus, ce cas test confirme à nouveau que l'adaptation de la cinétique hyperbolique à une cinétique du 1er ordre donne des résultats parfaitement satisfaisants

pour des concentrations en composés modélisés faibles par rapport à leur constante de demi-saturation.

Tableau 3-43 : Données et paramètres d'entrée pour le « benchmark »

Données d'entrée	Valeur
Paramètres d'écoulement et du milieu poreux	
Longueur du domaine (m)	250
Vitesse moyenne de pore (m/j)	1
Dispersivité longitudinale (m)	1
Nombre de mailles	250
Taille d'une maille pour un maillage régulier (m)	1
Durée de la simulation (j)	150
Paramètres initiaux et paramètres de la source	
Concentration en PCE (mg/L)	90 à X=0 0 à X>0
Concentration en TCE (mg/L)	300 à X=0 0 à X>0
Concentrations en DCE et VC (mg/L)	0 à X≥0
Paramètres cinétiques de biodégradation	
k_{PCE} (j^{-1})	0,01 (V_{max} et K adaptés)
k_{TCE} (j^{-1})	0,03
k_{DCE} (j^{-1})	0,003
k_{VC} (j^{-1})	0
Paramètres stœchiométriques (-)	
$Y_{TCE/PCE}$	0,792
$Y_{DCE/TCE}$	0,738
$Y_{VC/DCE}$	0,644

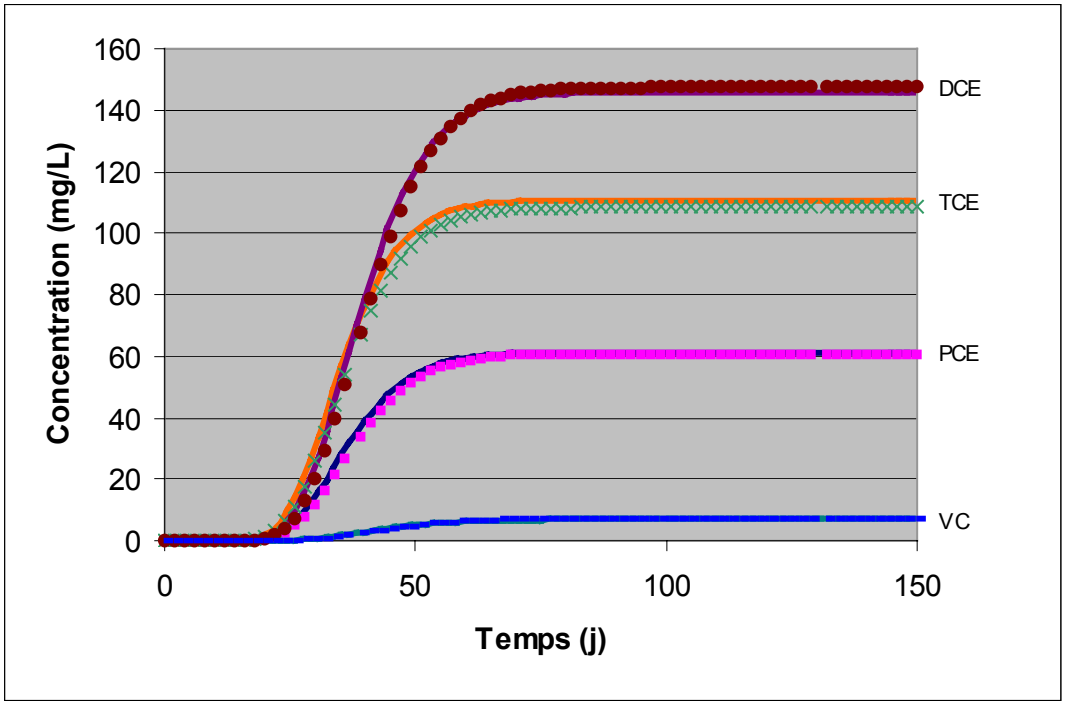


Figure 3-34 : Comparaison des résultats pour le « benchmark »

Légende : symboles = modèle développé, lignes pleines = RT3D

Au final, la deuxième étape de vérification du modèle numérique développé, par comparaison avec le code numérique RT3D sur un cas test représentatif d'un site réel théorique, montre que le code développé donne des résultats très cohérents avec ceux issus du code commercial RT3D.

3.3.3 Confrontation avec les données d'un site réel

Cette troisième étape de vérification du modèle développé a deux objectifs :

1. Vérifier que le code permet de représenter les données d'un site réel pollué, en particulier avec des paramètres cinétiques propres au site réel tels qu'ils ont été déterminés dans le chapitre 3.2.2.3 ;
2. Comparer, sur les données du site réel, le code développé à un code numérique polyphasique et multiconstituants, UTCHEM (de Blanc et al., 1996), utilisé en approche simplifiée monophasique.

Le site réel étudié est le site sur lequel a été présentée la méthode de détermination des paramètres cinétiques de type « terrain » dans le chapitre 3.2.2.3.

3.3.3.1 Mise en œuvre du code numérique développé

Paramétrisation

Dans le chapitre 3.2.2.3, nous avons présenté le site étudié et les données analytiques disponibles (Figures 3-27a et b). Les concentrations retenues sur les cinq zones identifiées sont présentées dans le Tableau 3-35, et les paramètres cinétiques *Vmax* et *K* déterminés à partir des données analytiques sont regroupés dans le Tableau 3-40. Nous avons précisé dans le chapitre 3.2.2.3 que le panache de pollution pouvait être considéré sur ce site comme un environnement sulfato-réducteur, avec éventuellement l'influence d'une activité aérobie à partir de l'abscisse X4 (voir Figure 3-27b). Cependant, le modèle numérique développé ne permet pas de prendre en compte cette influence, car il n'intègre pas la possibilité de créer des puits d'injection qui apporteraient de l'oxygène dans l'aquifère à partir de l'abscisse X4. Le seul mécanisme que nous considérons dans le modèle est donc le mécanisme de réduction sous conditions sulfato-réductrices. Cependant, ce mécanisme n'est pas actif pour le chlorure de vinyle dans le modèle développé (voir Tableau 2-21), alors que nous observons une diminution du chlorure de vinyle dans le panache. Nous observons également que la diminution de la concentration en chlorure de vinyle ne s'accompagne pas d'une production d'éthylène. Deux raisons peuvent être avancées. La première est que, comme l'éthylène est très volatil, l'éthylène produit par déchloration réductrice du VC disparaît de la phase aqueuse par volatilisation vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère. La seconde est que le chlorure de vinyle, de même que l'éthylène, subissent une réaction d'oxydation par la population aérobie présente depuis l'abscisse X4 environ, le mécanisme d'oxydation ne produisant que du dioxyde de carbone, de l'eau et des ions chlorures le cas échéant. Quoiqu'il en soit, le modèle développé ne modélise pas le mécanisme de volatilisation, et nous ne pouvons pas prendre en compte, comme dit précédemment, un mécanisme d'oxydation localisée uniquement dans la dernière partie du panache de pollution. Ainsi nous avons, pour ce cas précis, rajouté le mécanisme de déchloration réductrice sous conditions sulfato-réductrices pour le chlorure de vinyle, afin de pouvoir représenter la diminution de la concentration en VC observée. Par contre, nous n'avons pas modélisé l'éthylène : le chlorure de vinyle se dégrade donc en un composé non pris en compte dans le modèle numérique.

Il reste donc à déterminer les coefficients stœchiométriques liant l'évolution des différents donneurs et accepteurs d'électrons, sous conditions sulfato-réductrices uniquement. Cette détermination nécessite la connaissance de la formule chimique représentative du donneur d'électrons considéré. Nous avons donc appliqué la méthode de détermination décrite dans le chapitre 3.2.1.2. Le principe de la méthode consiste à déterminer une formule chimique du donneur pour chacune des cinq zones considérées, puis de prendre la moyenne de ces paramètres pour obtenir une formule chimique moyenne représentative de l'ensemble du panache de pollution. Le Tableau 3-44 illustre la méthode sur l'exemple de la zone X1, tandis que les coefficients stœchiométriques et les concentrations en donneur déterminées sont regroupés dans le Tableau 3-45.

Un donneur d'électrons représentatif de l'ensemble du domaine considéré peut donc être représenté par la formule $C_8H_{24,8}O_{4,4}$. Connaissant cette formule, il est possible d'écrire de manière formelle les différentes équations redox pour obtenir la valeur des coefficients stœchiométriques en conditions sulfato-réductrices, tels qu'ils ont été présentés dans le Tableau 3-33. Ils sont regroupés dans le Tableau 3-46.

Tableau 3-44 : Détermination de la formule chimique moyenne du donneur d'électrons sur le site réel étudié à l'abscisse X1

	PCE	**TCE**	**DCE**	**VC**	**ETH**	**Ethane**	**Méthane**
W (g/mol)	166	131,5	97	62,5	28	30	16
C (g/mol)	24	24	24	24	24	24	12
Concentration (mg/L)	4	10	8	0,6	0,2	0	3
Concentration en Carbone (formule (3-70)) (mg/L)	0,58	1,83	1,98	0,23	0,17	0	2,25
Concentration totale en Carbone (mg/L)	7,03						
COD mesuré (mg/L)	100						
COD modifié (mg/L)	92,97						
Pour le COD modifié (formule (3-69)) :							
N posé égal à 0 (mg/L)	0						
C (mg/L)	92,97						
D posé égal à 4C (mg/L)	371,86						
W posé égal à 2C (mg/L)	185,93						
Donc formule (3-68) :							
a	**7,8**						
b	**24,1**						
c	**4,3**						
d	**0**						
Concentration en donneur (formule (3-71)) (mg/L)	185,93						

Tableau 3-45 : Formule chimique et concentration du donneur d'électrons sur le site réel étudié

	X1	**X2**	**X3**	**X4**	**X5**	**Moyenne**
Formule chimique du donneur d'électrons						
a	7,8	24,1	5,1	0,9	2	8
b	24,1	75	15,8	2,8	6,3	24,8
c	4,3	13,4	2,8	0,5	1,1	4,4
d	0	0	0	0	0	0
Concentration en donneur (mg/L)						
	186	579	122	22	49	-

Tableau 3-46 : Coefficients stœchiométriques déterminés sur le site réel étudié

Coefficient stœchiométrique	**Valeur**
α_3	0,2
β_3	0,2
χ_3	0,2
δ_3	0,2
γ_3 (pour le chlorure de vinyle)	0,2
a_3	8

Le Tableau 3-46 montre que les coefficients stœchiométriques déterminés pour le donneur de formule $C_8H_{24,8}O_{4,4}$ sont assez proches de ceux déterminés précédemment pour le toluène C_7H_8 (voir Tableau 3-33), deux molécules proches par leur nombre d'atomes de carbone mais différentes sur leur nombre d'atomes d'oxygène. Il semblerait donc que ce soit surtout le nombre d'atomes de carbone qui détermine la valeur des coefficients stœchiométriques, ce qui peut être une conclusion intéressante qui éviterait la fastidieuse écriture des équations électroniques à chaque application du modèle avec un nouveau donneur d'électrons. Il suffirait alors de choisir des coefficients stœchiométriques proches de ceux déjà déterminés avec un donneur possédant un nombre d'atomes de carbone voisin. Cette constatation sur cet exemple justifie ce que nous avions déjà énoncé dans le chapitre 3.2.1.1.

En ce qui concerne la détermination des paramètres cinétiques *Vmax* et *K* (et par suite *E*), nous suivons la méthodologie développée dans le chapitre 3.2.2.1. A partir des valeurs estimées sur les données analytiques, nous procédons à un calage du modèle sur les concentrations observées afin d'ajuster au mieux la valeur des différents paramètres.

Mise en œuvre du code

Les paramètres d'entrée pour la modélisation du site réel étudié se trouvent dans le Tableau 3-47.

Tableau 3-47 : Paramètres d'entrée pour la modélisation du site réel étudié

Données d'entrée	**Valeur**			**Commentaire**
Nombre de mailles NX	140			
Taille des mailles DX	5 m			Maillage régulier
Temps de simulation TSIM	1500 j			
Vitesse de pore UX	1 m/j			
Dispersivité ALPHAL	10 m			
Pas de temps **calculé** DT	5 j			
Pas de temps **renseigné**	5/100 j			
Concentrations initiales :				
OHV (PCE, TCE, DCE, VC et ETH)	0 mg/L			On simule l'arrivée d'une pollution dans un aquifère initialement exempt d'OHV
Oxygène : CO2 (I,1)	0 mg/L			Valeur cohérente avec le Tableau 3-35
Nitrates : CNO3 (I,1)	0 mg/L			Valeur cohérente avec le Tableau 3-35
Sulfates : CSO4 (I,1)	150 mg/L			Valeur supérieure à celles du Tableau 3-35, car la concentration mesurée en X1 est sans doute biaisée par la proximité de la limite amont de l'aquifère
CO2 : CCO2 (I,1)	200 mg/L			Valeur cohérente avec le Tableau 3-35
COD : CCOD (I,1)	200 mg/L			Voir explication ci-dessous
Chlorures : CCl (I,1)	200 mg/L			Valeur cohérente avec le Tableau 3-35
Ethane : Cethane (I,1)	0 mg/L			Valeur cohérente avec le Tableau 3-35
Durée de vie de la source DZ	1500 j			La source est donc active pendant toute la durée du calcul
Constitution de la source : C0_PCE C0_TCE C0_DCE C0_CV	4000 µg/L 10000 µg/L 8000 µg/L 600 µg/L			Même si initialement la source de pollution sur le site est constituée uniquement de PCE et de TCE, nous devons imposer des concentrations source en DCE et VC pour pouvoir représenter les concentrations observées au niveau de la source (zone X1).
Paramètres cinétiques : Tous les paramètres Vmax, K, E ainsi que tous les coefficients stœchiométriques a,b,c…. concernant les zones aérobies, dénitrifiantes et méthanogènes	0			Le seul mécanisme considéré est la réduction sous conditions sulfato-réductrices : tous les autres mécanismes sont supposés non actifs
Paramètres cin. zone SO4 :	Littérature (cas a)	Fitting (cas b)	Calage (cas c)	Voir explication ci-dessous
Vmax_PCE (µg/L/j)	13000	2000	6000	
Vmax_TCE (µg/L/j)	226000	8300	8500	
Vmax_DCE (µg/L/j)	1000	500	1100	
Vmax_VC (µg/L/j)	11300	400	700	
Vmax_SO4 (µg/L/j)	10000	-	200	
K_PCE (µg/L)	7000	5000	3500	
K_TCE (µg/L)	5400	10000	9500	
K_DCE (µg/L)	1400	6000	3500	
K_VC (µg/L)	3700	600	630	
K_SO4 (µg/L)	1000	-	1000	
K_COD (µg/L)	1000	-	1000	
Paramètres zone SO4 : Paramètres E et coefficients stoechiométriques				Les paramètres E sont déterminés par rapport des Vmax correspondant ; Les coefficients stœchiométriques sont ceux du Tableau 3-46
Temps de sauvegarde C=f(x)	1000 et 1500 j			Voir explication ci-dessous

Quelques explications sont nécessaires quant à la mise en œuvre du code numérique sur le site d'étude :

- Nous avons fixé une concentration d'entrée en COD de 200 mg/L ; cette valeur est en accord avec le Tableau 3-45, qui indique une concentration en COD dans la zone X1 de 186 mg/L ;
- Notre objectif est de comparer les données mesurées sur le site d'études aux données numériques calculées en régime permanent. Pour que le régime permanent soit établi, il faut que le front de propagation des concentrations ait au moins parcouru une fois la longueur totale du domaine (700 m) ; à une vitesse de 1 m/j et sans mécanisme de sorption modélisé, le régime permanent est théoriquement établi au bout de 700 j. En considérant le phénomène de diffusion numérique, le régime permanent doit être établi au bout de 1000 j, ou du moins assurément au bout de 1500 j. C'est pourquoi nous avons sauvegardé les concentrations pour les temps 1000 et 1500 j.

En ce qui concerne la valeur des paramètres cinétiques *Vmax* et *K*, nous avons appliqué la méthode décrite dans le chapitre 3.2.2.1. Nous avons successivement utilisé les paramètres issus de la littérature (Tableau 3-34, cas d'application a) et les paramètres issus de l'ajustement des données du site réel (Tableau 3-40, cas d'application b). Les concentrations simulées en PCE, TCE, DCE et VC en régime permanent, en pratique au bout de 1500 j, mais les résultats sont identiques au bout de 1000 j, sont représentées sur les Figures 3-35 et 3-36 pour le cas d'application a et sur les Figures 3-37 et 3-38 pour le cas d'application b et comparées aux concentrations observées.

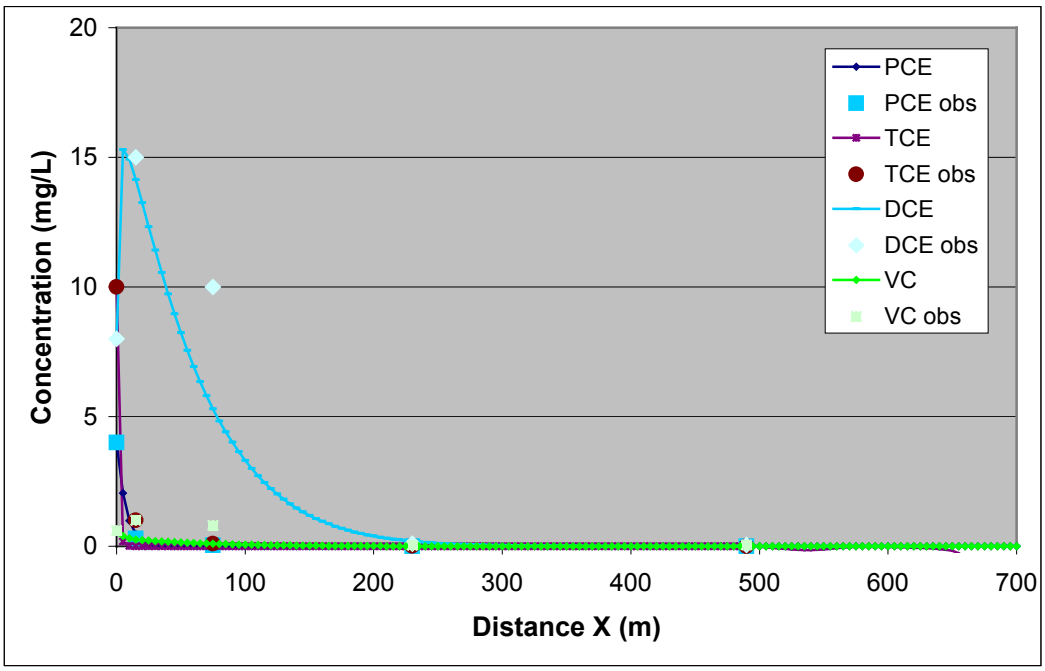


Figure 3-35 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations simulées et observées en régime permanent pour le cas d'application a

En ce qui concerne le cas d'application a avec les valeurs de la littérature, nous constatons (Figures 3-35 et 3-36) que la disparition du TCE et du PCE est trop fortement modélisée dès le début du domaine. De plus, la disparition du DCE est également trop fortement simulée, la concentration en DCE étant quasiment nulle dès l'abscisse 350 m, alors que nous mesurons encore une concentration en DCE de 50 µg/L à 490 m. La même remarque peut être faite sur le VC. Le modèle simule des concentrations beaucoup plus faibles que les concentrations observées, et ne permet pas de reproduire la concentration de 50 µg/L mesurée à l'abscisse 490 m.

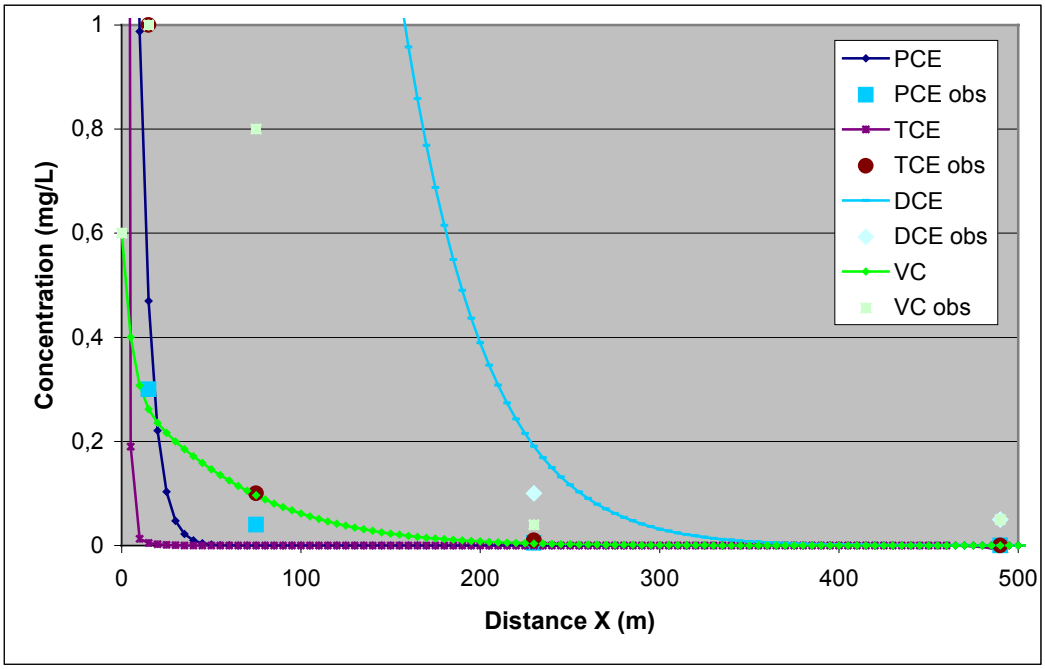


Figure 3-36 : Zoom de la Figure 3-35

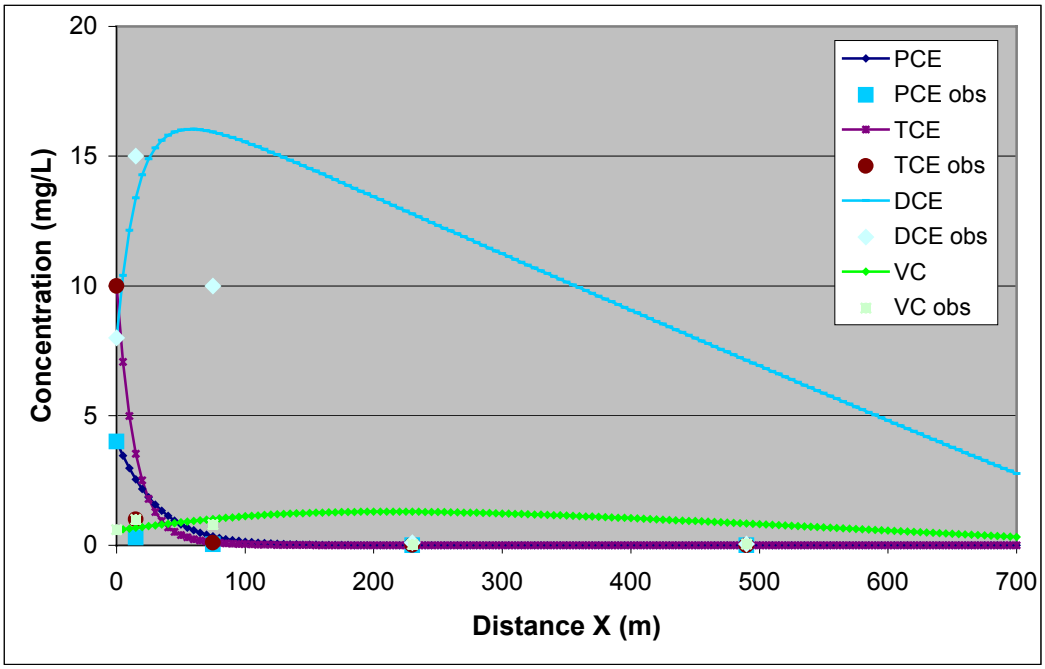


Figure 3-37 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations simulées et observées en régime permanent pour le cas d'application b

En ce qui concerne le cas d'application b avec les valeurs issues de l'ajustement des données du site d'étude, nous constatons (Figures 3-37 et 3-38) que la diminution des concentrations en PCE et TCE en début de domaine est mieux modélisée. Par contre, le modèle numérique ne permet pas de représenter correctement l'évolution du DCE : la cinétique de dégradation modélisée pour ce composé est trop lente par rapport à la cinétique observée. Par suite, étant donné que l'évolution du chlorure de vinyle est liée à l'évolution du DCE, les concentrations en VC modélisées sont trop élevées dès l'abscisse 230 m et encore à l'abscisse 490 m.

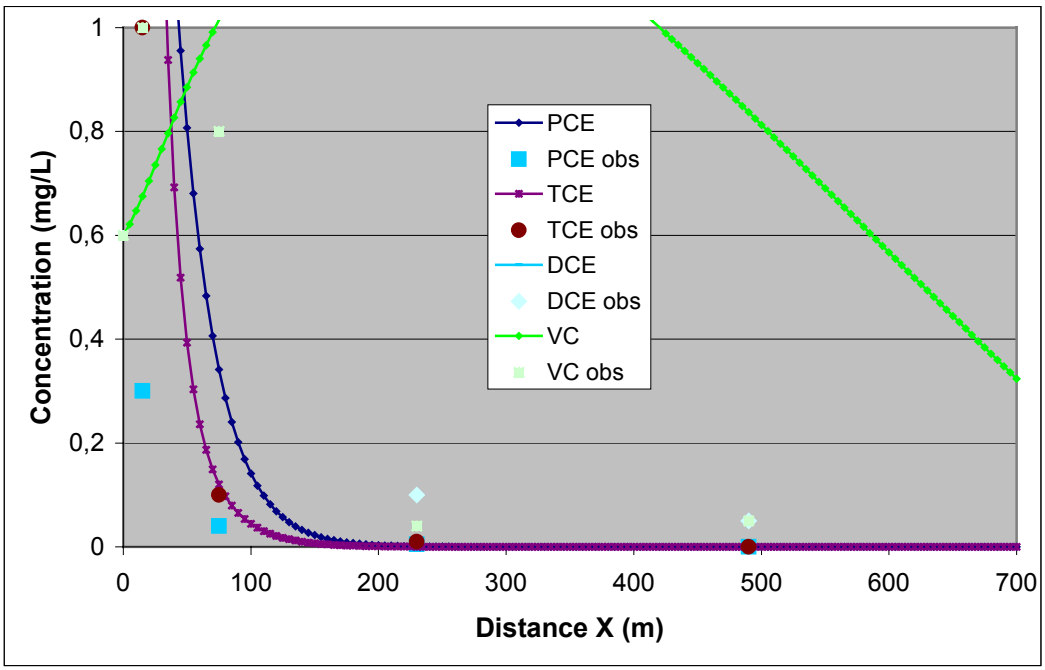


Figure 3-38 : Zoom de la Figure 3-37

Ainsi, nous pouvons conclure que, même si les paramètres cinétiques issus de l'ajustement des données du site réel permettent de représenter les phénomènes observés de manière plus satisfaisante qu'avec les paramètres de la littérature, ils ne permettent pas de représenter correctement l'évolution sur tout le domaine des quatre constituants modélisés. Par suite, et conformément à la méthodologie présentée dans le chapitre 3.2.2.1, nous avons de nouveau ajusté les paramètres cinétiques, sur la base des valeurs du cas d'application b, de manière à représenter correctement les données observées, en insistant essentiellement sur trois points :

- la bonne représentation de la forte diminution observée du PCE et du TCE dès le début du domaine,

- la bonne représentation du pic puis de la diminution du DCE,

- la bonne représentation des concentrations encore non négligeables, 50 µg/L, mesurées sur le point X5 à 490 m en cis-1,2-dichloroéthylène et en chlorure de vinyle.

Les paramètres correspondant au meilleur calage du modèle se trouvent dans le Tableau 3-47 dans la colonne « calage (cas c) » et les résultats sont représentés dans le paragraphe suivant.

Résultats

En ce qui concerne les organo-chlorés PCE, TCE, DCE et VC, les concentrations simulées sont comparées aux concentrations observées, en régime permanent, sur les Figures 3-39 et 3-40. La comparaison pour le CO_2, le COD, les ions chlorures et les sulfates est représentée sur la Figure 3-41.

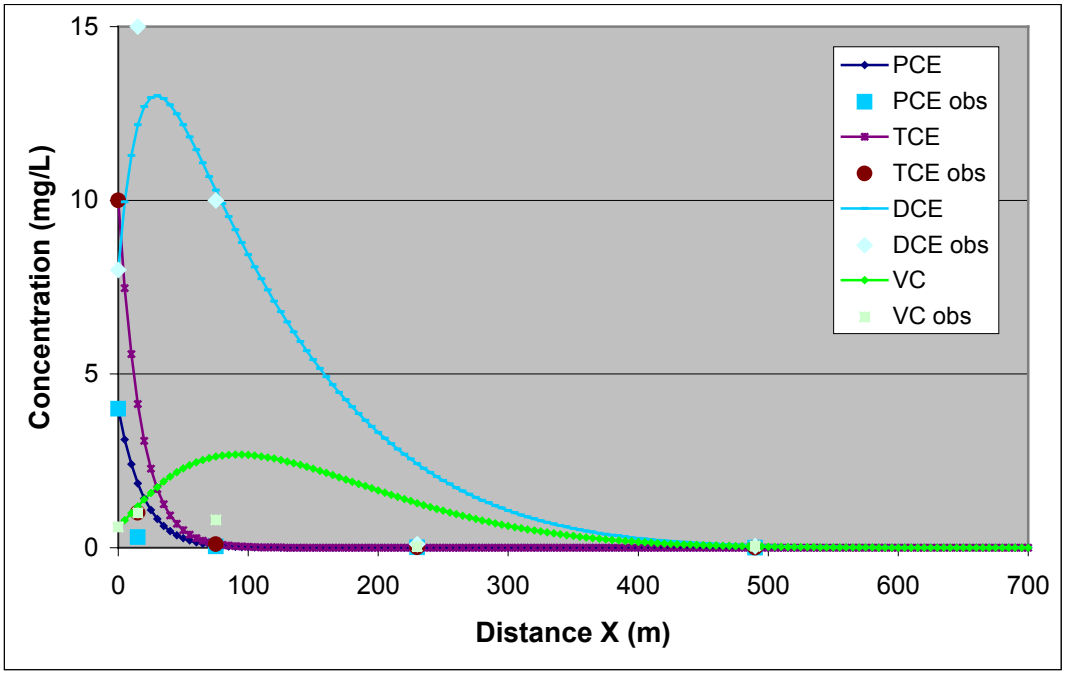


Figure 3-39 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations observées et simulées en OHV en régime permanent

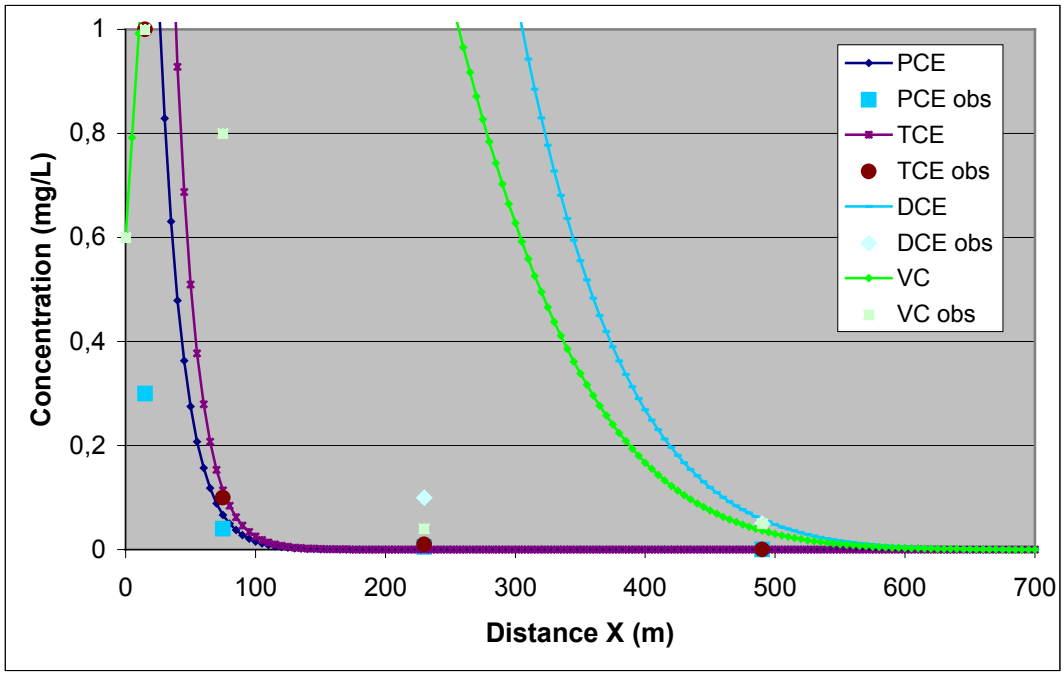


Figure 3-40 : Zoom de la Figure 3-39

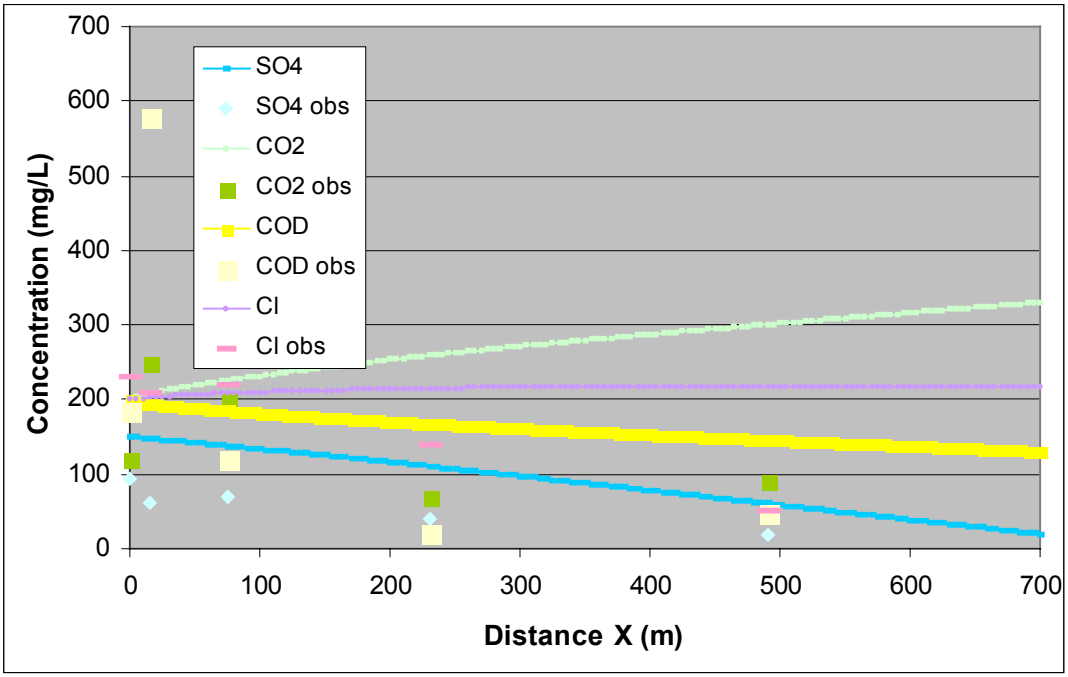


Figure 3-41 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations observées et simulées en SO4, CO2, COD et organo-chlorés en régime permanent

A la lecture des Figures 3-39 et 3-40, nous pouvons constater que le code développé permet de représenter globalement l'évolution des organo-chlorés sur le site étudié :

- La forte diminution de la concentration en PCE et TCE juste après la source est simulée, même si elle n'est pas aussi rapide que la chute des concentrations observées. En effet, à la distance x=15 m (point X2), les concentrations mesurées sont déjà faibles, respectivement 0,3 et 1 mg/L pour le PCE et le TCE, alors que la simulation donne des concentrations encore élevées, respectivement 1,8 et 4 mg/L. Par contre, les concentrations observées et simulées sont similaires dès l'abscisse 75 m, où les concentrations observées sont respectivement de 0,04 et 0,1 mg/L pour le PCE et le TCE, tandis que le modèle simule des concentrations respectives de 0,07 et 0,1 mg/L.
- Le modèle permet de représenter le pic de DCE à l'abscisse 15 m, même si la concentration simulée, 13 mg/L, est inférieure à la concentration observée, 15 mg/L. Cependant, cette concentration observée est difficilement interprétable en terme de bilan de masse, car il est observé plus de DCE que ne peut produire, en terme de bilan de masse, la dégradation du PCE et du TCE. Il n'est donc pas possible de simuler par le modèle une si forte concentration. De la même manière, la diminution du DCE simulée par le code développé est beaucoup plus lente que la diminution réellement observée, même si les concentrations observées et simulées sont cohérentes à l'abscisse 490 m (respectivement 50 et 58 µg/L). Mais nous pouvons avancer les mêmes explications que pour le pic de DCE à l'abscisse 15 m. La forte diminution des concentrations mesurées en DCE ne s'accompagne pas d'une production équivalente de chlorure de vinyle, ni éventuellement d'éthylène. Une explication qui peut néanmoins être avancée est qu'une part importante de cette dégradation se fait par oxydation aérobie, ou mieux anaérobie, même si la concentration en oxygène ne permet pas d'appuyer cette hypothèse, et que le mécanisme d'oxydation anaérobie n'a pas encore été démontré en conditions sulfato-réductrices. Quoiqu'il en soit, dans le modèle numérique développé, il n'est pas souhaité d'augmenter la cinétique de dégradation du DCE, car cela induirait une plus forte production de chlorure de vinyle, constituant qui est déjà simulé à des concentrations plus fortes que les concentrations réellement mesurées. Une autre explication qui peut être avancée est que l'ensemble des piézomètres sur lesquels les analyses sont obtenues (voir Figure 3-27a) ne se situe pas dans le même tube de courant et est au contraire décalé par rapport à l'axe du domaine. Les concentrations mesurées ne sont donc pas forcément équivalentes à celles qu'il serait possible de mesurer dans l'axe direct d'écoulement (axe du domaine modélisé). Enfin, une dernière explication qui peut être mise en exergue est le fait que nous n'avons pas pris en compte deux mécanismes susceptibles

de modifier sensiblement les concentrations en OHV : la sorption et la volatilisation. Nous avons précisé dans le chapitre 1.1.2 que, de manière globale, les OHV possèdent une sorption limitée mais une volatilisation importante voire très élevée pour certains. De plus, nous avons indiqué dans le chapitre 3.2.2.3 qu'à partir de l'abscisse X3 sur le site étudié, la disparition de la dalle de béton surmontant l'aquifère permettait l'apparition du phénomène de volatilisation. Enfin, la représentation mathématique du mécanisme de volatilisation habituellement utilisée suppose à l'équilibre une relation de proportionnalité entre la concentration dans la phase organique ou dans la phase dissoute et la concentration dans la phase gazeuse. En dehors de la zone source, la volatilisation ne peut se faire qu'à partir de la phase dissoute. Le paramètre utilisé pour la représentation mathématique de ce mécanisme est la constante de Henry. A la lecture du Tableau 1-6, nous constatons que les constantes de Henry du DCE et du VC sont globalement du même ordre de grandeur que celles du PCE et du TCE. Par contre, en milieu de panache, les concentrations en DCE et VC sont nettement plus importantes que les concentrations en PCE et TCE qui sont très faibles. Il est donc justifié de considérer que le DCE et le VC sont soumis au mécanisme de volatilisation de manière beaucoup plus marquée que le PCE et le TCE. La non prise en compte de la volatilisation, qui peut être, dans les conditions d'une nappe libre peu profonde, un mécanisme d'atténuation naturelle important, est sans doute une raison supplémentaire permettant d'expliquer les différences entre les concentrations analytiques et numériques en DCE et VC.

- Quant au chlorure de vinyle, pour les raisons évoquées ci-dessus, lui aussi présente des concentrations simulées supérieures aux concentrations observées en milieu de panache, alors que les concentrations modélisées et mesurées sont cohérentes aux abscisses X2 et X5, en bout de panache. A l'abscisse X5 par exemple, le modèle simule une concentration de 40 µg/L alors que la concentration observée est de 50 µg/L.

Il est plus délicat de conclure quant à la bonne représentation de l'évolution des autres espèces que sont le CO_2, le COD, les ions chlorures et les ions sulfates, étant donné que l'évolution de ces espèces sur le site n'est pas réellement cohérente ni facilement explicable. Disons juste que la cinétique de consommation des sulfates est cohérente avec la cinétique de dégradation observée (i.e. la pente des courbes $C=f(x)$ est globalement similaire), même si les concentrations simulées et mesurées sont différentes. Nous pouvons constater par contre que la diminution de la concentration en COD n'est pas bien représentée par le modèle. L'explication est en simple : dans le modèle numérique, la diminution du COD est corrélée à la diminution des organo-chlorés et des ions sulfates. Or, les concentrations en organo-chlorés sont au maximum de l'ordre du mg/L, voire de la dizaine de mg/L pour le DCE, alors que la concentration en COD est initialement de 200 mg/L. Une disparition complète de la totalité de la masse d'OHV ne peut amener au maximum qu'une diminution d'une dizaine de mg/L de la concentration en COD. La concentration en sulfates est quant à elle plus élevée, initialement de 150 mg/L. Par contre, le coefficient stœchiométrique liant l'évolution du COD et des sulfates, en l'occurrence 0,4 dans cette simulation, explique qu'une diminution entre l'entrée et la sortie du domaine de 130 mg/L de la concentration en sulfates ne peut s'accompagner que d'une diminution de l'ordre de 50 mg/L de la concentration en COD. Au final, la diminution de la concentration en COD expliquée par la consommation des organo-chlorés et des sulfates est de l'ordre de 50 + quelques dizaines de mg/L, ce qui est observé dans la simulation : la concentration en COD passe de 200 mg/L à l'entrée du domaine à 130 mg/L à la sortie du domaine. Dans la réalité, le carbone organique participe sans doute à de nombreuses autres réactions non liées à la biodégradation des OHV, et donc non prises en compte dans le modèle développé.

Au final, il est possible de conclure que le modèle numérique permet globalement de représenter l'évolution des concentrations sur le site réel étudié, surtout en bout de panache, même si les évolutions à l'intérieur du panache, notamment près de la zone source où des mécanismes non modélisables dans le modèle comme la dissolution de la phase organique de pollution doivent jouer un rôle non pris en compte, ne sont pas toujours correctement représentées. Un autre phénomène non représenté, qui peut avoir son importance dans la deuxième moitié du panache, est la présence de concentrations en oxygène non nulles qui peuvent être à l'origine du développement d'une activité bactérienne aérobie non prise en compte.

3.3.3.2 Comparaison avec UTCHEM utilisé en approche monophasique

Description du code numérique UTCHEM

UTCHEM (de Blanc et al., 1996) est un code numérique multiphasique (en particulier prise en compte des phases air, eau, huile) et multicomposant qui permet, entre autres, de simuler des réactions de biodégradation, impliquant un ou plusieurs substrats, un ou plusieurs accepteurs d'électrons, un ou plusieurs nutriments limitant, sous forme de cinétiques de type hyperbolique, 1er ordre et ordre 0.

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif de milieu poreux, le transport de polluant en système multiphasique est décrit par l'équation de conservation de la masse pour le constituant β présent dans la phase α (on considère en général les phases eau (*w*), gaz (*g*) et huile (*o*)) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \omega_{\alpha\beta}\right] + div\left[\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \omega_{\alpha\beta} \overrightarrow{U_\alpha}\right] - div\left[\rho_\alpha \varepsilon_\alpha \overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}.\overrightarrow{grad}\,\omega_{\alpha\beta}\right] + Q_{\alpha\beta} + I_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta} = 0 \qquad (3\text{-}83)$$

où $\omega_{\alpha\beta}$ [-] est la fraction massique du constituant β dans la phase α, ε_α [-] la fraction volumique de la phase α dans le milieux poreux, ρ_α [ML^{-3}] la masse volumique de la phase α, $\overrightarrow{U_\alpha}$ [LT^{-1}] la vitesse moyenne intrinsèque de la phase α, $\overline{\overline{D_{\alpha\beta}}}$ [L^{2}T^{-1}] le tenseur de dispersion, $Q_{\alpha\beta}$ [ML^{-3}T^{-1}] le terme puits/source du constituant β, $I_{\alpha\beta}$ [ML^{-3}T^{-1}] le terme de transfert de masse interphase représentant l'ensemble des échanges (dissolution, volatilisation, sorption) du constituant β présent dans la phase α avec les autres phases, $R_{\alpha\beta}$ [ML^{-3}T^{-1}] le terme de réaction biochimique du constituant β dans la phase α.

Dans le cas de la biodégradation d'un composé *i* avec une cinétique de type hyperbolique, le terme de réaction biochimique de l'équation (3-83) se simplifie en R_i qui s'écrit, en supposant que la biodégradation ne s'effectue que dans la phase eau pour les composés dissous :

$$R_i = \sum_{k \in A}\left[-\sum_{j=1, j\neq i}^{n_p}\left(Y_{i,j}^{p,k} \times \Gamma_j^{d,k}\right) + \Gamma_i^{d,k} \right] \qquad (3\text{-}84)$$

avec *A* l'ensemble des différentes conditions redox simulées, n_p le nombre de composés *j* produisant par biodégradation le composé considéré *i*, $Y_{i,j}^{p,k}$ [-] le coefficient de production du composé *i* par le composé *j* en condition redox *k* (*k* appartenant à l'ensemble *A*), et $\Gamma_i^{d,k}$ [ML^{-3}T^{-1}] le taux de dégradation du composé *i* en condition redox *k*, défini par :

$$\Gamma_i^{d,k} = -\frac{\mu_{\max}^{i,k} \times \overline{X_k}}{Y_i^k} \times \frac{C_i}{C_i + K_i^k\left(1 + \sum_{j=1, j\neq i}^{n_c^k} \frac{C_j}{K_j^k}\right)} \times \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2}^{i,k}} \times \frac{C_{acc}}{C_{acc} + K_{acc}^{i,k}} \times \prod_{j=1}^{n_{h,i}} IF_{j,k}^i \times \prod_{j=1}^{n_{l,i}} LF_{j,k}^i \qquad (3\text{-}85)$$

avec $\mu_{\max}^{i,k}$ [T^{-1}] le taux de croissance de la population bactérienne concernée en condition *k* avec le composé *i* comme substrat, $\overline{X_k}$ [ML^{-3}] la concentration de la biomasse concernée en condition *k*, Y_i^k [-] le coefficient de consommation du substrat *i* par la biomasse concernée en condition *k*, C_i [ML^{-3}] la concentration du composé *i* en phase dissoute (*acc* faisant référence à l'ensemble des composés accepteurs d'électrons autres que l'oxygène), n_c^k le nombre de composés *j* entrant en compétition avec le composé *i* en condition redox *k*, K_i^k [ML^{-3}] la constante de demi-saturation du composé *i* en condition redox *k*, $K_{O_2}^{i,k}$ [ML^{-3}] la constante de demi-saturation de l'oxygène O_2 en condition redox *k* pour la réaction avec le composé *i*, $n_{h,i}$ le nombre de composés inhibant la dégradation du composé *i*,

$IF^i_{j,k}$ [-] le facteur d'inhibition par le composé *j* de la dégradation du composé *i* en condition redox *k*, défini par $IF^i_{j,k} = \frac{I^i_{j,k}}{I^i_{j,k} + C_j}$ où $I^i_{j,k}$ [ML^{-3}] est le seuil d'inhibition du composé *i* par le composé *j* en condition redox *k*, $n_{l,i}$ le nombre de composés limitant la dégradation du composé *i*, $LF^i_{j,k}$ [-] le facteur de limitation par le composé *j* de la dégradation du composé *i* en condition redox *k*, défini par $LF^i_{j,k} = \frac{C_j}{C_j + K^i_{j,k}}$ où $K^i_{j,k}$ [ML^{-3}] est la constante de demi-saturation du facteur limitant *j* pour la dégradation du composé *i* en condition redox *k*.

- Caractéristiques d'UTCHEM

En théorie, UTCHEM permet de simuler :

- le transport dans un maillage 3D (en coordonnées cartésiennes ou non) des vapeurs et des composés dissous dans l'eau ;
- la dispersion hydrodynamique dans la phase eau ;
- la diffusion moléculaire des composés dans la phase eau et dans la phase air ;
- la dissolution sélective de la phase organique source (phase huile), mobile ou immobile, avec cinétique d'échange ;
- la volatilisation sélective (depuis la phase huile et la phase eau vers la phase gaz) ;
- la sorption des composés dissous et gazeux sur la matière organique des sols ;
- la croissance et la mort de plusieurs populations bactériennes ;
- en ce qui concerne le mécanisme de biodégradation, aucune préformulation n'existe ; l'utilisateur doit définir lui-même les réactions possibles, avec pour chaque réaction le ou les substrat(s), le ou les accepteur(s) d'électrons, le ou les composé(s) limitant, le ou les produit(s) de la réaction, la ou les population(s) bactérienne(s) impliquée(s) ; il est ainsi possible (voir équation 3-85) de prendre en compte :
  - la compétition des accepteurs d'électrons, des OHV et du COD pour l'accès aux enzymes (en zones aérobie et anaérobie), avec la restriction que la compétition ne peut se faire qu'entre des substrats ; les accepteurs d'électrons (chlorés ou inorganiques) que nous souhaitons faire entrer en compétition doivent donc être définis comme des substrats, l'accepteur d'électrons devenant alors une espèce purement « artificielle »,
  - l'inhibition d'un mécanisme de dégradation par la présence d'autres accepteurs d'électrons, par exemple l'inhibition du mécanisme de dénitrification par la présence d'oxygène,
  - la présence de composés limitant, par exemple des nutriments.

- Différences entre UTCHEM et le code développé sur le formalisme de biodégradation

Trois différences importantes peuvent être notées entre le code développé et UTCHEM en ce qui concerne la modélisation du mécanisme de biodégradation :

- UTCHEM permet de modéliser la biomasse, à la fois sorbée sur la matrice solide et en solution dans l'eau, de manière explicite, selon une approche de type « microcolonie » avec la prise en compte du phénomène de résistance à la diffusion à travers la microcolonie et de mortalité intrinsèque de la population bactérienne ;
- Par suite, dans UTCHEM, pour un constituant donné, la vitesse de dégradation pour un mécanisme donné n'est pas constante, elle dépend de la concentration en biomasse concernée ; cette approche est différente de la nôtre, qui consiste à considérer un *Vmax* constant pour un mécanisme donné ; dans cette optique, UTCHEM n'utilise pas une vitesse de type *Vmax*, mais considère une vitesse non constante égale à *μmax.X/Y*, *X* étant la concentration de la population bactérienne considérée ;

- Enfin, UTCHEM permet de modéliser plusieurs populations bactériennes agissant de manière concomitante et utilisant différents accepteurs d'électrons présents dans le milieu ; cette approche, qui peut sembler incohérente au vu de ce que nous avons énoncé sur l'activité des différentes populations bactériennes dans un milieu poreux souterrain, peut toutefois être nuancée en fixant des seuils importants d'inhibition d'un accepteur d'électrons sur l'activité d'une population utilisant un autre accepteur.

Mise en œuvre d'UTCHEM en utilisant une approche monophasique

Pour faciliter la comparaison avec le code numérique développé par considération des mêmes mécanismes d'atténuation naturelle, nous avons appliqué UTCHEM sur le site réel étudié en conditions monophasiques, c'est-à-dire sans prise en compte d'une phase huile source de pollution. La source de pollution est dans ce cas définie, comme dans le code développé, par des concentrations constantes à l'entrée du modèle. Les mécanismes pris en compte dans ces conditions sont :

- écoulement monodimensionnel dans un aquifère homogène (vitesse d'écoulement constante) de longueur L = 700 m,
- transport réactif des constituants PCE, TCE, DCE, VC, SO_4^{2-}, CO_2, COD et CH_4 :
  - convection,
  - dispersion longitudinale,
  - biodégradation sous conditions sulfato-réductrices et méthanogènes.

Lors de la modélisation du site avec le code développé, nous avons considéré l'existence d'une seule zone redox, une zone sulfato-réductrice, car nous avons estimé que la production de méthane sur le site, qui serait le reflet de l'activité d'une biomasse méthanogène, n'est pas significative ni aisément corrélable avec l'évolution du CO_2 par exemple. Néanmoins, étant donné qu'UTCHEM permet la prise en compte de plusieurs populations bactériennes simultanées, nous avons décidé de considérer deux populations actives dans UTCHEM, une population sulfato-réductrice et une population méthanogène.

Nous avons déjà précisé que dans UTCHEM la vitesse de dégradation d'un composé est proportionnelle à la concentration de la biomasse qui est responsable du mécanisme de dégradation considéré. Alors que dans le modèle développé la vitesse de dégradation d'un composé est représentée par les paramètres constants *Vmax* et *K* qui peuvent être déterminés à partir des données analytiques du site considéré, dans UTCHEM la vitesse de dégradation d'un composé est caractérisée par quatre paramètres : μ_{max} le taux de croissance de la population bactérienne concernée, X la concentration de la biomasse, Y le coefficient de consommation du substrat par la biomasse et K la constante de demi-saturation du substrat. La détermination de μ_{max} et de X pour les populations bactériennes impliquées nécessiterait la caractérisation sur site des différentes biomasses, ce qui, nous l'avons déjà annoncé, est une opération délicate et n'est en aucun cas réalisé en routine sur un site réel pollué. Par conséquent, la méthode de détermination des paramètres cinétiques à partir des données analytiques présentée dans le chapitre 3.2.2.1 n'est pas applicable pour le code UTCHEM. Nous avons donc utilisé la stratégie suivante pour le calage du modèle :

- Nous avons fixé, pour les deux populations bactériennes impliquées, un taux de croissance μ_{max} constant et égal à 0,01 j^{-1} (valeur issue de la littérature dédiée) et, pour tous les composés modélisés, une constante de demi-saturation K constante et égale à 1 mg/L (valeur moyenne issue de la littérature) ;
- En utilisant des valeurs de base issues de la littérature, nous avons ajusté, pour chaque constituant et chaque mécanisme de dégradation, les valeurs du paramètre Y en utilisant la même stratégie de calage que pour le modèle développé, à savoir privilégier la bonne représentation de la forte diminution du PCE et du TCE dès l'entrée du modèle et la bonne représentation des concentrations en DCE et VC mesurées à l'abscisse 490 m ;
- Ne disposant pas de données analytiques sur la concentration en biomasse sur le site d'étude, nous avons imposé une concentration initiale et aux limites en biomasse égale à 0, et nous n'avons pas calé le modèle sur la concentration en biomasse simulée. Les deux populations bactériennes modélisées croissent donc uniquement par consommation des composés entrant et produits dans l'aquifère.

Les paramètres et données d'entrée pour cette simulation sont regroupés dans le Tableau 3-48.

Tableau 3-48 : Paramètres d'entrée de UTCHEM pour la modélisation du site réel

Données d'entrée	Valeur	Commentaire
Paramètres d'écoulement et de l'aquifère		
Nombre de mailles (en x, y, z)	140, 1, 1	Maillage monodimensionnel
Taille des mailles (en x, y, z)	5, 10, 5 m	Maillage régulier
Vitesse d'écoulement	1 m/j	Vitesse issue de valeurs adaptées de porosité et de perméabilité
Dispersivité longitudinale	10 m	
Conditions initiales		
CI : concentrations constantes injectées en continu en x=0		
PCE	4 mg/L	
TCE	10 mg/L	
DCE	8 mg/L	
VC	0,6 mg/L	
$SO4^{2-}$	150 mg/L	
Méthane	5 mg/L	
CO_2	200 mg/L	
COD	300 mg/L	
Biomasse sulfato-réductrice et méthanogène	0 mg/L	
Données cinétiques		
Taux de mortalité des 2 biomasses	10^{-3} j^{-1}	
Paramètres cinétiques		
En zone sulfato-réductrice		
PCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 0,4, 1 mg/L	
TCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 0,25, 1 mg/L	
DCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 4, 1 mg/L	
VC : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 2,5, 1 mg/L	
COD : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 13, 1 mg/L	
$SO4^{2-}$: µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 27, 1 mg/L	
En zone méthanogène		
PCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 1, 1 mg/L	
TCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 1, 1 mg/L	
DCE : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 30, 1 mg/L	
VC : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 15, 1 mg/L	
COD : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 15, 1 mg/L	
CO_2 : µmax, Y, K	0,01 j^{-1}, 10, 1 mg/L	

Résultats - Comparaison

- Comparaison des résultats d'UTCHEM avec les données analytiques

La simulation en régime permanent donne les résultats représentés, pour un temps de simulation de 1500 j, sur les Figures 3-42 à 3-45.

Les Figures 3-42 et 3-43 montrent que, de manière globale, la modélisation sous UTCHEM donne des résultats cohérents avec les données analytiques. La diminution des concentrations en PCE et TCE est bien modélisée, les concentrations en DCE et VC à l'abscisse 490 m sont cohérentes avec les valeurs observées. La seule différence notoire est une concentration simulée en chlorure de vinyle, au milieu du domaine, trop importante par rapport aux concentrations mesurées. En ce qui concerne les autres espèces modélisées, nous n'essayerons pas plus que lors de l'application du code numérique développé de corréler les résultats numériques avec les données analytiques qui ne sont pas cohérentes. Notons toutefois que la dégradation du COD dans UTCHEM n'est pas directement proportionnelle à la dégradation des accepteurs d'électrons comme dans le modèle développé. Ainsi, UTCHEM permet de simuler une diminution du COD cohérente avec ce que l'on peut observer sur les données terrain (voir Figure 3-44), même si la production de CO_2 simulée n'est pas comparable aux données analytiques. Par contre, cette approche, même si elle correspond mieux à la réalité, n'est pas cohérente avec le fonctionnement global du mécanisme de biodégradation. Nous avons certes donc une amélioration de la modélisation de l'évolution du COD par rapport au code que nous avons

développé, mais cela se fait au détriment d'une modélisation correcte du rôle du COD dans la biodégradation des composés organo-chlorés. En ce qui concerne l'évolution des populations bactériennes (Figure 3-45), nous pouvons constater que, de manière logique, les cinétiques de consommation des substrats étant plus élevés en conditions sulfato-réductrices qu'en conditions méthanogènes, c'est la biomasse sulfato-réductrice qui est la plus importante, et qui diminue environ d'un facteur 2 entre l'entrée et la sortie du modèle. Quant à la biomasse méthanogène, elle devient importante en fin de domaine, même si son activité ne se constate pas sur la concentration simulée en CO_2, qui est normalement consommé en conditions méthanogènes.

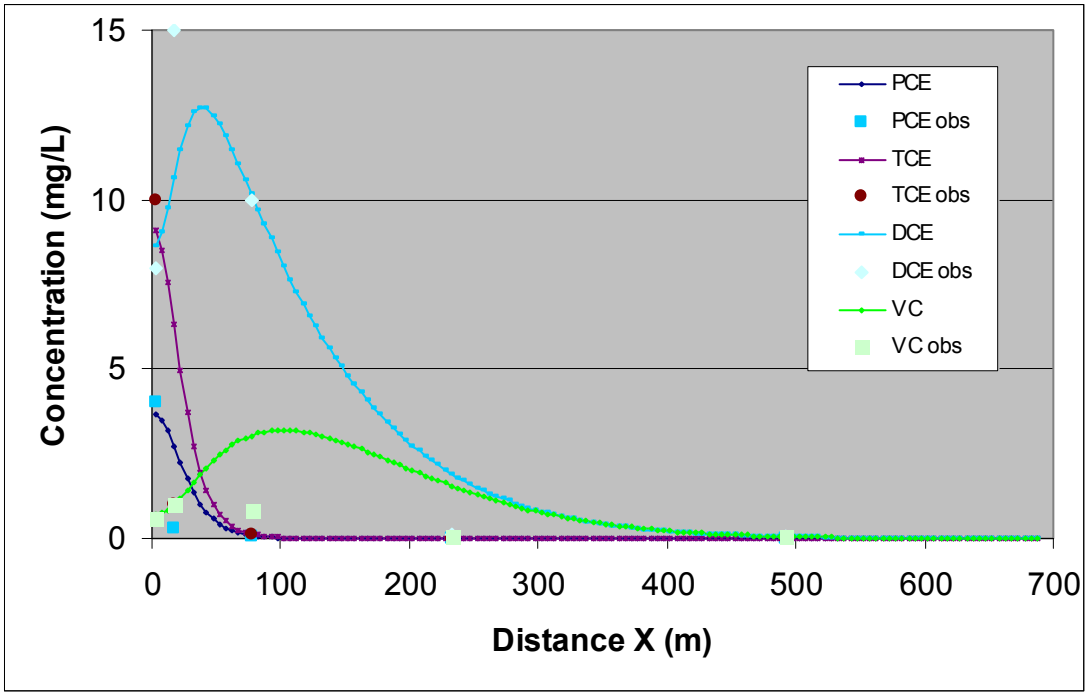


Figure 3-42 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Comparaison des concentrations observées et simulées en PCE, TCE, DCE et VC en régime permanent

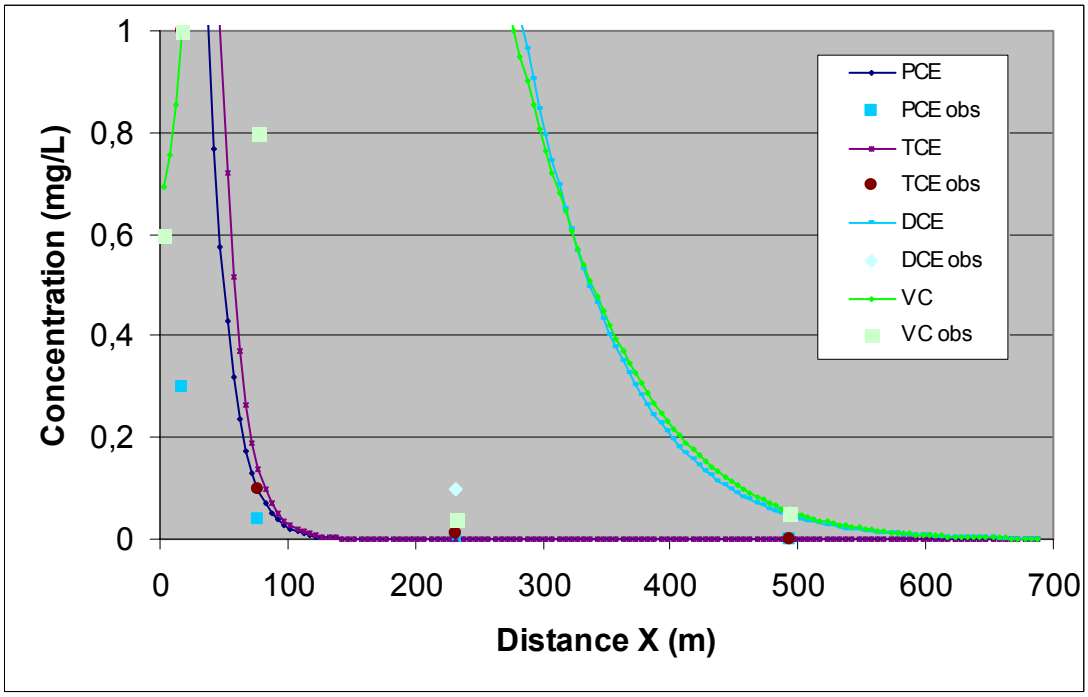


Figure 3-43 : Zoom de la Figure 3-42

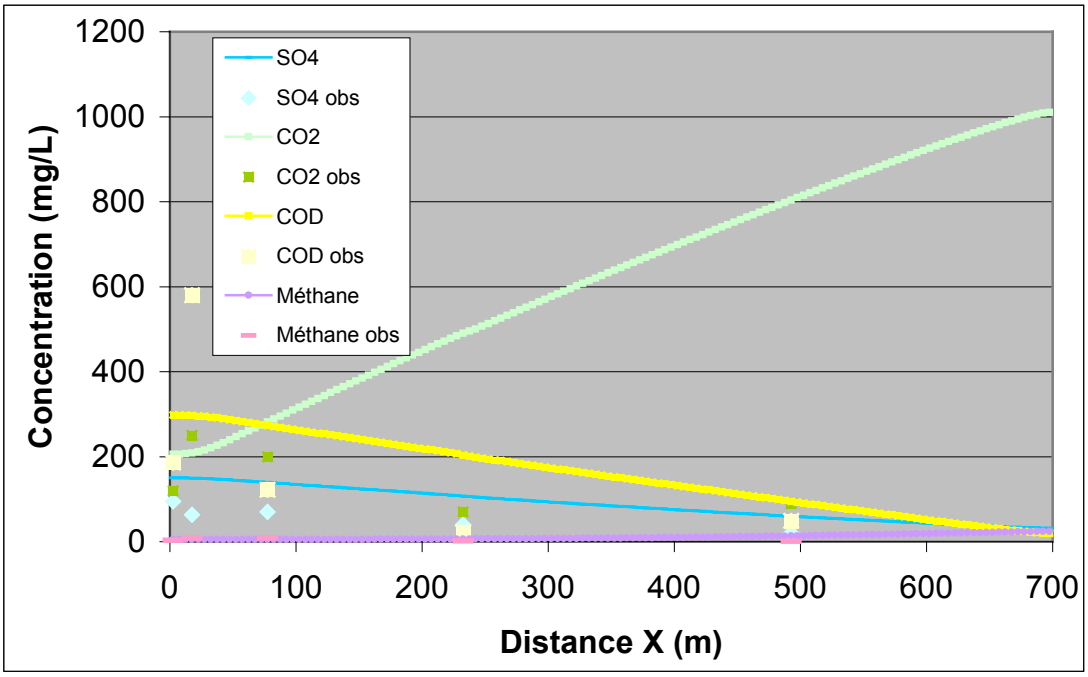


Figure 3-44 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Comparaison des concentrations observées et simulées en SO4, CO_2, COD et méthane en régime permanent

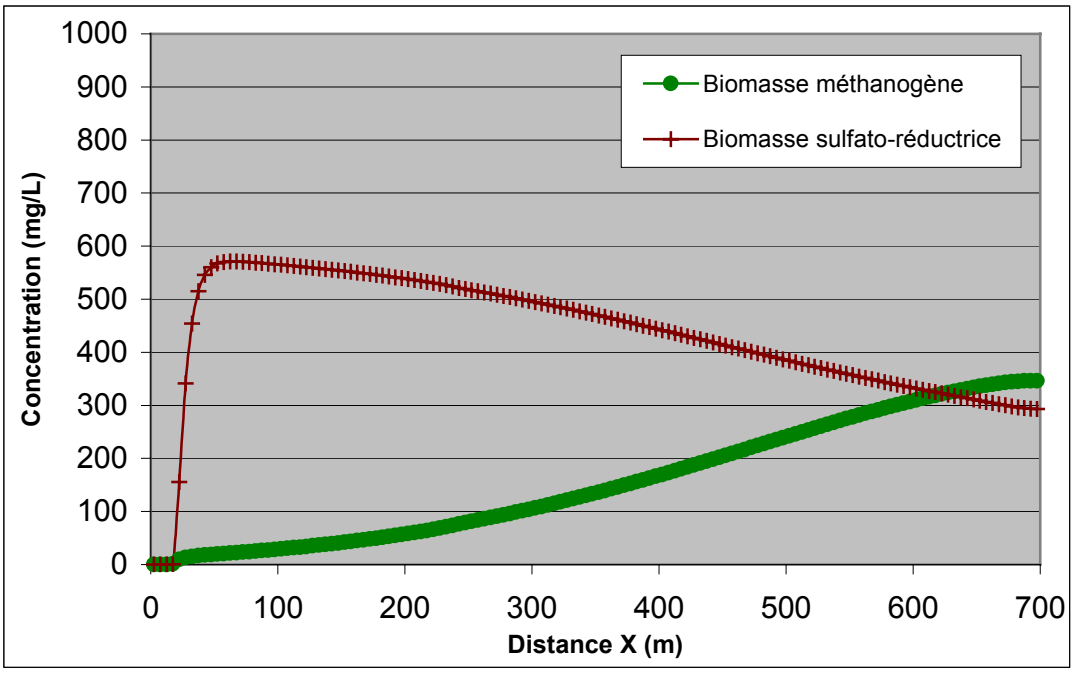


Figure 3-45 : Modélisation du site réel avec UTCHEM – Concentrations en biomasse

- <u>Comparaison des résultats des deux codes numériques</u>

La comparaison pour les deux modèles des concentrations simulées en PCE, TCE, DCE et VC est présentée sur la Figure 3-46 et sur la Figure 3-47 en ce qui concerne les sulfates et le dioxyde de carbone.

A partir de la Figure 3-46, nous pouvons conclure que les deux codes donnent des résultats très similaires, même si avec le code développé la forte diminution initiale du PCE et du TCE est légèrement mieux modélisée. Les courbes d'évolution du DCE et du VC calculées par les deux modèles

sont très similaires, avec en particulier les pics de concentration modélisés à des abscisses et des valeurs très proches.

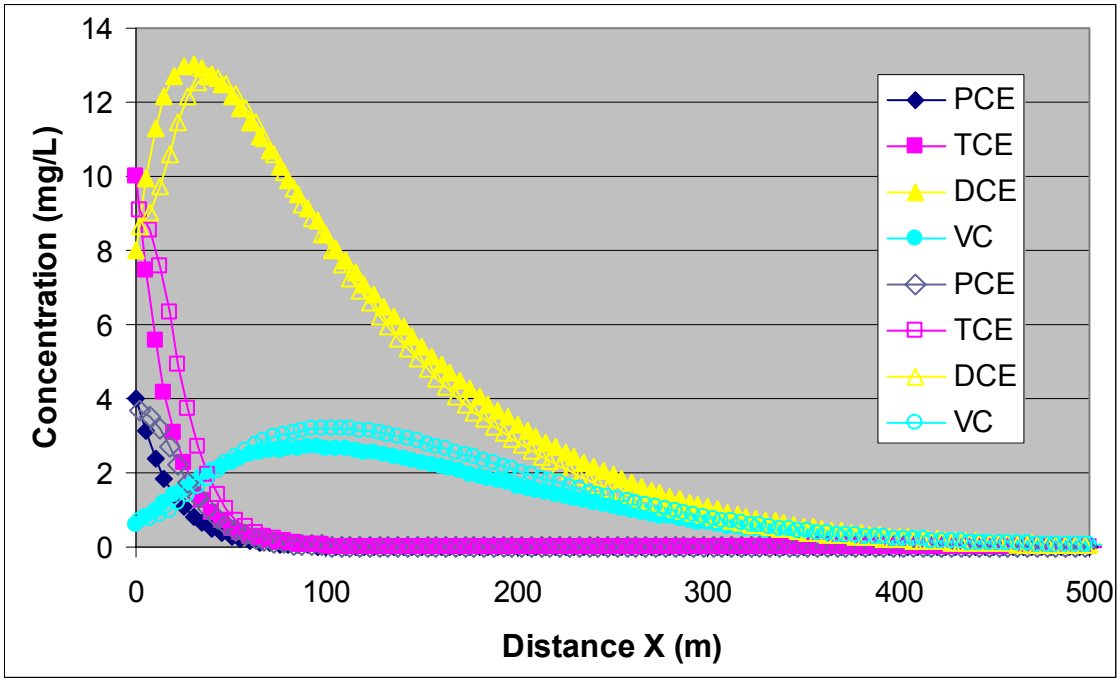


Figure 3-46 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations en OHV entre le code développé et UTCHEM

Les symboles pleins s'appliquent au code développé, les symboles vides s'appliquent à UTCHEM

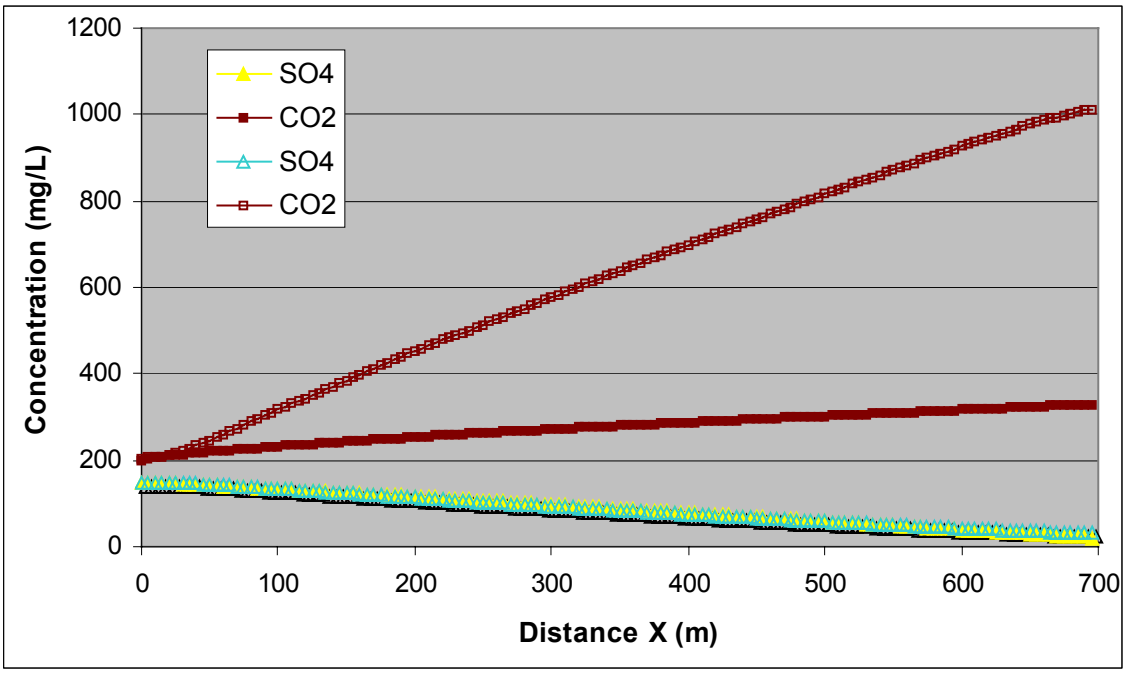


Figure 3-47 : Modélisation du site réel – Comparaison des concentrations en SO_4 et CO_2 entre le code développé et UTCHEM

Les symboles pleins s'appliquent au code développé, les symboles vides s'appliquent à UTCHEM

Nous venons de constater sur la Figure 3-46 que, malgré un formalisme mathématique différent, les résultats des deux modèles sur le site réel sont très proches. Une question que nous devons nous poser est : qu'en est-il de la cohérence des paramètres cinétiques de biodégradation entre les deux modèles appliqués ? Pour répondre à cette question, nous devons calculer des paramètres cinétiques moyens utilisés par UTCHEM pour modéliser la biodégradation sous conditions sulfato-réductrices.

Pour cela, au vu de la Figure 3-45, nous pouvons assimiler la concentration en biomasse sulfato-réductrice à la valeur moyenne de 450 mg/L. Dans ces conditions, en appliquant la relation $V_{\max} = \frac{\mu_{\max} X}{Y}$ déjà présentée dans le chapitre 2.2.1.2, nous pouvons déterminer des vitesses maximales apparentes de biodégradation pour UTCHEM et les comparer avec les valeurs utilisées dans le code développé, tout en gardant bien à l'esprit le fait que le formalisme mathématique des deux modèles n'est pas totalement identique, notamment pour la prise en compte du mécanisme de compétition. La comparaison des vitesses maximales de dégradation entre les deux modèles est présentée dans le Tableau 3-49.

Tableau 3-49 : Comparaison des vitesses maximales apparentes de biodégradation entre le code développé et UTCHEM

Constituant	Vitesse maximale de biodégradation (µg/L/j)	
	Code développé	UTCHEM
PCE	6000	10800
TCE	8500	18000
DCE	1100	1200
VC	700	1800

Nous constatons que les vitesses maximales pour les quatre composés modélisés sont globalement du même ordre de grandeur, la différence étant minime pour le DCE (facteur 1,1) et plus importante pour le PCE (facteur 1,8), le TCE (facteur 2,1) et le VC (facteur 2,5). Les valeurs d'UTCHEM sont toujours supérieures aux valeurs du code développé, alors que la diminution des concentrations en PCE, TCE et VC simulée par UTCHEM est moins rapide que celle simulée par le code développé. Une explication qui peut être avancée est que le formalisme de compétition du modèle développé, différent de celui d'UTCHEM en particulier par la présence des facteurs d'inhibition $E_{c1/c2}$, permet de mieux gérer la présence inhibitrice de tous les accepteurs d'électrons présents dans l'aquifère sur la biodégradation d'un composé organo-chloré particulier. Le DCE étant, et de loin, le composé qui possède les plus fortes concentrations, il est logique que l'inhibition par le DCE, donc de la biodégradation du PCE, du TCE et du VC, soit la plus importante. Par conséquent, c'est pour ces composés que la différence entre les deux codes numériques est la plus importante.

Nous pouvons constater sur la Figure 3-47 que la concentration en SO_4^{2-} simulée par les deux modèles est très similaire. Par contre, étant donné que UTCHEM simule une diminution du COD beaucoup plus important que le code développé, il simule par conséquent une forte production de CO_2 (malgré le fait que le CO_2 soit consommé par les bactéries méthanogènes actives surtout en fin de panache) ce que ne fait pas notre modèle, et ce qui n'est pas non plus observé dans la réalité.

En conclusion, nous pouvons dire que le code développé et UTCHEM utilisé en approche monophasique représentent tous les deux de manière satisfaisante le comportement global du site pollué étudié, et que les résultats des deux modèles sont tout à fait cohérents malgré des approches et un formalisme mathématique différents.

3.4 CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Cette troisième partie avait pour objectifs l'élaboration d'un modèle prenant en compte la biodégradation des chloroéthylènes, la paramétrisation du modèle, et la vérification du code par interprétation d'une expérience de dégradation en laboratoire, comparaison avec un code monophasique (RT3D) sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension, et confrontation avec les données d'un site réel et comparaison sur ces données avec un autre code utilisé en approche monophasique (UTCHEM).

Le chapitre 3.1, consacré à l'élaboration du modèle numérique, a permis de dégager les points essentiels suivants :

- Sur un cas test simple de biodégradation des OHV, le code développé a livré une solution stable, robuste et précise avec des paramètres adaptés, en particulier le pas de temps.
- Une étude de sensibilité menée sur les paramètres cinétiques *Vmax*, *K* et *E*, a montré que l'influence de la vitesse maximale apparente de biodégradation, *Vmax*, sur les concentrations simulées était plus grande que celle de la constante de demi-saturation *K*. Cette observation est importante vis-à-vis du processus de paramétrisation du modèle, pour lequel la détermination de *Vmax* pourra être considérée comme prioritaire.

Le chapitre 3.2 avait pour objet de développer des méthodes d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation du mécanisme de biodégradation des chloroéthylènes à partir de données terrain propres au site réel étudié. Plusieurs points sont à retenir quant à la paramétrisation :

- En ce qui concerne la détermination des coefficients stœchiométriques liant l'évolution des accepteurs et donneurs d'électrons, qui nécessite la connaissance de la formule chimique du COD, nous avons proposé une méthode permettant de déterminer une formule chimique représentative du COD en fonction de la mesure du paramètre COD sur site réel.
- En ce qui concerne la détermination des paramètres cinétiques de biodégradation *Vmax* et *K*, nous avons proposé une approche en 3 étapes, afin de déterminer les paramètres cinétiques permettant de représenter au mieux le comportement d'un site réel :
  - 1ère étape : utilisation des données de la littérature sur *K et Vmax* pour avoir une première estimation des valeurs possibles ;
  - 2ème étape : exploitation des données analytiques du site réel considéré pour avoir une deuxième estimation des valeurs possibles des vitesses de biodégradation, tout en sachant que les cinétiques qui peuvent être déterminées intègrent l'intégralité des mécanismes d'atténuation naturelle et pas uniquement le phénomène de biodégradation, et détermination, par une méthode de linéarisation développée prenant en compte le phénomène de compétition, des paramètres moyens *K* et *Vmax* ;
  - 3ème étape : en prenant comme base les valeurs déterminées lors des étapes 1 et 2, ajustement des paramètres *Vmax* et *K* lors du calage du modèle numérique sur les données du site réel.

Le chapitre final 3.3, consacré à la vérification du code numérique développé, a apporté les enseignements et conclusions suivants :

- L'interprétation d'une expérience simple de biodégradation de PCE et TCE, sous conditions contrôlées, en colonne de laboratoire, par le code numérique développé a fourni des résultats cohérents avec les valeurs expérimentales.
- Sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension, le code développé, en utilisant des cinétiques de dégradation simplifiées en cinétiques du 1er ordre, fournit des résultats similaires, tant en terme de concentrations simulées que de dispersion numérique engendrée, au code monophasique RT3D.
- La paramétrisation du modèle de biodégradation à partir des données analytiques permet de fournir des valeurs qui, si elles ne donnent pas des résultats cohérents sur l'ensemble du domaine, des constituants et des phénomènes modélisés, peuvent être utilisées de façon satisfaisante comme valeurs de base pour un ajustement lors du processus de calage du modèle numérique sur les données analytiques du site d'étude.
- A l'issue du processus de calage, le code numérique développé a été capable de représenter en régime permanent de manière satisfaisante l'évolution observée d'un panache de pollution en organo-chlorés sur un site réel pollué par une source de PCE et TCE.
- De plus, sur ce même site réel, le code développé a été comparé au code numérique multiphasique UTCHEM appliqué en approche monophasique. Le résultat de la confrontation est que les deux codes ont fourni des résultats cohérents entre eux et avec les valeurs observées sur le terrain, malgré la prise en compte de mécanismes différents, de formulations mathématiques différentes, en particulier la prise en compte par UTCHEM d'une biomasse non constante et influençant les cinétiques de dégradation des constituants modélisés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de cette thèse, les recherches effectuées sur la modélisation numérique de la biodégradation des chloroéthylènes sur un site réel ont permis d'apporter des connaissances utiles à une meilleure caractérisation du devenir d'une pollution par des composés organo-chlorés dans les eaux souterraines, tant au niveau de la conceptualisation des différents mécanismes actifs, de la validation de représentations mathématiques permettant de prendre en compte la complexité des phénomènes qu'au niveau de la mise en place de méthodes d'acquisition de paramètres nécessaires à la modélisation du mécanisme de biodégradation. En particulier, même si les méthodes de détermination élaborées ont été appliquées dans le cas précis d'un site et du modèle développé, elles peuvent être également utilisées dans une approche plus généraliste sur d'autres sites ou pour d'autres modèles numériques.

Biodégradation des composés organo-chlorés dans les milieux souterrains

En nous intéressant à la fois aux connaissances scientifiques sur la biodégradabilité des organo-chlorés en milieu contrôlé, en particulier au laboratoire et selon une approche thermodynamique, et à l'observation du comportement de ces composés dans des conditions naturelles de terrain, nous avons pu dégager les points essentiels permettant de représenter le mécanisme de biodégradation des composés organo-halogénés, points qui sont à la base du développement du modèle conceptuel. Les mécanismes de biodégradation des composés organo-chlorés sont assez complexes. En fonction du constituant et des conditions environnementales, la réaction de dégradation peut être une réaction d'oxydation, le composé chloré jouant le rôle de donneur d'électrons, ou de réduction, le composé chloré jouant le rôle d'accepteurs d'électrons. De plus, le métabolisme bactérien peut être direct, la biomasse tirant profit de la dégradation du composé chloré en récupérant de l'énergie et de la masse cellulaire, ou cométabolique, la biodégradation du composé chloré étant purement fortuite, elle n'apporte ni énergie ni masse cellulaire à la population bactérienne. En règle générale, les réactions d'oxydation, destruction directe du composé chloré sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et d'ions chlorures, se déroulent essentiellement en zone aérobie (milieu comportant de l'oxygène dissous) pour les composés les moins substitués, par exemple le DCE et le VC. A l'inverse, la déchloration réductrice est uniquement active en milieu réducteur (milieu ne comportant pas ou peu d'oxygène dissous). Il s'agit d'un mécanisme séquentiel transformant successivement les composés chlorés les plus substitués en métabolites moins substitués. L'exemple le plus marquant est celui de la chaîne de dégradation PCE $\rightarrow$ TCE $\rightarrow$ DCE $\rightarrow$ VC $\rightarrow$ éthylène ($\rightarrow$ éthane). Cette dégradation a été démontrée au laboratoire, même si l'on observe souvent en nappe une diminution voire un arrêt des réactions au niveau du DCE ou du VC. A côté de ces concepts somme toute assez bien connus et documentés, nous avons mis en évidence un autre concept qui, bien que documenté de manière séparée, n'a pas souvent fait l'objet d'une conceptualisation sous une forme globalisatrice. Il s'agit du concept du double rôle des accepteurs d'électrons inorganiques, dans l'ordre décroissant de l'énergie qu'ils peuvent fournir à la bactérie, oxygène, nitrates, fer et manganèse, sulfates et dioxyde de carbone. Ils possèdent en effet un rôle positif, dans le sens où ils créent, par leur consommation successive, des conditions réductrices favorables à la déchloration réductrice, mécanisme principal de dégradation des composés chlorés, et par ailleurs unique mécanisme actif pour les composés très substitués comme le PCE ou le tétrachlorure de carbone. Mais ils possèdent également un rôle négatif, celui d'être en compétition avec les organo-chlorés, quand ils jouent le rôle d'accepteurs d'électrons, pour capter les électrons. Leur présence induit donc une diminution de la cinétique de biodégradation des OHV. Ces mécanismes de compétition, qui ont lieu à la fois entre les accepteurs d'électrons et entre les donneurs d'électrons, sont essentiels à prendre en compte dans un modèle mathématique de biodégradation.
Enfin, nous avons également regroupé les connaissances à jour sur la biodégradation de la phase organique d'OHV : à l'heure actuelle, contrairement au cas des hydrocarbures pétroliers, ce phénomène de croissance directe des bactéries sur les gouttelettes de NAPL n'a pas encore été démontré, donc n'a pas de raison d'être pris en compte dans un modèle numérique.

Prise en compte du mécanisme de biodégradation des OHV dans les codes numériques existant

Nous avons effectué une analyse critique des approches utilisées dans les codes numériques actuellement disponibles sur le marché, après avoir identifié les fonctionnalités minimales qu'un tel code doit posséder. Il ressort de cette analyse précise que très peu de codes sont dédiés à la modélisation de la biodégradation des composés chlorés, et qu'au final aucun code du marché ne permet de prendre en compte tous les phénomènes indispensables permettant de modéliser la biodégradation au plus proche des réalités de terrain.

Développement d'un modèle conceptuel de biodégradation des composés chlorés

Notre objectif, pour l'élaboration d'un code numérique permettant de modéliser la biodégradation des composés organo-chlorés dans un milieu poreux, a été de créer un modèle directement applicable dans le domaine de l'ingénierie des sites et sols pollués. Cela signifie que nous nous sommes attachés à considérer dans le modèle conceptuel des paramètres et variables d'états quantifiables de manière réaliste dans un processus d'expertise d'un site réel pollué, et que par conséquent nous avons rejeté la prise en compte de certains constituants et certains phénomènes qui sont difficilement quantifiables et en tous cas qui ne sont pas quantifiés en routine sur un site pollué. En ce qui concerne les constituants pris en compte dans le modèle conceptuel, nous n'avons pas considéré le fer et le manganèse comme accepteurs d'électrons possibles, étant donné leur présence habituellement faible dans les aquifères par comparaison avec les sulfates ou les nitrates. De même, pour ce qui est des donneurs d'électrons possibles, nous n'avons pas jugé justifié de prendre en compte plusieurs de ces composés carbonés organiques, étant donné qu'il est difficile de tous les identifier sur un site réel. Au contraire, nous avons défini une variable d'état COD, issu du paramètre analytique COD (Carbone Organique Dissous), permettant de regrouper en un seul paramètre l'ensemble des composés carbonés susceptibles de jouer le rôle de donneurs d'électrons. Pour ces mêmes raisons de rendre réaliste les mécanismes pris en compte vis-à-vis de leur caractérisation sur site réel, nous n'avons pas pris en compte la biomasse de manière explicite, étant donné que sa considération engendrerait plus de difficultés, tant en terme de caractérisation sur le terrain que de description dans le modèle, que de réels avantages. Enfin, une autre originalité de notre approche consiste à faire une sélection des mécanismes actifs pour chaque composé chloré modélisé, en fonction de l'observation de la réalité biologique, mécanistique et thermodynamique des mécanismes de biodégradation en environnement naturel.

Au final, nous obtenons un modèle conceptuel qui peut paraître simplifié de prime abord, par exemple par rapport à un code numérique comme UTCHEM qui permet de modéliser une infinité de constituants et de mécanismes, mais qui au contraire se veut réaliste vis-à-vis de l'observation du comportement des composés chlorés en environnement naturel, et qui surtout propose des paramètres et des variables d'état directement et entièrement quantifiables à partir des données analytiques d'un site réel.

Elaboration d'un modèle mathématique de biodégradation

En ce qui concerne la représentation mathématique des phénomènes modélisés, comme certains autres modèles nous avons utilisé des lois cinétiques de type hyperbolique, mais modifiés de manière originale pour prendre en compte trois phénomènes importants. Le premier est la notion de réactif limitant : dans une réaction d'oxydo-réduction, le mécanisme le plus lent, à savoir soit l'oxydation, soit la réduction, impose sa vitesse à la cinétique globale de la réaction. Nous considérons donc dans les cinétiques hyperboliques le minimum des deux termes de Michaelis-Menten, l'un étant lié aux donneurs d'électrons et l'autre étant lié aux accepteurs d'électrons. Le deuxième phénomène est la considération du phénomène de compétition entre les accepteurs d'électrons d'une part, et les donneurs d'électrons d'autre part. Ces termes de compétition se retrouvent donc, le cas échéant, dans l'expression cinétique de la dégradation des accepteurs comme dans celle de la dégradation des donneurs d'électrons. Enfin, nous avons également développé une approche permettant de considérer les différentes cinétiques de consommation des accepteurs et des donneurs d'électrons. En effet, si les ions sulfates consomment les électrons disponibles dans le milieu 10 fois plus rapidement que le PCE par exemple, tout se passe mécanistiquement comme si le PCE « voyait » une concentration en sulfates 10 fois plus importante que la concentration réellement observée. L'introduction de termes d'inhibition dans les expressions cinétiques permet de prendre en compte cette réalité.

Développement et test du code numérique de transport réactif

Le modèle mathématique de biodégradation développé a été intégré dans un code numérique monodimensionnel et monophasique en différences finies, permettant de modéliser les mécanismes de convection, dispersion et biodégradation de constituants sous forme dissoute dans une nappe d'eau souterraine. Le point important à préciser est que l'objectif de ce travail de recherche n'a pas été le développement d'un code de calcul numériquement optimisé, mais bien la mise en œuvre d'un modèle permettant de représenter au mieux la réalité complexe du mécanisme de biodégradation des composés organo-chlorés. Sur un cas test simple de biodégradation des OHV, le code développé a livré une solution stable, robuste et précise avec des paramètres adaptés, en particulier le pas de temps. Une étude de sensibilité menée sur les paramètres cinétiques *Vmax*, *K* et *E*, a montré que

l'influence de la vitesse maximale apparente de biodégradation, *Vmax*, sur les concentrations simulées était plus grande que celle de la constante de demi-saturation *K*. Ce constat est important vis-à-vis du processus de paramétrisation du modèle, pour lequel la détermination de *Vmax* pourra être considérée comme prioritaire.

Méthodes d'acquisition des paramètres nécessaires à la modélisation de la biodégradation

L'acquisition des paramètres d'un modèle est une étape cruciale lors de sa mise en œuvre sur un cas réel. Nous nous sommes attachés à démontrer la nécessité de déterminer des paramètres propres au site étudié dans l'optique d'une représentation convenable de la réalité des phénomènes observés. Nous avons identifié deux familles de paramètres à déterminer. La première famille concerne les coefficients stœchiométriques liant l'évolution des accepteurs et des donneurs d'électrons lors d'une réaction de biodégradation. L'obtention de ces coefficients nécessite la connaissance de la formule chimique du seul donneur d'électrons considéré (autre que les organo-chlorés le cas échéant), la variable d'état COD. En se basant sur des relations empiriques utilisées dans le domaine de la microbiologie, une méthode a été proposée permettant de déterminer une formule chimique moyenne représentative du COD en fonction de la mesure du paramètre analytique COD sur site réel. Cette méthode permet également de déterminer la concentration du donneur d'électrons utilisée dans le modèle, qui est différente du paramètre COD qui représente uniquement la concentration en carbone de l'espèce chimique carbonée considérée. La seconde famille concerne les paramètres cinétiques de biodégradation *Vmax* et *K* pour les espèces modélisées. Nous avons proposé une approche en trois étapes, afin de déterminer les paramètres cinétiques permettant de représenter au mieux le comportement d'un site réel :

- 1ère étape : utilisation des données de la littérature sur *K et Vmax* pour avoir une première estimation des valeurs possibles ;
- 2ème étape : exploitation des données analytiques du site réel considéré pour avoir une deuxième estimation des valeurs possibles des vitesses de biodégradation, tout en sachant que les cinétiques qui peuvent être déterminées intègrent l'intégralité des mécanismes d'atténuation naturelle et pas uniquement le phénomène de biodégradation, et détermination des paramètres moyens *K* et *Vmax*, par une méthode de linéarisation développée prenant en compte le phénomène de compétition, ou le cas échéant par « fitting » des paramètres moyens sur les données analytiques en intégrant le phénomène de compétition ;
- 3ème étape : en prenant comme base les valeurs déterminées lors des étapes 1 et 2, ajustement des paramètres *Vmax* et *K* lors du calage du modèle numérique sur les données du site réel.

Le point important à retenir est l'importance d'une bonne caractérisation métrologique du site réel considéré, car nous avons montré que des paramètres cinétiques moyens issus de la littérature scientifique ne sont pas toujours à même de permettre une bonne représentation des données d'un site réel.

Vérification du code numérique développé

Le code de calcul développé a été vérifié en trois étapes. La première étape, interprétation d'une expérience de biodégradation en colonne de laboratoire de PCE et TCE, sous conditions contrôlées, a permis de vérifier que le modèle fournit des résultats cohérents avec les valeurs expérimentales. Lors d'une deuxième étape, sur un cas test représentatif d'un site théorique de grande dimension, le code développé, en utilisant des cinétiques de dégradation simplifiées en cinétiques du 1er ordre, fournit des résultats similaires, tant en terme de concentration simulées que de dispersion numérique engendrée, au code monophasique RT3D, code populaire utilisé dans le monde entier. Enfin, lors d'une troisième étape, le code développé a été capable de représenter de manière satisfaisante l'évolution observée d'un panache de pollution en chloroéthènes sur un site réel pollué par une source de PCE et TCE, en utilisant des paramètres propres au site étudié, même si la non prise en compte de mécanismes comme la volatilisation a pu être évoquée comme une explication possible à certaines différences entre la simulation numérique et la réalité. Ce bon accord entre les valeurs observées actuellement et les valeurs simulées permet également de valider les méthodes développées de détermination des paramètres cinétiques à partir des données de site réel. Sur ce même site, le modèle développé a été comparé au code numérique triphasique et multiconstituant UTCHEM appliqué en approche monophasique de sorte de modéliser les mêmes mécanismes avec les deux

codes de calcul. Bien que n'ayant pas tout à fait les mêmes approches du mécanisme de biodégradation, UTCHEM prenant en compte en particulier la biomasse de manière explicite, les deux modèles ont fourni des résultats cohérents entre eux et avec les valeurs observées sur le terrain. Cette bonne concordance des résultats semble également valider la non prise en compte explicite de la biomasse, car notre modèle avec une biomasse supposée constante donne des résultats aussi satisfaisants qu'UTCHEM avec une biomasse variable dans le temps et l'espace.

Perspectives

Bien que le code numérique développé réponde de manière satisfaisante aux objectifs définis au démarrage de ce travail, tant en terme de bonne représentation des mécanismes considérés que de validation des méthodes de détermination des paramètres propres au site réel étudié, il montre ses limitations, comme tout modèle monophasique, quand il s'agit de modéliser l'évolution d'une source de pollution au cours du temps, en particulier par la non prise en compte de mécanismes potentiellement importants tels que la dissolution et la volatilisation. En effet, un code monophasique suppose que la source de pollution, sous la forme d'une concentration imposée dans l'eau, est constante au cours du temps. Etant donné la durée de vie élevée d'une source de pollution de composés chlorés sous forme de phase huile, habituellement de l'ordre de la dizaine voire de la centaine d'années, cette hypothèse de concentration constante peut se justifier sur une certaine période de temps. Par contre, la modélisation prospective de l'appauvrissement d'une phase huile au cours du temps ne peut se faire avec un code monophasique. Il faut pour cela utiliser un code triphasique eau / air / huile, qui peut modéliser des mécanismes aussi importants que la dissolution sélective de la phase huile et la volatilisation depuis la phase huile et depuis la phase dissoute. Ainsi, il est souhaitable d'envisager trois types de perspectives d'évolution et de complexification du module de biodégradation développé :

- passage du code monodimensionnel développé à un code tridimensionnel, par exemple en s'appuyant sur le code de calcul couplé MODFLOW – RT3D qui permet d'introduire un modèle conceptuel et mathématique via une interface utilisateur ouverte ; comme nous l'avons précisé précédemment, le principal désavantage d'un code monophasique est de ne pouvoir modéliser les mécanismes de dissolution sélective et de volatilisation ; cependant, dans le cas d'une nappe captive surmonté d'un matériel peu perméable ou d'une nappe profonde, la volatilisation n'est pas un mécanisme actif ; de plus, dans le cas des composés organo-chlorés en particulier, la durée de vie d'une source sous forme de phase organique est très longue, donc quand il s'agit de modéliser l'évolution d'un panache de pollution pendant la période de temps où la source est encore fortement active, la simplification de considérer la source sous la forme d'une concentration constante imposée (approche monophasique) est justifiée ; l'application d'un modèle tridimensionnel monophasique est donc justifiable dans de nombreuses applications ;
- intégration du module de biodégradation développé (modèle conceptuel et modèle mathématique) dans un code de calcul triphasique tridimensionnel, dans le but de développer un code complet permettant de modéliser l'ensemble des mécanismes responsables de l'atténuation naturelle d'une pollution dans un milieu poreux souterrain, en particulier une pollution par des composés organo-chlorés ; la prise en compte des mécanismes de volatilisation et de dissolution permet, dans le cas d'un site pollué pour lequel la nappe est peu profonde et la source constituée d'une phase huile d'OHV, de représenter au mieux l'ensemble des mécanismes d'atténuation naturelle de la pollution ;
- extension du modèle développé aux deux autres familles de composés organo-chlorés aliphatiques, moins étudiés mais présentant somme toute des schémas de dégradation similaires de celui des chloroéthylènes ;
- poursuite du travail de confrontation du code développé avec d'autres codes proposant des approches et des formalismes mathématiques différents, dans le but de mettre clairement en évidence l'intérêt d'avoir développé un code spécialement dédié à la modélisation de la biodégradation des organo-chlorés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abriola L.M., Pinder G.F. (1985) : *A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds. 1. Equation development*. Wat. Res. Res., **21**, 1, 11-18.

Almeida J.S., Reis M.A.M., Carrondo M.J.T. (1995) : *Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by Pseudomonas fluorescens*. Biotechnol. Bioeng., **46**, 476-484.

Alvarez P.J.J., Anid P.J., Vogel T.M. (1991) : *Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material*. Biodeg., **2**, 43-51.

Ambus P. (1993) : *Control of denitrification enzyme activity in a streamside soil*. FEMS Microbiol. Ecol., **102**, 225-234.

ASTM (1997) : *Standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites*. American Society for Testing and Materials.

Atteia O., Franceschi M. (2001) : *Conditions chimiques contrôlant l'atténuation naturelle des BTEX et solvants chlorés : un état des connaissances*. Rev. Sci. Eau, **14/4**, 419-444.

Baedecker M.J., Back W. (1979) : *Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environments of a landfill*. J. Hydrol., **43**, 393-413.

Bailey J.E., Ollis D.F. (1986) : *Biochemical engineering fundamentals, 2nd edition*. McGraw Hill, New York.

Bak F., Pfennig N. (1991) : *Microbial sulfate réduction in littoral sediment of Lake Constance*. FEMS Microbiol. Ecol., **85**, 31-42.

Barbee G.C. (1994) : *Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and ground water*. Ground Water, winter 1994, 129-140.

Barrio-Lage G., Parsons F.Z., Nassar R.S., Lorenzo P.A. (1986) : *Sequential dehalogenation of chlorinated ethenes*. Environ. Sci. Technol., **20**, 96-99.

Barrio-Lage G., Parson F.Z., Nassar R.J. (1987) : *Kinetics of the depletion of trichloroethene*. Env. Sci. Technol., **21**, 4, 366-370.

Battersby N.S. (1990) : *A review of biodegradation kinetics in the aquatic environment*. Chemosphere, **21**, 10-11, 1243-1284.

Bitton G., Gerba C.P. (1984) : *Groundwater pollution microbiology*. John Wiley & Sons, New York.

de Blanc P.C., Sepehrnoori K., Speitel G.E. Jr, McKinney D.C.(1996) : *Investigation of numerical solution techniques for biodegradation equations in a groundwater flow model*. In *Proceedings of the XI International Conference on computational methods in water resources*, Cancun, Mexico, 22-26 juillet 1996.

Bonin P., Rambeloarisoa Ranaivoson E., Raymond N., Chalamet A., Bertrand J.C. (1994) : *Evidence for denitrification in marine sediment highly contaminated by petroleum products*. Mar. Poll. Bull., **28 (2)**, 89-95.

Borden R.C., Bedient P.B., Lee M.D., Ward C.H., Wilson J.T. (1986) : *Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. 2. Field applications*. Wat. Res. Res., **22**, 13, 1973-1982.

Boudreau B.P., Westrich J.T. (1984) : *The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments*. Geoch. Cosmoch., **48**, 2503-2516.

Bouwer E.J. (1994) : *Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors*. In *Handbook of bioremediation*. Norris R.D., Hinchee R.E., Brown R., McCarty P.L., Semprini L., Wilson J.T., Kampbell D.H., Reinhard M., Bouwer E.J., Borden R.C., Vogel T.M., Thomas J.M., Ward C.H., Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 149-175.

Bouwer E.J., Rittman B.E., McCarty P.L. (1981) : *Anaerobic degradation of halogenated 1- and 2-carbon organic compounds*. Environ. Sci. Technol., **15**, 5, 596-599.

Bowman R.A., Focht D.D. (1974) : *The influence of glucose and nitrate concentrations upon denitrification rates in sandy soil*. Soil Biol. Biochem., **6**, 297-301.

Bradley P.M. (2000) : *Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems*. Hydrogeol. J., **8**, 104-111.

Bradley P.M., Chapelle F.H. (1996) : *Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe (III)-reducing aquifer sediments*. Environ. Sci. Technol., **30**, 6, 2084-2086.

Bradley P.M., Chapelle F.H. (1997) : *Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions*. Environ. Sci. Technol., **31**, 2692-2696.

Bradley P.M., Chapelle F.H. (1998) : *Effect of contaminant concentration on aerobic microbial mineralization of DCE and VC in stream-bed sediments*. Environ. Sci. Technol., **32**, 5, 553-557.

Bradley P.M., Chapelle F.H., Lovley D.R. (1998) : *Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene*. Appl. Environ. Microbiol., **64**, 8, 3102-3105.

Brandis-Heep A., Gebhardt N.A., Thauer R.K., Widdel F., Pfennig N. (1983) : *Anaerobic acetate oxidation to CO_2 by Desulfobacter postgatei. 1. Demonstration of all enzymes required for the operation of the citric acid cycle*. Arch. Microbiol., **136**, 222-229.

Brun A., Engesgaard P. (2002) : *Modelling of transport and biogeochemical processus in pollution plumes : literature review and model development*. J. Hydrol., **256**, 211-227.

Brunner W., Staub D., Leisinger T. (1980) : *Bacterial degradation of dichloromethane*. Appl. Environ. Microbiol., **40**, 950-958.

Button D.K., Garver J.C. (1966) : *Continuous culture of Torulopsis utilis : a kinetic study of oxygen limited growth*. J. Gen. Microbiol., **45**, 195-204.

Caperon J. (1967) : *Population growth in micro-organisms limited by food supply*. Ecology, **48**, 715-721.

Carey G.R., Van Geel P.J., Murphy J.R., McBean E.A., Rovers F.A. (1998a) : *Full-scale field application of a coupled biodegradation-redox model (BioRedox)*. In *Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds*. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchee Eds, Battelle Press, Columbus, OH., 213-218.

Carey G.R., Van Geel P.J., Murphy J.R. (1998b) : *BIOREDOX: A coupled biodegradation-redox model for simulating natural and enhanced bioremediation of organic pollutants - V 1.0 User's Guide*. Conesta-Rovers & Associates, Waterloo, Ontario, Canada.

Carter B.L.A., Bull A.T. (1971) : *The effect of oxygen tension in the medium on the morphology and growth kinetics of Aspergillus nidulans*. J. Gen. Microbiol., **65**, 265-273.

Chang H.L., Alvarez-Cohen L. (1995) : *Model for the cometabolic biodegradation of chlorinated organics*. Environ. Sci. Technol., **29**, 2357-2367.

Chapelle F.H., Haack S.K., Adriaens P., Henry M.A., Bradley P.M. (1996) : *Comparison of E_h and H_2 measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer.* Environ. Sci. Technol., **30**, 3565-3569.

Chen Y.-M., Abriola L.M., Alvarez P.J.J., Anid P.J., Vogel T.M. (1992) : *Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material : comparisons with experimental measurements.* Wat. Res. Res., **28**, 7, 1833-1847.

Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H.-J. (2000) : *Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes*. J. Contam. Hydrol., **45**, 165-241.

Chu K.H., Jewell W.J. (1994) : *Treatment of tetrachloroethylene with anaerobic attached film process*. J. Environ. Engin., **120**, 58-71.

Clement T.P. (1997) : *RT3D, a modular computer code for simulating Reactive multi-species Transport in 3-Dimensional groundwater systems*. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

Clement T.P. (2001) : *What's new in RT3D version 2.5*. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

Clement T.P., 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. Cont. Hydrol., **42**, 113–140.

Côme J.-M. (1996) : *Expérimentation et modélisation des procédés in situ de dépollution par biodégradation aérobie des aquifères contaminés par des hydrocarbures. Prise en compte d'une phase huile résiduelle.* Mémoire de thèse de doctorat Ecole des Mines de Paris – BRGM. Mémoires des sciences de la terre de l'Ecole des Mines de Paris n°**29**.

Cooper C.E., Davies N.A., Psychoulis M., Canevari L., Bates T.E., Dobbie M.S., Casley C.S., Sharpe M.A. (1997) : *Nitric oxide and peroxynitrite cause irreversible increases in the K_m for oxygen of mitochondrial cytochrome oxidase : in vitro and in vivo studies*. Biochimica et Biophysica Acta, **1607**, 27-34.

Cope N., Hughes J.B. (2001) : *Biologically-enhanced removal of PCE from NAPL sources zones.* Environ. Sci. Technol., **35**, 2014-2021.

Corapcioglu M.Y., Hossain M.A., Hossain M.A. (1991) : *Methanogenic biotransformation of chlorinated hydrocarbons in ground water.* J. Environ. Engineer., **117**, 1, 47-65.

Dabrock B., Riedel J., Bertram J., Gottschalk G. (1992) : *Isopropylbenzene (cumene)- a new substrate for the isolation of trichloroethene-degrading bacteria*. Arch. Microbiol*.,* **153**, 9-13.

Devol A.H. (1978) : *Bacterial oxygen uptake kinetics as related to biological processes in oxygen deficient zones of the oceans*. Deep-Sea Res., **25**, 137-146.

Diersch H.-J.G. (2000) : *Chemical reactions*. WASY Institute for Water Resources Planning and System Research Ltd., Berlin, Allemagne.

Dowd J.E., Riggs D.S. (1965) : *A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations*. J. Biol. Chem., **240**, 863-869.

ECSA (2001) : Bulletin n°20 (mai 2001) de l'association européenne des solvants chlorés.

Effler S.W. (1996) : *Limnological and engineering analysis of a polluted urban lake : prelude to environmental management of Onondaga Lake, New York*. Springer-Verlag, New York.

Eguchi M., Ishida Y. (1990) : *Oligotrophic properties of heterotrophic bacteria and in situ heterotrophic activity in pelagic seawaters*. FEMS Microbiol. Ecol., **73**, 23-30.

Eisenberg N.A., Van Luik A.E., Plansky L.E., Van Vleet R.J. (1987) : *A proposed validation strategy for the U.S. DOE Office of civilian radioactive waste management geological repository program*. GEOVAL, 7-9 avril, Stockholm, 341-374.

Ensign S.A., Hyman M.R., Arp D.J. (1992) : *Cometabolic degradation of chlorinated alkenes by alkene monooxygenase in a propylene-grown Xanthobacter strain*. Appl. Environ. Microbiol., **58**, 3038-3046.

Essaid H.I., Bekins B.A. (1997) : *BIOMOC, a multispecies solute-transport model with biodegradation*. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4022.

Fayolle F (1996) : *Biorestauration des aquifères pollués par des solvants chlorés*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, **51**, 559-574.

Fennel D.E., Gossett J.M. (1998) : *Modeling the production of and competition for hydrogen in a dechlorinating culture*. Environ. Sci. Technol., **32**, 2450-2460.

Fetzner S. (1998) : *Bacterial dehalogenation*. Appl. Microbiol. Biotechnol., **50**, 633-657.

Fetzner S., Lingens F. (1994) : *Bacterial dehalogenases : biochemistry, genetics, and biochemical applications*. Microbial. Rev., **58**, 641-685.

Fox B.G., Borneman J.G., Wackett L.P., Lipscomb J.D. (1990) : *Haloalkene oxidation by the soluble methane monooxygenase from Methylosinus trichosporium OB3b : mechanistic and environmental implications*. Biochem., **29**, 6419-6427.

Fukui M., Takii S. (1994) : *Kinetics of sulfate respiration by free-living and particule-associated sulfate-reducing bacteria*. FEMS Microbiol. Ecol., **13**, 241-248.

Garcia-Ruiz R., Pattinson S.N., Whitton B.A. (1998) : *Kinetic parameters of denitrification in a river continuum*. Appl. Environ. Microbiol., **64**, 2533-2538.

Gossett J.M. (1985) : *Anaerobic degradation of C1 and C2 chlorinated hydrocarbons*. Air Force Engineering and Services Center, ESL-TR-85-38 Final Report.

Goswami P., Singh H.D. (1991) : *Different modes of hydrocarbon uptake by two Pseudomonas species*. Wat. Env. Research, **37**, 1-11.

Gribble G.W. (1994) : *The natural production of chlorinated compounds*. Environ. Sci. Technol., **28**, 7, 310A-317A.

Gribble G.W. (2003) : *The diversity of naturally produced organohalogens*. Chemos., **52**, 289-297.

Gupta A., Flora J.R.V., Gupta M., Sayles G.D., Suidan M.T. (1994) : *Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats – I. Kinetic studies and experiments*. Wat. Res., **28**, 4, 781-793.

Han J-I, Lontoh S., Semrau J.D. (1999) : *Degradation of chlorinated and brominated hydrocarbons by Methylomicrobium album BG8*. Arch microbiol, **172**, 393-400.

Harris N.P., Hansford G.S. (1976) : *A study of substrate removal in a microbial film reactor*. Wat. Res., **10**, 11, 935-943.

Harrison D.E.F. (1967) : *The influence of dissolved oxygen concentrations on the respiration and glucose metabolism of Klebsiella aerogenes*. J. Gen. Microbiol., **46**, 193-211.

Harrison D.E.F., MacLennan D.G., Pritt S.J. (1969) : *Responses of bacteria to dissolved oxygen tension.* In *Fermentation advances*. D. Perlman Eds., Academic press, 117-143.

Hartmans S., de Bont J. (1992) : *Aerobic vinyl chloride metabolism in Mycobacterium aurum L1*. Appl. Environ. Microbiol., **58**, 1220-1226.

Haston Z.C., McCarty P.L. (1999) : *Chlorinated ethene half-velocity coefficients (Ks) for reductive dehalogenation*. Environ. Sci. Technol., **33**, 223-226.

Holliger C., Schraa G. (1994) : *Physiology meaning and potential for application of reductive dechlorination by anaerobic bacteria*. FEMS Microbiol. Rev., **15**, 297-305.

Holliger C., Schumacher W. (1994) : *Reductive dehalogenation as a respiratory process*. Antonie van Leeuwenhoeck, **66**, 239-246.

Hossain A., Corapcioglu M.Y. (1996) : *Modeling primary substrate controlled biotransformation and transport of halogenated aliphatics in porous media*. Transp. Por. Media, **24**, 203-220.

Inguva S., Shreve G.S. (1999) : *Biodegradation kinetics of trichloroethylene and 1,2-dichloroethane by Burkholderia (Pseudomonas) cepacia PR131 and Xanthobacter autotrophicus GJ10*. Intern. Biodet. Biodeg., **43**, 57-61

Ingvorsen K., Jorgensen B.B. (1984) : *Kinetics of sulfate uptake by freshwater and marine species of Desulfovibrio*. Arch. Microbiol., **139**, 61-66.

Ingvorsen K., Zehnder A.J.B., Jorgensen B.B. (1984) : *Kinetics of sulfate and acetate uptake by Desulfobacter postgatei*. Appl. Environ. Microbiol., **47**, 403-408.

Jakobsen R., Albrechtsen H.-J., Rasmussen M., Bay H., Bjerd P.L., Christensen T. (1998) : *H_2 concentrations in a landfill leachate plume (Grinsted Danemark) : in situ energetics of terminal electron acceptor processes*. Environ. Sci. Technol., **32**, 2142-2418.

Jeffers P.M., Ward L.M., Wolfe N.L. (1989) : *Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes*. Environ. Sci. Technol., **23**, 965-969.

Jetten M.S.M., Stams A.J.M., Zehnder A.J.B. (1990) : *Acetate threshold values and acetate activating enzymes in methanogenic bacteria*. FEMS Microbiol. Ecol., **73**, 339-344.

Johnson M.J. (1967) : *Aerobic microbial growth at low oxygen concentrations*. J. Bacteriol., **94**, 101-108.

Kalyuzhnyi S.V. (1997) : *Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. II. Description, verification and application of model*. Biores. Technol. **59**, 249-258.

Kastner M. (1991) : *Reductive dechlorination of tri- and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions.* Appl. Environ. Microbiol., **57**, 2039-2046.

Kennedy R.S., Finnerty W.R., Sudarsanan K., Young R.A. (1975) : *Microbial assimilation of hydrocarbons. 1. The fine-structure of a hydrocarbon oxidizing Acinetobacter Sp.* Arch. Microbiol., **102**, 75-83.

Klemendtsson L., Svenson B.H., Lindberg T., Rosswall T. (1977) : *The use of acetylene inhibition of nitrous oxide reductase in quantifying denitrification in soils*. Swed. J. Agr. Res., **7**, 179-185.

Kohl D.H., Vithayathil F., Whitlow P., Shearer G., Chien S.H. (1976) : *Denitrification kinetics in soil systems : The significance of good fits of date to mathematical forms*. Soil. Sc. Soc. Am. J., **40**, 249-253.

Konikow L.F., Bredehoeft J.D. (1978) : *Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water*. US Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 7, chap C2.

Kotsyurbenko O.R., Glagolev M.V., Nozhevnikova A.N., Conrad R. (2001) : *Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archae for hydrogen at low temperature.* FEMS Microbiol. Ecol., **38**, 153-159.

Koutinas A.A., Wang R., Kookos I.K., Webb C. (2001) : *Kinetic parameters of Aspergillus awamori in submerged cultivations on whole wheat flour under oxygen limiting conditions*. Bioch. Engin. J., **16**, 23-34.

Krooneman J., Moore E.R.B., van Velzen J.C.L., Prins R.A., Forney L.J., Gottschal J.C. (1998) : *Competition for oxygen and 3-chlorobenzoate between two aerobic bacteria using different degradation pathways*. FEMS Microbiol. Ecol., **26**, 171-179.

Lee M.D., Odom J.M., Buchanan R.J., Jr. (1998) : *New perspectives on microbial dehalogenation of chlorinated solvents : insights from the field*. Annu. Rev. Microbiol., **52**, 423-452.

Leffelaar P.A., Wessel W.W. (1988) : *Denitrification in a homogeneous, closed system : Experiment and simulation*. Soil. Sci., **146**, 335-349.

Lehninger A.L. (1972) : *Biochemistry*. Worth Publishers Inc., New York.

Lerner D.N., Bourg A.C.M., Gosk E., Bishop P.K., Mouvet C., Degranges P., Jakobsen R., Burston M.W., Barberis D. (1991) : *Sources et mouvements de solvants chlorés dans les eaux souterraines de Coventry (Grande-Bretagne)*. Hydrogéologie, **4**, 275-281.

Le Touche S. (1993) : *Étude qualitative et quantitative des sources diffuses de solvants chlorés*. Document réalisé sous la direction des Agences de l'Eau et du Ministère de l'Environnement.

Longmuir I.S. (1954) : *Respiration rate of bacteria as a function ox oxygen concentration*. Biochem. J., **57**, 81-87.

Lovley D.R., Klug M.J. (1983) : *Sulfate reducers can outcompete methanogens at freshwater sulfate concentrations*. Appl. Environ. Microbiol., **45**, 187-192.

Lovley D.R., Chapelle F.H., Woodward J.C. (1994) : *Use of dissolved H_2 concentrations to determine distribution of microbially catalysed redox reactions in groundwater*. Environ. Sci. Technol., **28**, 1205-1210.

Maag M., Malinovsky M., Nielsen S.M. (1997) : *Kinetics and temperature dependence of potential denitrification in riparian soils.* J. Environ. Qual., **26**, 215-223.

McCarty P.L. (1991) : *Engineering concepts for in-situ bioremediation*. In *Bioremediation : Fundamentals and effective applications.* Third annual symposium of the Gulf Coast hazardous substance research center, 21-22 Février 1991, Lamar University, Beaumont, Texas, 3-13.

McDonald M.G., Harbaugh A.W. (1988) : *A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model*. USGS Techniques of water-resources investigations, book 6, chap. A1.

McIsaac J.J., Dugdale R.C. (1972) : *Interactions of light and inorganic nitrogen in controlling nitrogen uptake in the sea*. Deep-Sea Res., **19**, 209-232.

McKenney D.J., Drury C.F., Findlay W.I., Mutus B., McDonnell T., Gajda C. (1994) : *Kinetics of denitrification by Pseudomonas fluorescens : oxygen effects*. Soil Biol. Biochem., **26**, 901-908.

McLennan D.G., Ousby J.C., Vasey R.V., Cotton N.T. (1971) : *The influence of dissolved oxygen on Pseudomonas AM1 grown on methanol in continuous culture*. J. Gen. Microbiol., **61**, 395-404.

de Marsily G. (1981) : *Hydrogéologie quantitative*. Collection Sciences de la terre, Masson, Paris.

Maymo-Gatell X., Tandoi V., Gossett J.M., Zinder S.H. (1995) : *Characterization of an H_2-utilizing enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethenes to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis*. Appl. Environ. Microbiol., **61**, 11, 3928-3933.

Maymo-Gatell X., Chien Y.-T., Gossett J.M., Zinder S.H. (1997) : *Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene*. Science, **276**, 1568-1571.

Messer J.J., Brezonik P.L. (1984) : *Laboratory evaluation of kinetic parameters for lake sediment denitrification models*. Ecol. Model., **21**, 277-286.

Miller E., Wohlfahrt G., Diekert G. (1998) : *Purification and characterization of the tetrachloroethene reductive dehalogenase of strain PCE-S*. Arch. Microbiol., **169**, 497-502.

Miller C.T., Christakos G., Imhoff P.T., McBride J.F., Pedit J.A., Trangenstein J.A. (1998) : *Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media : challenges and approaches*. Adv. Wat. Res., **21**, 77-120.

Monod J. (1949) : *The growth of bacterial cultures*. Ann. Rev. Microbiol. **3**, 371-394.

Moreau B. (2000) : *Mécanismes de dégradation dans les aquifères pollués par des solvants halogénés - État de l'art et proposition d'un modèle mathématique*. Mémoire de DEA, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Neumann A., Wohlfahrt G., Diekert G. (1996) : *Purification and characterization of tetrachloroethene reductive dehalogenase from Dehalospirillum multivorans*. J. Biol. Chem., **271**, 16515-16519.

Newell C.J., Connor J.A. (1998) : *Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes, result from four studies*. API Soil / groundwater technical task force.

Newell C.J., Smith A.P., Aziz C.E., Khan T.A., Gonzales J.R., Hass P.E. (1998) : *Biochlor : a planning-level natural attenuation model and database for solvent sites*. In *Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds*. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchee Eds, Battelle Press, Columbus, OH., 237-242.

Nex F., Schäfer G., Côme J.-M., Vogel T.M. (2004) : *A novel approach for modeling the biodegradation of chlorinated solvents*. In *Proceedings of the fourth international conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, 24-27 May 2004, Monterey, California.

Nielsen R.B., Keasling J.D. (1999) : *Reductive dechlorination of chlorinated ethene DNAPLs by a culture enriched from contaminated groundwater*. Biotechnol. Bioeng., **62**, 2, 160-165.

Ninomiya K., Sakai M., Ohba E., Kashiwagi N. (1994) : *Kinetic model for the biotransformation of tetrachloroethylene in groundwater*. Wat. Sci. Technol., **30**, 7, 13-18.

Okabe S., Nielsen P.H., Characklis W.G. (1992) : *Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans in continuous culture : limiting nutrients and sulfide concentrations*. Biotechnol. Bioeng., **40**, 725-734.

OMS (1994) : *Directives de qualité pour l'eau de boisson. Deuxième édition. Volume 1. Recommandations*. OMS, Genève.

OMS (1998) : *Guidelines for drinking-water quality. Second edition. Addendum to volume 2. Health criteria and other supporting information*. OMS, Genève.

Oren A., Blackburn T.H. (1979) : *Estimation of sediment denitrification rates at in situ nitrate concentrations*. Appl. Environ. Microbiol., **37**, 174-176.

Oude Elferink S.J.W.H., Visser A., Hulshoff Pol L.W., Stams A.J.M. (1994) : *Sulfate reduction in methanogenic bioreactors*. FEMS Microbiol. Rev., **15**, 119-136.

Pankow J.F., Cherry J.A. (1996) : *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater : History, behavior, and remediation*. Waterloo Press., Portland, Oregon, Canada.

Parsons T.R., Strickland J.D.H. (1962) : *On the production of particulate organic carbon by heterotrophic processes in seawater*. Deep-Sea Res., **8**, 211-222.

Pelmont J. (1993) : *Bactéries et environnement (adaptations physiologiques).* Presses universitaires de Grenoble, Grenoble.

Perriello F.A., Simkins S. (1999) : *Biotransformation of trichloroethylene using butane-oxidizing bacteria*. J. Soil. Contam., **8**, 1, 117-129.

Phillips D.H., Johnson M.J. (1961) : *Aeration in fermentation*. Biotechnol. Bioeng., **3**, 277-309.

Quintard M., Mouton C., Côme J.-M., Kaskassian S., Nex F., Roger A., Traverse S., Bohy M., Pollet I., Razakarisoa O., Schäfer G., Haeseler F., Le Thiez P., Ropars M., Mose R., Vogel T. (2004) : *Modélisation, atténuation, caractérisation dans les aquifères des composés organo-halogénés. Etat de l'art. Document final, 1 décembre 2004*. ADEME, Programme R&D MACAOH.

Rashid M., Kaluarachchi J.J. (1999) : *A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expressions*. J. Cont. Hydrol., **40**, 53-77.

Rosner B.M., McCarty P.L., Spormann A.M. (1997) : *In vitro studies on reductive vinyl chloride dehalogenation by an anaerobic mixed culture*. Appl. Envir. Microbiol., **63 (11)**, 4139-4144.

RTDF (1997) : *Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater : principles and practices*. Remediation Technologies Development Forum.

Ruder A.M., Ward E.M., Brown D.P. (2001) : *Mortality in dry-cleaning workers : an update*. Am. J. Indus. Med., **39**, 121-132.

Schaerlakens J., Mallants D., Simûnek J., van Genuchten M.Th., Feyen J. (1999) : *Numerical simulation of transport and sequential biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using CHAIN_2D*. Hydrol. Process. **13**, 2847-2859.

Schäfer G., Kobus H. (1990) : *DULAMO – Zweischichtiges 1D-Grundwassertransportmodell*. Programmdokumentation Nr. 90/08, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Stuttgart.

Schanke C.A., Wackett L.P. (1992) : *Environmental reductive elimination reactions of polychlorinated ethanes mimicked by transition-metal coenzymes*. Environ. Sci. Technol., **26**, 4, 830-833.

Seagren E.A., Rittmann B.E., Valocchi A.J. (1993) : *Quantitative evaluation of flushing and biodegradation for enhancing in situ dissolution of nonaqueous-phase liquids*. J. Cont. Hydrol., **12**, 1-2, 103-132.

Seagren E.A., Rittmann B.E., Valocchi A.J. (1994) : *Quantitative evaluation of the enhancement of NAPL-pool dissolution by flushing and biodegradation*. Environ. Sci. Technol., **28**, 5, 833-839.

Semadeni M., Pei-Chun C., Reinhard M. (1998) : *Reductive transformation of trichloroethene by cobalamin : reactivities of the intermediates acetylene, chloroacetylene and the DCE isomers.* Environ. Sci. Technol., **32**, 9, 1207-1213.

Sharma P.K., McCarty P.L. (1996) : *Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates tetrachloroethene to cis-1,2-dichloroethene*. Appl. Environ. Microbiol., **62**, 3, 761-765.

Sinke A.J.C., le Hecho I. (1999) : *Monitored natural attenuation : review of existing guidelines and protocols*. Rapport TNO – Nicole R99/313.

Sinke A.J.C., Heimovaara T., Tonnaer H., Van Veen J. (1998) : *A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy.* Gouda : NOBIS.

Skopp J., Gardner W.R., Tyler E.J. (1981) : *Two-region model with small interaction*. Soil Sci. Soc. Am. J., **45**, 837-842.

Smith R.L. (2002) : *Determining the terminal electron-accepting reaction in saturated subsurface*. In *Manual of Environmental Microbiology*, 2nd Edition, C.J. Hurst, R.L. Crawford, G.R. Knudsen, M.J. McInernee, L.D. Stetzenbach. ASM Press, Washington DC, USA, 743-752.

Smith R.L., Klug R.J. (1981) : *Reduction of sulfur compounds in the sediments of a eutrophic lake basin*. Appl. Environ. Microbiol., **41**, 1230-1237.

Strong D.T., Fillery I.R.P. (2002) : *Denitrification response to nitrate concentrations in sandy soils*. Soil Biol. Biochem., **34**, 945-954.

le Thiez P., Pottecher G., Côme J.-M. (1995) : *Validation of a general 3-D numerical model for simulating organic pollutants migration and application to site remediation*. International Conference on Health, Safety and Environment, June 9-12, New Orleans (USA), SPE 35851.

Ukrainczyk L., Chibwe M., Pinnavaia T.J., Boyd S.A. (1995) : *Reductive dechlorination of carbon tetrachloride in water catalysed by mineral-supported biomimetic cobalt macrocycles*. Environ. Sci. Technol., **29**, 2, 439-445.

US-EPA (1997) : *Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites.* Directive US-EPA – OSWER 9200.4-17.

US-EPA (1999) : *Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites.* Directive US-EPA – OSWER 9200.4-17P.

US-EPA (2000) : *Engineered approaches to « in situ » bioremediation of chlorinated solvents ; fundamentals and field applications.* Rapport US-EPA – OSWER 542-R-00-008.

Van Cappellen P., Wang Y. (1995) : *Metal cycling in surface sediments : modeling the interplay between transport and reaction*. In *Metal contaminated aquatic sediments*. H. Allen Eds, Ann Arbor Press, 21-64.

Van Cappellen P., Gaillard J.-F., Rabouille C. (1993) : *Biogeochemical transformations in sediments : kinetic models of early diagenesis*. In *Interactions of C, N, P, and S biogeochemical cycles and global change*. R. Wollast et al. Eds, Springer-Verlag, 401-445.

Van der Heijde P.K.M. (1996) : *Compilation of saturated and unsaturated zone modelling softwares.* Project summary, Rapport EPA/600/SR-96/009.

Vogel T.M., McCarty P.L. (1985) : *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions*. Appl. Environ. Microbiol., **49**, 5, 1080-1083.

Vogel T.M., Criddle C.S., McCarty P.L. (1987) : *Transformation of halogenated aliphatic compounds*. Environ. Sci. Technol., **21**, 722-736.

Waddill D.W., Widdowson M.A. (1997) : *SEAM3D : A numerical model for three-dimensional solute transport and sequential electron acceptor-based bioremediation in groundwater*. Prepared for the U.S. Army engineers waterways experiment station.

Wang Y., Van Cappellen P. (1996) : *A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: application to redox cycling in coastal marine sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 16, 2993-3014.

White D.C. (1963) : *Factors affecting the affinity for oxygen of cytochrome oxydases in Hemophilus parainfluenzae*. J. Biol. Chem., **238**, 3757-3761.

Widdowson M.A., Waddill D.W. (1998) : *Modeling intrinsic bioremediation of chlorinated solvents in groundwater*. In *Natural attenuation : chlorinated and recalcitrant compounds*. G. B. Wickramanayake et R. E. Hinchee Eds, Battelle Press, Columbus, OH., 225-230.

Widdowson M.A., Molz F.J., Benefield L.D. (1988) : *A numerical transport model for oxygen- and nitrate-based respiration linked to substrate and nutrient availability in porous media*. Wat. Res. Res., **24**, 9, 1553-1565.

Wiedemeier T. H., Wilson J. T., Kampbell D. H., Miller R. N., Hansen J. E (1995) : *Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater*. San Antonio (Texas) : Air force center for environmental excellence technology transfer division Brooks air force base.

Wiedemeier T. H., Swanson M. A., Moutoux D. E., Gordon E. K., Wilson J. T., Wilson B. H., Kampbell D. H., Haas P. E., Miller R. N., Hansen J. E., Chapelle F. H. (1998) : *Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water*. Rapport U.S. Environmental Protection Agency EPA/600R-98/128, Office of Research and Development, Washington DC.

Williams P.J.L.B. (1973) : *The validity of the application of simple kinetic analysis to heterogeneous microbial populations.* Limnol. Ocean., **18**, 159-165.

Wilson J.T., Kampbell D.H., Ferrey M., Estruesta P. (2001) : *Evaluation of the protocol for natural attenuation of chlorinated solvents : case study at the Twin Cities Army Ammunition Plant*. Rapport EPA 600/R-01/025.

Winzler R.J. (1941) : *The respiration of baker's yeast at low oxygen tension*. J. Cell. Comp. Physiol., **17**, 263-271.

Wright R.T., Hobbie J.E. (1966) : *The use of glucose and acetate by bacteria and algae in aquatic ecosystems*. Ecology, **47**, 447-464.

Yang Y., McCarty P.L. (2000) : *Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL*. Environ. Sci. Technol., **34**, 2979-2984.

Yaws C.L. (1999) : *Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill (ed), New York.

Zheng C. (1999) : *MT3D99, a modular 3d multispecies transport simulator. User's guide*. S.S. Papadopulos & Associates, Inc., Bethesda, Maryland.

ANNEXES

Annexe 1 : Codes analytiques et numériques pour modéliser la biodégradation des OHV dissous

Nom du code	Cinétiques de dégradation	Réactions séquentielles	Accepteurs d'électrons / Zonation du panache	Biomasse	Spécificité	Référence
BIOCHLOR	1^{er} ordre	Déchloration réductrice séquentielle en conditions anaérobies des chloroéthylènes (5 composés) et des chloroéthanes (4 composés)	Pas d'accepteurs d'électrons ; prise en compte de 2 zones redox avec vitesses de dégradation différentes	Non	Modèle analytique ; dégradation abiotique du chloroéthane	Newell et al. (1998)
BIOMOC	Monod simple (1 seul réactif limitant) et Monod multiple (plusieurs réactifs limitant) avec inhibitions : compétitive (cométabolisme), non compétitive (ex : inhibition d'un processus anaérobie par O_2), inhibition de la biomasse et inhibition de Haldane modifiée (toxicité des métabolites)	Non	Plusieurs accepteurs d'électrons et de nutriments cellulaires non identifiés ; pas de zonation	Modèle macroscopique de biomasse sorbée, limitation possible par les nutriments cellulaires		Essaid et Bekins (1997) ; Konikow et Bredehoeft (1978)
BIOPLUME III	1^{er} ordre, ordre 0 et Monod simple (pas de réactif limitant)	Non, biodégradation d'un hydrocarbure	5 : O_2, NO_3^-, Fe^{3+} (supposé sorbé), SO_4^{2-} et CO_2 ; 1 seul mécanisme actif à un endroit donné	Pas d'évolution, concentration constante	Existence de concentrations seuil en accepteurs d'électrons qui définissent le mécanisme actif	Wilson et al. (2001)
BIOREDOX	Ordre 0, 1^{er} ordre avec influence possible de la concentration en donneurs d'électrons (non chloré) sur la constante cinétique de 1^{er} ordre	Oui	Prise en compte d'accepteurs inorganiques et de leurs espèces réduites ; découpage le long du panache en zones méthanogène, sulfato-réductrice, ferro-réductrice, dénitrifiante et aérobie avec un seul mécanisme actif par zone	Non	Prise en compte des ions halogènes ; prise en compte des composés sous forme dissoute et sorbée ; réactions d'oxydo-réduction couplées entre plusieurs accepteurs et plusieurs donneurs d'électrons	Carey et al. (1998a et b)
BIO1D	1^{er} ordre et Monod simple en conditions anaérobies (pas de prise en compte de l'accepteur) ; Monod en conditions aérobies (limitation par O_2)	Non, 1 seul substrat modélisé	1 : O_2 ; pas de prise en compte d'accepteur en zone réductrice	Pas d'évolution, concentration constant	Simplification de l'équation de Monod en 1^{er} ordre quand $S < 0.25\ K_s$	Site web : www.mines.colorado.edu/research/igwmc/software/igwmcsoft/bio1d.html
CHAIN_2D	1^{er} ordre	Dégradation séquentielle des solvants chlorés	Non	Non	Estimation des paramètres utilisés à partir de la littérature	Schaerlaekens et al. (1999)
FEFLOW	Ordre 0, 1^{er} ordre et Monod	Réactions linéaires successives monoconstituants (Diersch, 2000) pour représenter un processus de transport multiconstituant	Non	Non		Site web : www.wasy.de/english/produkte/feflow/index.html

MT3D99 (mise à jour de MT3DMS)	Ordre 0, 1er ordre et Monod simple (pas de réactif limitant)	Dégradation séquentielle du 1er ordre (en particulier pour les solvants chlorés)	Oui pour la réaction instantanée (adaptée surtout aux hydrocarbures), non pour les autres réactions	Non		Zheng (1999)
RBCA Tier 2 ANALYSER	Ordre 0 pour les BTEX, 1er ordre pour les chloroéthylènes	Oui	Non pour les chloroéthylènes, oui pour les BTEX (1 ou plusieurs)	Non		Site web : www.surfacewater.com/rbca-tier-2-2d.html
RT3D v.2.5	Ordre 0 (BTEX), Monod avec prise en compte de la biomasse, 1er ordre	Dégradation séquentielle du 1er ordre pour une famille de 4 composés ; dégradation séquentielle du 1er ordre aérobie / anaérobie pour la famille des méthanogène	Oui pour les BTEX (1 ou plusieurs), non pour les chlorés	Prise en compte possible dans la cinétique de Monod	Prise en compte des ions Cl^-	Clement (1997, 2001) ; Clement et al. (2000)
SEAM3D-CAH	Ordre 0, 1er ordre et Monod	Réactions uniquement pour les méthanogène, séquentielle et oxydation (aérobie et anaérobie) pour le VC / déchloration réductrice pour le PCE, TCE, DCE,	Prise en compte des accepteurs inorganiques (O_2, NO_3^-, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, MnO_4^- et CO_2) et de leurs espèces réduites ; 1 seul mécanisme dans chaque cellule déterminé par la concentration de l'accepteur le plus énergétique	Non	Prise en compte des ions Cl^- et du produit final de biodégradation (éthylène)	Waddill et Widdowson (1997) ; Widdowson et Waddill (1998)
SIMUSCOPP	Monod avec limitation par l'oxygène dissous	Non, car adapté à la biodégradation des hydrocarbures	1 : O_2	2 biomasses sorbées immobiles distinctes (phase dissoute et organique)	Biodégradation possible en phase dissoute et à l'interface eau / phase organique	le Thiez et al. (1995)
UTCHEM	Ordre 0, 1 et Monod avec cométabolisme aérobie (avec prise en compte d'un « pouvoir réducteur » NADPH), compétition des enzymes entre plusieurs substrats et compétition entre les substrats	Oui, car définition d'une réaction par un substrat, un accepteur, une population bactérienne et un ou plusieurs produits de réaction	Prise en compte de n substrats, accepteurs d'électrons et nutriments	Prise en compte de n biomasses mobiles et sorbées (microcolonies avec prise en compte possible de résistance à la diffusion des composés)	Dégradation abiotique du 1er ordre ; biodégradation de la phase NAPL ; pb principal : la compétition ne peut se faire qu'entre les substrats, ce qui pose un pb en milieu réducteur	de Blanc et al. (1996)
Code R&D Hossain et Corapcioglu	Cométabolisme avec Monod : Monod simple pour le substrat primaire et la biomasse, Monod avec compétition avec le substrat primaire pour les composés chlorés	Déchloration réductrice séquentielle d'une famille de 4 composés chlorés	Non	Biomasse immobile (sorbée)	Prise en compte, par une cinétique d'ordre 1, de la consommation par la biomasse du carbone organique naturel	Hossain et Corapcioglu (1996)
Code R&D Fennell et Gossett	Monod simple pour le donneur d'électron initial (non chloré) et les biomasses, Monod avec influence du donneur H_2 pour le PCE	Non, seul composé chloré modélisé = PCE	Non	3 biomasses : fermentatrices (produisent H_2 à partir d'un donneur organique initial), déchloratrices et méthanogènes	Prise en compte d'une compétition pour l'utilisation de H_2 via une valeur seuil d'utilisation de H_2 différente entre les méthanogènes et les déchloratrices ; ccl : les déchloratrices sont favorisées pour des faibles concentrations en H_2	Fennell et Gossett (1998)

Tableau A-50 : Codes analytiques et numériques pour modéliser la biodégradation des OHV dissous

Annexe 2 : Formalisme mathématique des équations de biodégradation

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
PCE	
Réduction sous conditions sulfato-réductrices	
Accepteurs d'électrons	$R_{PCE_réd_SO4} = -V_{\max_PCE_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + K_{PCE}\left(1+\frac{C_{SO4}.E_{SO4,PCE}}{K_{SO4_SO4}}+\frac{C_{TCE}.E_{TCE,PCE}}{K_{TCE_SO4}}+\frac{C_{DCE}.E_{DCE,PCE}}{K_{DCE_SO4}}\right)}\right),\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD}+K_{COD_SO4}}\right)\right]$
	$R_{SO4_réd_SO4} = -V_{\max_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{SO4}}{C_{SO4} + K_{SO4}\left(1+\frac{C_{PCE}.E_{PCE,SO4}}{K_{PCE_SO4}}+\frac{C_{TCE}.E_{TCE,SO4}}{K_{TCE_SO4}}+\frac{C_{DCE}.E_{DCE,SO4}}{K_{DCE_SO4}}\right)}\right),\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD}+K_{COD_SO4}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_SO4} = \alpha_3 Y_{COD/SO4} R_{SO4_réd_SO4} + \beta_3 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_SO4} + \chi_3 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} + \delta_3 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_SO4} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_SO4} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
	$R_{CO2_réd_SO4} = -a_3 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_SO4}$
Commentaire	Lors de la déchloration réductrice, une mole d'organo-chloré libère une mole d'ions chlorures.

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
PCE	
Réduction sous conditions méthanogènes	
Accepteurs d'électrons	$R_{PCE_réd_CO2} = -V_{\max_PCE_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{PCE}}{C_{PCE} + K_{PCE}\left(1 + \frac{C_{CO2}.E_{CO2,PCE}}{K_{CO2_CO2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,PCE}}{K_{TCE_CO2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,PCE}}{K_{DCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$
	$R_{CO2_réd_CO2} = R_{CO2_{cons}_CO2} + R_{CO2_{prod}_CO2}$ $R_{CO2_{cons}_CO2} = -V_{\max_CO2_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{CO2}}{C_{CO2} + K_{CO2}\left(1 + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,CO2}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,CO2}}{K_{TCE_CO2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,CO2}}{K_{DCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_CO2} = \alpha_4 Y_{COD/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2} + \beta_4 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_CO2} + \chi_4 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} + \delta_4 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_CO2} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_CO2} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
	$R_{CO2_{prod}_CO2} = -a_4 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_CO2}$
	$R_{methane_réd_CO2} = -Y_{methane/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2}$
Commentaire	Le CO_2 est à la fois consommé comme accepteur d'électrons (et transformé en CH_4) et produit par oxydation du donneur d'électrons (COD).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
TCE	
Oxydation aérobie et réduction sous conditions dénitrifiantes Etant réalisés par la même population bactérienne, ces deux mécanismes peuvent se passer de manière concomitante dans une même maille du modèle. La difficulté vient du fait que les OHV jouent à la fois le rôle d'accepteurs d'électrons (pour la réduction) et de donneur d'électrons (pour l'oxydation). Nous faisons le choix de traiter ces deux mécanismes de manière indépendante, l'équation globale de dégradation du TCE étant alors la somme des équations provenant de ces 2 mécanismes.	
Oxydation aérobie	
Accepteur d'électrons	$R_{O2_ox_O2} = \alpha_1 Y_{O2/COD} R_{COD_ox_O2} + \beta_1 Y_{O2/TCE} R_{TCE_ox_O2} + \chi_1 Y_{O2/DCE} R_{DCE_ox_O2} + \delta_1 Y_{O2/VC} R_{VC_ox_O2} + \varepsilon_1 Y_{O2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Donneurs d'électrons	$R_{TCE_ox_O2} = -V_{\max_TCE_O2} \min\left[\left(\frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{COD}.E_{COD,TCE}}{K_{COD_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,TCE}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,TCE}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
	$R_{COD_ox_O2} = -V_{\max_COD_O2} \min\left[\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,COD}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,COD}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,COD}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,COD}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
Produits de dégradation	$R_{Cl_ox_O2} = -3Y_{Cl/TCE} R_{TCE_ox_O2} - 2Y_{Cl/DCE} R_{DCE_ox_O2} - Y_{Cl/VC} R_{VC_ox_O2}$
	$R_{CO2_ox_O2} = -a_1 Y_{CO2/COD} R_{COD_ox_O2} - b_1 Y_{CO2/TCE} R_{TCE_ox_O2} - c_1 Y_{CO2/DCE} R_{DCE_ox_O2} - d_1 Y_{CO2/VC} R_{VC_ox_O2} - e_1 Y_{CO2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Commentaire	Lors de l'oxydation, une mole d'organo-chloré libère plus d'une mole d'ions chlorures (3 pour le TCE, 2 pour le DCE et 1 pour le VC).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
TCE	
Réduction sous conditions dénitrifiantes	
Accepteurs d'électrons	$R_{TCE_réd_NO3} = R^1_{TCE_réd_NO3} + R^2_{TCE_réd_NO3}$ $R^1_{TCE_réd_NO3} = -V_{\max_TCE_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{NO3}.E_{NO3,TCE}}{K_{NO3_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,TCE}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,TCE}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$ $R^2_{TCE_réd_NO3} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_NO3}$
	$R_{NO3_réd_NO3} = -V_{\max_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{NO3}}{C_{NO3} + K_{NO3}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,NO3}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,NO3}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,NO3}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,NO3}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_NO3} = \alpha_2 Y_{COD/NO3} R_{NO3_réd_NO3} + \beta_2 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} + \chi_2 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3}$ $+ \delta_2 Y_{COD/VC} R^1_{VC_réd_NO3} + \varepsilon_2 Y_{COD/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_NO3} = -Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3} - Y_{Cl/VC} R^1_{VC_réd_NO3}$
	$R_{CO2_réd_NO3} = -a_2 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_NO3}$
Commentaire	Le terme réactionnel du TCE est séparé en deux parties : la première concerne sa cinétique de disparition ; la deuxième concerne sa cinétique d'apparition liée à la disparition du PCE (composé père).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
TCE	
Réduction sous conditions sulfato-réductrices	
Accepteurs d'électrons	$R_{TCE_réd_SO4} = R^1_{TCE_réd_SO4} + R^2_{TCE_réd_SO4}$ $R^1_{TCE_réd_SO4} = -V_{\max_TCE_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{SO4}.E_{SO4,TCE}}{K_{SO4_SO4}} + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,TCE}}{K_{PCE_SO4}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_SO4}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_SO4}}\right)\right]$ $R^2_{TCE_réd_SO4} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_SO4}$
	$R_{SO4_réd_SO4} = -V_{\max_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{SO4}}{C_{SO4} + K_{SO4}\left(1 + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,SO4}}{K_{PCE_SO4}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,SO4}}{K_{TCE_SO4}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,SO4}}{K_{DCE_SO4}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_SO4}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_SO4} = \alpha_3 Y_{COD/SO4} R_{SO4_réd_SO4} + \beta_3 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_SO4} + \chi_3 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4}$ $+ \delta_3 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_SO4} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_SO4} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
	$R_{CO2_réd_SO4} = -a_3 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_SO4}$

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
TCE	
Réduction sous conditions méthanogènes	
Accepteurs d'électrons	$R_{TCE_réd_CO2} = R^1_{TCE_réd_CO2} + R^2_{TCE_réd_CO2}$ $R^1_{TCE_réd_CO2} = -V_{\max_TCE_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{TCE}}{C_{TCE} + K_{TCE}\left(1 + \frac{C_{CO2}.E_{CO2,TCE}}{K_{CO2_CO2}} + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,TCE}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,TCE}}{K_{DCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$ $R^2_{TCE_réd_CO2} = -Y_{TCE/PCE} R_{PCE_réd_CO2}$
	$R_{CO2_réd_CO2} = R_{CO2_{cons}_CO2} + R_{CO2_{prod}_CO2}$ $R_{CO2_{cons}_CO2} = -V_{\max_CO2_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{CO2}}{C_{CO2} + K_{CO2}\left(1 + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,CO2}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,CO2}}{K_{TCE_CO2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,CO2}}{K_{DCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_CO2} = \alpha_4 Y_{COD/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2} + \beta_4 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_CO2} + \chi_4 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} + \delta_4 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_CO2} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_CO2} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
	$R_{CO2_{prod}_CO2} = -a_4 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_CO2}$
	$R_{methane_réd_CO2} = -Y_{methane/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2}$
Commentaire	Le CO_2 est à la fois consommé comme accepteur d'électrons (et transformé en CH_4) et produit par oxydation du donneur d'électrons (COD).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
DCE	
Oxydation aérobie et réduction sous conditions dénitrifiantes Etant réalisés par la même population bactérienne, ces deux mécanismes peuvent se passer de manière concomitante dans une même maille du modèle. La difficulté vient du fait que les OHV jouent à la fois le rôle d'accepteurs d'électrons (pour la réduction) et de donneur d'électrons (pour l'oxydation). Nous faisons le choix de traiter ces deux mécanismes de manière indépendante, l'équation globale de dégradation du DCE étant alors la somme des équations provenant de ces 2 mécanismes.	
Oxydation aérobie	
Accepteur d'électrons	$R_{O2_ox_O2} = \alpha_1 Y_{O2/COD} R_{COD_ox_O2} + \beta_1 Y_{O2/TCE} R_{TCE_ox_O2} + \chi_1 Y_{O2/DCE} R_{DCE_ox_O2} + \delta_1 Y_{O2/VC} R_{VC_ox_O2} + \varepsilon_1 Y_{O2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Donneurs d'électrons	$R_{DCE_ox_O2} = -V_{\max_DCE_O2} \min\left[\left(\frac{C_{DCE}}{C_{DCE} + K_{DCE}\left(1 + \frac{C_{COD}.E_{COD,DCE}}{K_{COD_O2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,DCE}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,DCE}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,DCE}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
	$R_{COD_ox_O2} = -V_{\max_COD_O2} \min\left[\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,COD}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,COD}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,COD}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,COD}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
Produits de dégradation	$R_{Cl_ox_O2} = -3Y_{Cl/TCE} R_{TCE_ox_O2} - 2Y_{Cl/DCE} R_{DCE_ox_O2} - Y_{Cl/VC} R_{VC_ox_O2}$
	$R_{CO2_ox_O2} = -a_1 Y_{CO2/COD} R_{COD_ox_O2} - b_1 Y_{CO2/TCE} R_{TCE_ox_O2} - c_1 Y_{CO2/DCE} R_{DCE_ox_O2} - d_1 Y_{CO2/VC} R_{VC_ox_O2} - e_1 Y_{CO2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Commentaire	Lors de l'oxydation, une mole d'organo-chloré libère plus d'une mole d'ions chlorures (3 pour le TCE, 2 pour le DCE et 1 pour le VC).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
DCE	
Réduction sous conditions dénitrifiantes	
Accepteurs d'électrons	$R_{DCE_réd_NO3} = R^1_{DCE_réd_NO3} + R^2_{DCE_réd_NO3}$ $R^1_{DCE_réd_NO3} = -V_{\max_DCE_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{DCE}}{C_{DCE} + K_{DCE}\left(1 + \frac{C_{NO3}.E_{NO3,DCE}}{K_{NO3_NO3}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,DCE}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,DCE}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,DCE}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$ $R^2_{DCE_réd_NO3} = -Y_{DCE/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3}$
	$R_{NO3_réd_NO3} = -V_{\max_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{NO3}}{C_{NO3} + K_{NO3}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,NO3}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,NO3}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,NO3}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,NO3}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_NO3} = \alpha_2 Y_{COD/NO3} R_{NO3_réd_NO3} + \beta_2 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} + \chi_2 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3}$ $+ \delta_2 Y_{COD/VC} R^1_{VC_réd_NO3} + \varepsilon_2 Y_{COD/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_NO3} = -Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3} - Y_{Cl/VC} R^1_{VC_réd_NO3}$
	$R_{CO2_réd_NO3} = -a_2 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_NO3}$
Commentaire	Le terme réactionnel du DCE est séparé en deux parties : la première concerne sa cinétique de disparition ; la deuxième concerne sa cinétique d'apparition liée à la disparition du TCE (composé père).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
DCE	
Réduction sous conditions sulfato-réductrices	
Accepteurs d'électrons	$R_{DCE_réd_SO4} = R^1_{DCE_réd_SO4} + R^2_{DCE_réd_SO4}$ $R^1_{DCE_réd_SO4} = -V_{\max_DCE_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{DCE}}{C_{DCE} + K_{DCE}\left(1+\frac{C_{SO4}.E_{SO4,DCE}}{K_{SO4_SO4}}+\frac{C_{PCE}.E_{PCE,DCE}}{K_{PCE_SO4}}+\frac{C_{TCE}.E_{TCE,DCE}}{K_{TCE_SO4}}\right)}\right),\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD}+K_{COD_SO4}}\right)\right]$ $R^2_{DCE_réd_SO4} = -Y_{DCE/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4}$
	$R_{SO4_réd_SO4} = -V_{\max_SO4} \min\left[\left(\frac{C_{SO4}}{C_{SO4} + K_{SO4}\left(1+\frac{C_{PCE}.E_{PCE,SO4}}{K_{PCE_SO4}}+\frac{C_{TCE}.E_{TCE,SO4}}{K_{TCE_SO4}}+\frac{C_{DCE}.E_{DCE,SO4}}{K_{DCE_SO4}}\right)}\right),\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD}+K_{COD_SO4}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_SO4} = \alpha_3 Y_{COD/SO4} R_{SO4_réd_SO4} + \beta_3 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_SO4} + \chi_3 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4}$ $+ \delta_3 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_SO4} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_SO4} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_SO4} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_SO4}$
	$R_{CO2_réd_SO4} = -a_3 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_SO4}$

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
DCE	
Réduction sous conditions méthanogènes	
Accepteurs d'électrons	$R_{DCE_réd_CO2} = R^1_{DCE_réd_CO2} + R^2_{DCE_réd_CO2}$ $R^1_{DCE_réd_CO2} = -V_{\max_DCE_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{DCE}}{C_{DCE} + K_{DCE}\left(1 + \frac{C_{CO2}.E_{CO2,DCE}}{K_{CO2_CO2}} + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,DCE}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,DCE}}{K_{TCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$ $R^2_{DCE_réd_CO2} = -Y_{DCE/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2}$
	$R_{CO2_réd_CO2} = R_{CO2_{cons}_CO2} + R_{CO2_{prod}_CO2}$ $R_{CO2_{cons}_CO2} = -V_{\max_CO2_CO2} \min\left[\left(\frac{C_{CO2}}{C_{CO2} + K_{CO2}\left(1 + \frac{C_{PCE}.E_{PCE,CO2}}{K_{PCE_CO2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,CO2}}{K_{TCE_CO2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,CO2}}{K_{DCE_CO2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_CO2}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_CO2} = \alpha_4 Y_{COD/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2} + \beta_4 Y_{COD/PCE} R_{PCE_réd_CO2} + \chi_4 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} + \delta_4 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_CO2} = -Y_{Cl/PCE} R_{PCE_réd_CO2} - Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_CO2} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_CO2}$
	$R_{CO2_{prod}_CO2} = -\alpha_4 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_CO2}$
	$R_{methane_réd_CO2} = -Y_{methane/CO2} R_{CO2_{cons}_CO2}$
Commentaire	Le CO_2 est à la fois consommé comme accepteur d'électrons (et transformé en CH_4) et produit par oxydation du donneur d'électrons (COD).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
VC	
Oxydation aérobie et réduction sous conditions dénitrifiantes Etant réalisés par la même population bactérienne, ces deux mécanismes peuvent se passer de manière concomitante dans une même maille du modèle. La difficulté vient du fait que les OHV jouent à la fois le rôle d'accepteurs d'électrons (pour la réduction) et de donneur d'électrons (pour l'oxydation). Nous faisons le choix de traiter ces deux mécanismes de manière indépendante, l'équation globale de dégradation du VC étant alors la somme des équations provenant de ces 2 mécanismes.	
Oxydation aérobie	
Accepteur d'électrons	$R_{O2_ox_O2} = \alpha_1 Y_{O2/COD} R_{COD_ox_O2} + \beta_1 Y_{O2/TCE} R_{TCE_ox_O2} + \chi_1 Y_{O2/DCE} R_{DCE_ox_O2} + \delta_1 Y_{O2/VC} R_{VC_ox_O2} + \varepsilon_1 Y_{O2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Donneurs d'électrons	$R_{VC_ox_O2} = -V_{\max_VC_O2} \min\left[\left(\frac{C_{VC}}{C_{VC} + K_{VC}\left(1 + \frac{C_{COD}.E_{COD,VC}}{K_{COD_O2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,VC}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,VC}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,VC}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
	$R_{COD_ox_O2} = -V_{\max_COD_O2} \min\left[\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,COD}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,COD}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,COD}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,COD}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
Produits de dégradation	$R_{Cl_ox_O2} = -3Y_{Cl/TCE} R_{TCE_ox_O2} - 2Y_{Cl/DCE} R_{DCE_ox_O2} - Y_{Cl/VC} R_{VC_ox_O2}$
	$R_{CO2_ox_O2} = -a_1 Y_{CO2/COD} R_{COD_ox_O2} - b_1 Y_{CO2/TCE} R_{TCE_ox_O2} - c_1 Y_{CO2/DCE} R_{DCE_ox_O2} - d_1 Y_{CO2/VC} R_{VC_ox_O2} - e_1 Y_{CO2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Commentaire	Lors de l'oxydation, une mole d'organo-chloré libère plus d'une mole d'ions chlorures (3 pour le TCE, 2 pour le DCE et 1 pour le VC).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
VC	
Réduction sous conditions dénitrifiantes	
Accepteurs d'électrons	$R_{VC_réd_NO3} = R^1_{VC_réd_NO3} + R^2_{VC_réd_NO3}$ $R^1_{VC_réd_NO3} = -V_{\max_VC_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{VC}}{C_{VC} + K_{VC}\left(1 + \frac{C_{NO3}.E_{NO3,VC}}{K_{NO3_NO3}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,VC}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,VC}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,VC}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$ $R^2_{VC_réd_NO3} = -Y_{VC/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3}$
	$R_{NO3_réd_NO3} = -V_{\max_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{NO3}}{C_{NO3} + K_{NO3}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,NO3}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,NO3}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,NO3}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,NO3}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_NO3} = \alpha_2 Y_{COD/NO3} R_{NO3_réd_NO3} + \beta_2 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} + \chi_2 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3}$ $+ \delta_2 Y_{COD/VC} R^1_{VC_réd_NO3} + \varepsilon_2 Y_{COD/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3}$
Produits de dégradation	$R_{Cl_réd_NO3} = -Y_{Cl/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} - Y_{Cl/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3} - Y_{Cl/VC} R^1_{VC_réd_NO3}$
	$R_{CO2_réd_NO3} = -a_2 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_NO3}$
Commentaire	Le terme réactionnel du VC est séparé en deux parties : la première concerne sa cinétique de disparition ; la deuxième concerne sa cinétique d'apparition liée à la disparition du DCE (composé père).

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
ETH	
Oxydation aérobie et réduction sous conditions dénitrifiantes Etant réalisés par la même population bactérienne, ces deux mécanismes peuvent se passer de manière concomitante dans une même maille du modèle. La difficulté vient du fait que les OHV jouent à la fois le rôle d'accepteurs d'électrons (pour la réduction) et de donneur d'électrons (pour l'oxydation). Nous faisons le choix de traiter ces deux mécanismes de manière indépendante, l'équation globale de dégradation du ETH étant alors la somme des équations provenant de ces 2 mécanismes.	
Oxydation aérobie	
Accepteur d'électrons	$R_{O2_ox_O2} = \alpha_1 Y_{O2/COD} R_{COD_ox_O2} + \beta_1 Y_{O2/TCE} R_{TCE_ox_O2} + \chi_1 Y_{O2/DCE} R_{DCE_ox_O2} + \delta_1 Y_{O2/VC} R_{VC_ox_O2} + \varepsilon_1 Y_{O2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$
Donneurs d'électrons	$R_{ETH_ox_O2} = -V_{\max_ETH_O2} \min\left[\left(\frac{C_{ETH}}{C_{ETH} + K_{ETH}\left(1 + \frac{C_{COD}.E_{COD,ETH}}{K_{COD_O2}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,ETH}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,ETH}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{CV}.E_{CV,ETH}}{K_{CV_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
	$R_{COD_ox_O2} = -V_{\max_COD_O2} \min\left[\left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,COD}}{K_{TCE_O2}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,COD}}{K_{DCE_O2}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,COD}}{K_{VC_O2}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,COD}}{K_{ETH_O2}}\right)}\right), \left(\frac{C_{O2}}{C_{O2} + K_{O2_O2}}\right)\right]$
Produits de dégradation	$R_{CO2_ox_O2} = -a_1 Y_{CO2/COD} R_{COD_ox_O2} - b_1 Y_{CO2/TCE} R_{TCE_ox_O2} - c_1 Y_{CO2/DCE} R_{DCE_ox_O2} - d_1 Y_{CO2/VC} R_{VC_ox_O2} - e_1 Y_{CO2/ETH} R_{ETH_ox_O2}$

Type de constituant	Expression du terme réactionnel
ETH	
Réduction sous conditions dénitrifiantes	
Accepteurs d'électrons	$R_{ETH_réd_NO3} = R^1_{ETH_réd_NO3} + R^2_{ETH_réd_NO3}$ $R^1_{ETH_réd_NO3} = -V_{\max_ETH_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{ETH}}{C_{ETH} + K_{ETH}\left(1 + \frac{C_{NO3}.E_{NO3,ETH}}{K_{NO3_NO3}} + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,ETH}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,ETH}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{CV,ETH}}{K_{VC_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$ $R^2_{ETH_réd_NO3} = -Y_{ETH/CV} R^1_{CV_réd_NO3}$
	$R_{NO3_réd_NO3} = -V_{\max_NO3} \min\left[\left(\frac{C_{NO3}}{C_{NO3} + K_{NO3}\left(1 + \frac{C_{TCE}.E_{TCE,NO3}}{K_{TCE_NO3}} + \frac{C_{DCE}.E_{DCE,NO3}}{K_{DCE_NO3}} + \frac{C_{VC}.E_{VC,NO3}}{K_{VC_NO3}} + \frac{C_{ETH}.E_{ETH,NO3}}{K_{ETH_NO3}}\right)}\right), \left(\frac{C_{COD}}{C_{COD} + K_{COD_NO3}}\right)\right]$
Donneur d'électrons	$R_{COD_réd_NO3} = \alpha_2 Y_{COD/NO3} R_{NO3_réd_NO3} + \beta_2 Y_{COD/TCE} R^1_{TCE_réd_NO3} + \chi_2 Y_{COD/DCE} R^1_{DCE_réd_NO3}$ $+ \delta_2 Y_{COD/VC} R^1_{VC_réd_NO3} + \varepsilon_2 Y_{COD/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3}$
Produits de dégradation	$R_{CO2_réd_NO3} = -a_2 Y_{CO2/COD} R_{COD_réd_NO3}$
	$R_{Ethane_réd_NO3} = -Y_{Ethane/ETH} R^1_{ETH_réd_NO3}$
Commentaire	Le terme réactionnel du ETH est séparé en deux parties : la première concerne sa cinétique de disparition ; la deuxième concerne sa cinétique d'apparition liée à la disparition du VC (composé père).

Annexe 3 : Données bibliographiques sur les paramètres cinétiques de biodégradation

Composé	Paramètre	Système	Description	Valeur	Référence
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Saccharomyces énergétique* (levure) Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 10°C Durée de l'expérience : Description :	0,08	Winzler (1941)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Saccharomyces énergétique* (levure) Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	0,02	Longmuir (1954)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Bacillus megantherium* Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 20°C Durée de l'expérience : Description :	0,09	Longmuir (1954)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Candida utilis* (levure) Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 35°C Durée de l'expérience : Description :	0,4	Button et Garver (1966)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Candida utilis* (levure) Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 30°C Durée de l'expérience : Description :	0,04	Johnson (1967)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Aspergillus awamori* (champignon aérobie) Accepteurs : oxygène Donneurs : glucose Substrat de croissance : farine de blé Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Paramètres obtenus par « fitting » d'un modèle sur des données expérimentales	0,02	Koutinas et al. (2003)
O_2	K (mg/L)	O/P	Bactéries : *Aspergillus awamori, niger* et *oryzae* Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	0,09-0,80	Koutinas et al. (2003)
O_2	K (mg/L)	O-An/P/W	Bactéries : aérobie marine Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium Température : 25°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène	0,06	Devol (1978)
O_2	K (mg/L)	O-An/P/W	Bactéries : moyenne de 6 bactéries dénitrifiantes Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium	0,01-0,06	Devol (1978)

			Température : 20 - 30°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène		
O_2	K (mg/L)	O-An/M/W	Bactéries : moyenne de 2 cultures mixtes Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium Température : 15 - 25°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène	0,01-0,04	Devol (1978)
O_2	K (mg/L)	O/M/W	Bactéries : *Alcaligenes* sp. strain L6 Accepteurs : oxygène Donneurs : 3-chlorobenzoate Substrat de croissance : Ajout d'extrait de levure Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : ajustement de concentrations croissantes en oxygène	0,34	Krooneman et al. (1988)
O_2	K (mg/L)	O/M/W	Bactéries : *Pseudomonas* sp. strain A3 Accepteurs : oxygène Donneurs : 3-chlorobenzoate Substrat de croissance : Ajout d'extrait de levure Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : ajustement de concentrations croissantes en oxygène	0,59	Krooneman et al. (1988)
O_2	K (mg/L)	O/E	Bactéries : mitochondrie de cerveau de gerbille Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : mesures dans un respiromètre en ajoutant de très faibles concentrations en oxygène	0,06	Cooper et al. (2003)
O_2	Vmax (mg/L/j)	O-An/P/W	Bactéries : aérobie marine Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium Température : 25°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène	41,1	Devol (1978)
O_2	Vmax (mg/L/j)	O-An/P/W	Bactéries : moyenne de 6 bactéries dénitrifiantes Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium Température : 20 - 30°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène	14,4-179	Devol (1978)
O_2	Vmax (mg/L/j)	O-An/M/W	Bactéries : moyenne de 2 cultures mixtes Accepteurs : oxygène Donneurs : Substrat de croissance : eau de mer + succinate de sodium Température : 15 - 25°C Durée de l'expérience : incubation pendant 12-16 h	57,6-125,5	Devol (1978)

			Description : consommation d'oxygène par des bactéries marines issues de zones océaniques déficientes en oxygène		
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/P/W	Bactéries : *Pseudomonas fluorescens* Accepteurs : Nitrates Donneurs : Tryptone, extrait de levure Substrat de croissance : Température : 25 °C Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates en milieu strictement anaérobie et en milieu partiellement anaérobie	231,88 (sans O2) 130,20 (avec O2)	McKenney et al. (1994)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/P/W	Bactéries : *Pseudomonas fluorescens denitrifians* Accepteurs : Nitrates Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Température : 28 °C Durée de l'expérience : 5 j Description : Ajout d'un pulse de nitrates de concentration 0.25 mg/L et observation de la décroissance des concentrations	0,04	Almeida et al. (1995)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Glucose (6000 mg/L) Substrat de croissance : Sol constitué de sable fin de Coachella (foc 0.11 %) Température : 25 °C Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	170	Bowman et Focht (1974)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Glucose (1 g/L) Substrat de croissance : Sol de surface d'une région agricole du Danemark Température : 25 °C Durée de l'expérience : 90-120 min Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	0,26	Ambus (1993)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments superficiels du golfe de Fos pollués par des hydrocarbures Température : Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	14,1	Bonin et al. (1994)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sol superficiel (0-3 cm) australien sablo-argileux (10% argile) Température : 16°C Durée de l'expérience : 12 j Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates à travers la colonne (10 cm) de sol initialement saturée en eau	10-60	Strong et Fillery (2002)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments superficiels du lac Okeechobee (Floride) Température : 35.5 °C Durée de l'expérience : 3 h	3,06	Messer et Brezonik (1984)

			Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates dans des échantillons de sédiments mouillés ne contenant plus de nitrates		
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Dénitrifiantes Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments de rivière, formés de silts et de sable Température : Durée de l'expérience : Description : Dénitrification préalable de la carotte de sédiment, puis ajout de concentration croissantes en nitrates en écoulement dans l'échantillon de sédiments	0,806-39,68	Garcia-Ruiz et al. (1998)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/W	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments de rivière Température : Durée de l'expérience : Description :	4,06	Kohl et al. (1976)
NO_3^-	K (mg/L)	A/n/M/W	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments de rivière Température : Durée de l'expérience : Description :	0,21-1,26	Maag et al. (1997)
NO_3^-	K (mg/L)	A/M	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Acétate et H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	26,04	Klemendtsson et al. (1977)
NO_3^-	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments superficiels du lac Okeechobee (Floride) Température : 35.5 °C Durée de l'expérience : 3 h Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates dans des échantillons de sédiments mouillés ne contenant plus de nitrates	30,24	Messer et Brezonik (1984)
NO_3^-	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments issus d'un fjord marin Température : Durée de l'expérience : 4 j Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	6,01	Oren et Blackburn (1979)
NO_3^-	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Glucose (6000 mg/L) Substrat de croissance : Sol constitué de sable fin de Coachella (foc 0.11 %) Température : 25 °C Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	150	Bowman et Focht (1974)
NO_3^-	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Glucose (1 g/L) Substrat de croissance : Sol de surface d'une région	192,85	Ambus (1993)

			agricole du Danemark Température : 25 °C Durée de l'expérience : 90-120 min Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates		
NO_3^-	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments superficiels du golfe de Fos pollués par des hydrocarbures Température : Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en nitrates	28,8	Bonin et al. (1994)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P/W	Bactéries : *Desulfovibrio desulfuricans* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Extraits de levure Substrat de croissance : Température : 30°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries pendant 2 et 5 jours, expérience de 100 min Description : Concentrations différentes en sulfates	23,42	Fukui et Takii (1994)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P/W	Bactéries : *Desulfovibrio desulfuricansi* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Lactate (avec pulse d'azote) Substrat de croissance : Température : 35 et 43 °C Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	1,8 (35°C) 1 (43°C)	Okabe et al. (1992)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P	Bactéries : *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough) Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	3,10	Ingvorsen et Jorgensen (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P	Bactéries : *Desulfovibrio vulgaris* (Marburg) Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	0,46	Ingvorsen et Jorgensen (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P	Bactéries : *Desulfovibrio salexigens* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	7,35	Ingvorsen et Jorgensen (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P	Bactéries : *Desulfovibrio sapovorans* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	0,70	Ingvorsen et Jorgensen (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/P	Bactéries : *Desulfovibrio postgatei* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en sulfates	20,74	Ingvorsen et al. (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/M/S	Bactéries : Sulfato-réductrices des sédiments d'une	3,36	Bak et Pfennig

			zone littorale du lac de Constance Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Slurry (sédiments de sable fin et silt dans de l'eau) Température : 20°C Durée de l'expérience : Description : Après 2 j d'incubation du slurry pendant lesquels les sulfates présents sont consommés, expérience avec ajout de concentrations croissantes en sulfates		(1991)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices des sédiments du lac de Wintergreen Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	6,53	Smith et Klug (1981)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/s/M/W	Bactéries : Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments issus de carottes prélevées à Sachem Harbor, Long Island Sound, USA Température : Durée de l'expérience : 8-10 j d'incubation en flacon Description : Ajout de concentrations différentes en sulfate de sodium dans des échantillons de carottes, puis croissance en flacon	155,52	Boudreau et Westrich (1984)
SO_4^{2-}	K (mg/L)	A/M	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Acétate et H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	22,08	Brandis-Heep et al. (1983)
SO_4^{2-}	Vmax (mg/L/j)	A/s/M/W	Bactéries : Accepteurs : Sulfates Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments issus de carottes prélevées à Sachem Harbor, Long Island Sound, USA Température : Durée de l'expérience : 8-10 j d'incubation en flacon Description : Ajout de concentrations différentes en sulfate de sodium dans des échantillons de carottes, puis croissance en flacon	5,84	Boudreau et Westrich (1984)
SO_4^{2-}	Vmax (mg/L/j)	A/M	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments prélevés dans le lac de Lawrence Température : Durée de l'expérience : Description :	10,6	Lovley et Klug (1983)
SO_4^{2-}	Vmax (mg/L/j)	A/M	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments prélevés dans le lac de Wintergreen Température : Durée de l'expérience : Description :	9,2 – 14,3	Smith et Klug (1981)
CO_2	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Moyenne de bactéries pures sulfato-réductrices hydrogénotrophiques	0,03 – 0,18	Oude Elferink et al. (1994)

			Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Valeur estimée égale à K (H_2)		
CO_2	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Moyenne de bactéries pures méthanogènes hydrogénotrophiques Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Valeur estimée égale à K (H_2)	0,09 – 0,62	Oude Elferink et al. (1994)
CO_2	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Bactéries pures méthanogènes hydrogénotrophiques strain MSB issues de sédiments pollués Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : sels minéraux + extrait de levure + vitamines Température : Entre 4 et 30°C Durée de l'expérience : 100 – 500 h Description : Consommation d'une concentration d'H_2 ; valeur estimée égale à K (H_2)	0,017 (4°C) – 0,053 (30°C)	Kotsyurbenko et al. (2001)
CO_2	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Bactéries pures méthanogènes hydrogénotrophiques strain MSP issues de sédiments pollués Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : sels minéraux + extrait de levure + vitamines Température : Entre 4 et 30°C Durée de l'expérience : 100 – 500 h Description : Consommation d'une concentration d'H_2 ; valeur estimée égale à K (H_2)	0,053 (4°C) – 0,22 (30°C)	Kotsyurbenko et al. (2001)
CO_2	K (mg/L)	A/m	Bactéries : méthanogènes hydrogénotrophiques (bactéries qui utilisent H_2 et CO_2) Accepteurs : dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description : Valeur utilisée pour un modèle de digestion anaérobie du glucose en batch	0,44	Kalyuzhnyi (1997)
CO_2	Vmax (mg/L/j)	A/m/P	Bactéries : Bactéries pures méthanogènes hydrogénotrophiques strain MSB issues de sédiments pollués Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : sels minéraux + extrait de levure + vitamines Température : Entre 4 et 30°C Durée de l'expérience : 100 – 500 h Description : Consommation d'une concentration d'H_2 ; valeur estimée égale à ¼ de Vmax (H_2)	0,029 (4°C) – 0,16 (30°C)	Kotsyurbenko et al. (2001)
CO_2	Vmax (mg/L/j)	A/m/P	Bactéries : Bactéries pures méthanogènes hydrogénotrophiques strain MSP issues de sédiments pollués Accepteurs : Dioxyde de carbone Donneurs : H_2 Substrat de croissance : sels minéraux + extrait de levure + vitamines Température : Entre 4 et 30°C Durée de l'expérience : 100 – 500 h Description : Consommation d'une concentration d'H_2 ;	0,021 (4°C) – 0,095 (30°C)	Kotsyurbenko et al. (2001)

			valeur estimée égale à ¼ de Vmax (H_2)		
PCE	K (mg/L)	A/m	Bactéries : Conditions méthanogènes Accepteurs : PCE et TCE Donneurs : Sucrose Substrat de croissance : Réacteur anaérobie à lit expansé Température : 35°C Durée de l'expérience : Acclimatation pendant 2 semaines Description :	0,25	Chu et Jewell (1994)
PCE	K (mg/L)	A/m	Bactéries : Déchloratrices sous conditions méthanogènes Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 35°C Durée de l'expérience : Description : Paramètre utilisé dans un modèle	0,09	Fennell et Gossett (1998)
PCE	K (mg/L)	A/P/W	Bactéries : *Dehalospirillum multivorans*s Accepteurs : PCE (unique source de carbone) Donneurs : Méthyl viologène réduit (concentration constante de 1.6 mmol/L) Substrat de croissance : Directement le PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Description :Détermination photométrique avec plusieurs concentrations en PCE	33,2	Neumann et al. (1996)
PCE	K (mg/L)	A/P/W	Bactéries : *Desulfitobacterium strain PCE-S* Accepteurs : PCE (unique source de carbone) Donneurs : Méthyl viologène réduit (concentration constante de 1.6 mmol/L) Substrat de croissance : Directement le PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Description :Détermination photométrique avec plusieurs concentrations en PCE	1,66	Miller et al. (1998)
PCE	K (mg/L)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : PCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en PCE et mesure des taux initiaux de déchloration	0,018	Haston et McCarty (1999)
PCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : PCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en PCE et mesure des taux initiaux de déchloration	12,78	Haston et McCarty (1999)
TCE	K (mg/L)	O/P/W	Bactéries : *Burkholderia (Pseudomonas) cepacia PR131* Accepteurs :	3,42	Inguva et Shreve (1999)

			Donneurs : TCE Substrat de croissance : sels inorganiques + glucose (phase de croissance) + uniquement TCE (expériences cinétiques) Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Ajout de diverses concentrations en TCE (0-25 mg/L) dans le microcosme aérobie		
TCE	K (mg/L)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et TCE Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en TCE (0 – 15.8 mg/L)	7,75	Han et al. (1999)
TCE	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Méthanotrophes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et TCE Substrat de croissance : Sels inorganiques + méthane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	3,84	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Propane-oxydantes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Propane et TCE Substrat de croissance : Sels inorganiques + propane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	5,22	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Toluène-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O_2 Donneurs : Toluène et TCE Substrat de croissance : Sels inorganiques + toluène Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	8,64	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Phénol-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O_2 Donneurs : Phénol et TCE Substrat de croissance : Sels inorganiques + phénol Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	2,04	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	K (mg/L)	A/m	Bactéries : Déchloratrices sous conditions méthanogènes Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 35°C Durée de l'expérience : Description : Paramètre utilisé dans un modèle	0,07	Fennell et Gossett (1998)

TCE	K (mg/L)	A/P/W	Bactéries : *Dehalospirillum multivorans*s Accepteurs : TCE (unique source de carbone) Donneurs : Méthyl viologène réduit (concentration constante de 1.6 mmol/L) Substrat de croissance : Directement le TCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Description :Détermination photométrique avec plusieurs concentrations en TCE	31,56	Neumann et al. (1996)
TCE	K (mg/L)	A/P/W	Bactéries : *Desulfitobacterium strain PCE-S* Accepteurs : TCE (unique source de carbone) Donneurs : Méthyl viologène réduit (concentration constante de 1.6 mmol/L) Substrat de croissance : Directement le TCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Description :Détermination photométrique avec plusieurs concentrations en TCE	0,53	Miller et al. (1998)
TCE	K (mg/L)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments organiques (foc = 25%) non pollués des Everglades Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	4,2	Barrio-Lage et al. (1987)
TCE	K (mg/L)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Aquifère sableux pollué par du TCE (foc = 2%) Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	1,58	Barrio-Lage et al. (1987)
TCE	K (mg/L)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Roche substratum imperméable (foc < 1%) Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	0,97	Barrio-Lage et al. (1987)
TCE	K (mg/L)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : TCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en TCE et mesure des taux initiaux de énergétique	0,18	Haston et McCarty (1999)
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/P/W	Bactéries : *Burkholderia (Pseudomonas) cepacia PR131* Accepteurs : Donneurs : TCE Substrat de croissance : sels inorganiques + glucose (phase de croissance) + uniquement TCE (expériences cinétiques) Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Ajout de diverses concentrations en TCE	0,072	Inguva et Shreve (1999)

			(0-25 mg/L) dans le microcosme aérobie		
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et TCE Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en TCE (0 – 15.8 mg/L)	77,35	Han et al. (1999)
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Méthanotrophes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels inorganiques + méthane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	515	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Propane-oxydantes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Propane Substrat de croissance : Sels inorganiques + propane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	900	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Toluène-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O_2 Donneurs : Toluène Substrat de croissance : Sels inorganiques + toluène Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	340	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Phénol-oxydantes issues d'un aquifère à Livermore, Californie Accepteurs : O_2 Donneurs : Phénol Substrat de croissance : Sels inorganiques + phénol Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description : Ajout de concentrations différentes en TCE ; oxydation cométabolique du TCE	420	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
TCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments organiques (foc = 25%) non pollués des Everglades Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	0,047	Barrio-Lage et al. (1987)
TCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Aquifère sableux pollué par du TCE (foc = 2%) Température : 25°C	0,028	Barrio-Lage et al. (1987)

			Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme		
TCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Roche substratum imperméable (foc < 1%) Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de TCE ajouté dans le microcosme	0,0076	Barrio-Lage et al. (1987)
TCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : TCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en TCE et mesure des taux initiaux de déchloration	7,76	Haston et McCarty (1999)
Cis-DCE	K (mg/L)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et DCE Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en DCE (0 – 1 mg/L)	0,078	Han et al. (1999)
Cis-DCE	K (mg/L)	A/m	Bactéries : Déchloratrices sous conditions méthanogènes Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 35°C Durée de l'expérience : Description : Paramètre utilisé dans un modèle	0,05	Fennell et Gossett (1998)
Cis-DCE	K (mg/L)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments organiques non pollués des Everglades Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de cis-DCE ajouté dans le microcosme	5,19	Barrio-Lage et al. (1986)
Cis-DCE	K (mg/L)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : DCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en DCE et mesure des taux initiaux de déchloration	0,32	Haston et McCarty (1999)

Cis-DCE	Vmax (mg/L/j)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et DCE Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en DCE (0 – 1 mg/L)	1,59	Han et al. (1999)
Cis-DCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Sédiments organiques non pollués des Everglades Température : 25°C Durée de l'expérience : 6 mois Description : Suivi de la dégradation de 5 mg/L de cis-DCE ajouté dans le microcosme	0,03	Barrio-Lage et al. (1986)
Cis-DCE	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : DCE Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en DCE et mesure des taux initiaux de déchloration	1,36	Haston et McCarty (1999)
VC	K (mg/L)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et VC Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en VC (0 – 6.25 mg/L)	1,88	Han et al. (1999)
VC	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Aérobies Accepteurs : Donneurs : VC Substrat de croissance : Sédiments de fond de ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE Température : Durée de l'expérience : Description :	0,76	Bradley et Chapelle (1998)
VC	K (mg/L)	A/f/M/S	Bactéries : Accepteurs : Fe III Donneurs : VC Substrat de croissance : Sédiments de fond de ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE + solution Fe-EDTA (absence d'O2, de NO3 et de SO4) = conditions de réduction du fer III Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture en microcosme pendant 37j Description : Ajout de 6 concentrations différentes en VC (de 0.01 à 3.56 mg/L) et suivi de la production de CO2 (minéralisation du VC)	0,081	Bradley et Chapelle (1997)
VC	K (mg/L)	A/m	Bactéries : Déchloratrices sous conditions	18,13	Fennell et

			méthanogènes Accepteurs : Donneurs : Substrat de croissance : Température : 35°C Durée de l'expérience : Description : Paramètre utilisé dans un modèle		Gossett (1998)
VC	K (mg/L)	A/m/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : VC Substrat de croissance : Sédiments de fond de ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE + eau distillée (absence d'O2, de NO3, de SO4, de Fe) = conditions méthanogènes Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture en microcosme pendant 37j Description : Ajout de 6 concentrations différentes en VC (de 0.01 à 3.56 mg/L) et suivi de la production de CO2 (minéralisation du VC)	0,48	Bradley et Chapelle (1997)
VC	K (mg/L)	A/M/W	Bactéries : Culture mixte anaérobie issue d'un site pollué par du PCE Accepteurs : VC Donneurs : acétate, extrait de levure, H_2 Substrat de croissance : Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries pendant plusieurs années dans un milieu enrichi en VC Description : Ajout de concentrations croissantes en VC dans un flacon contenant des extraites de cellules bactériennes	4,75	Rosner et al. (1997)
VC	K (mg/L)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : VC Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en VC et mesure des taux initiaux de déchloration	0,16	Haston et McCarty (1999)
VC	Vmax (mg/L/j)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane et VC Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description : Oxydation cométabolique de concentrations différentes en VC (0 – 6.25 mg/L)	59,85	Han et al. (1999)
VC	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Aérobies Accepteurs : Donneurs : CV Substrat de croissance : Sédiments de fond de ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE Température : Durée de l'expérience : Description :	0,78	Bradley et Chapelle (1998)
VC	Vmax (mg/L/j)	A/f/M/S	Bactéries : Accepteurs : Fe III Donneurs : VC Substrat de croissance : Sédiments de fond de	0,048	Bradley et Chapelle (1997)

			ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE + solution Fe-EDTA (absence d'O2, de NO3 et de SO4) = conditions de réduction du fer III Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture en microcosme pendant 37j Description : Ajout de 6 concentrations différentes en VC (de 0.01 à 3.56 mg/L) et suivi de la production de CO2 (minéralisation du VC)		
VC	Vmax (mg/L/j)	A/m/M/S	Bactéries : Accepteurs : Donneurs : VC Substrat de croissance : Sédiments de fond de ruisseau issu d'une décharge polluée par du cis-DCE + eau distillée (absence d'O2, de NO3, de SO4, de Fe) = conditions méthanogènes Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture en microcosme pendant 37j Description : Ajout de 6 concentrations différentes en VC (de 0.01 à 3.56 mg/L) et suivi de la production de CO2 (minéralisation du VC)	0,012	Bradley et Chapelle (1997)
VC	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Culture mixte anaérobie issue d'un site pollué par du PCE Accepteurs : VC Donneurs : acétate, extrait de levure, H_2 Substrat de croissance : Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries pendant plusieurs années dans un milieu enrichi en VC Description : Ajout de concentrations croissantes en VC dans un flacon contenant des extraites de cellules bactériennes	6,55	Rosner et al. (1997)
VC	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Accepteurs : VC Donneurs : H_2 Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + benzoate de sodium + effluent d'un réacteur mixte anaérobie alimenté avec du matériel issu d'un site contaminé par du PCE Température : 25°C Durée de l'expérience : Culture en réacteur pendant plusieurs mois Description : Ajout de concentrations différentes en VC et mesure des taux initiaux de déchloration	0,81	Haston et McCarty (1999)
Lactate	K (mg/L)	A/s/P/W	Bactéries : *Desulfovibrio desulfuricans* Accepteurs : Sulfate Donneurs : Lactate Substrat de croissance : Température : 30°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries pendant 2 et 5 jours, expérience de 100 min Description : Concentrations différentes en lactate	5,23	Fukui et Takii (1994)
Lactate	K (mg/L)	A/s/P/W	Bactéries : *Desulfovibrio desulfuricansi* Accepteurs : Sulfates Donneurs : Lactate (avec pulse d'azote) Substrat de croissance : Température : 35 et 43 °C Durée de l'expérience : Description : Concentrations différentes en lactate	2,2 (35°C) 10 (43°C)	Okabe et al. (1992)
Glucose	K (mg/L)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates (1000 mg/L) Donneurs : Glucose	500	Bowman et Focht (1974)

			Substrat de croissance : Sol constitué de sable fin de Coachella (foc 0.11 %) Température : 25 °C Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en glucose		
Glucose	Vmax (mg/L/j)	A/n/M/S	Bactéries : Accepteurs : Nitrates (1000 mg/L) Donneurs : Glucose Substrat de croissance : Sol constitué de sable fin de Coachella (foc 0.11 %) Température : 25 °C Durée de l'expérience : Description : Ajout de concentrations croissantes en glucose	135	Bowman et Focht (1974)
Glucose	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Anaérobies d'eau de mer (A : eau côtière polluée ; B : eau lointaine propre) Accepteurs : Donneurs : Glucose Substrat de croissance : Eau de mer + le donneur ajouté Température : 1°C Durée de l'expérience : Incubation 1-6h dans le noir Description : Mesure du taux d'assimilation du donneur ajouté par les bactéries par mesure de radioactivité	0,014 (A) – 0,0004 (B)	Eguchi et Ishida (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/n	Bactéries : Dénitrifiantes Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	5,4	Leffelaar et Wessel (1988)
Acétate	K (mg/L)	A/s	Bactéries : Sulfato-réductrices Accepteurs : Donneurs : Acétate et H_2 Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	47,4	Brandis-Heep et al. (1983)
Acétate	K (mg/L)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices Accepteurs : Sulfate Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Sédiments prélevés dans le lac de Lawrence Température : Durée de l'expérience : Description :	0,18	Lovley et Klug (1983)
Acétate	K (mg/L)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices issues d'un réacteur mixte sulfato-réducteur Accepteurs : Sulfates Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + acétate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et de l'acétate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale d'acétate	0,84	Gupta et al. (1994)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Moyenne de bactéries pures sulfato-réductrices acétotrophiques (utilisent l'acétate comme donneur) dans un réacteur méthanogène	4,13 – 13,6	Oude Elferink et al. (1994)

			Accepteurs : Sulfates Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :		
Acétate	K (mg/L)	A/m/P	Bactéries : Moyenne de bactéries pures méthanogènes acétotrophiques (utilisent l'acétate comme donneur) dans un réacteur méthanogène Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Température : Durée de l'expérience : Description :	23 - 177	Oude Elferink et al. (1994)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanothrix soehngenii* (bactérie méthanogène acétotrophique = utilise acétate comme donneur et source de carbone) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	51,6	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanosarcina barkeri* (bactérie méthanogène acétotrophique = utilise acétate comme donneur et source de carbone) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	180-1320	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanobacterium thermoautotrophicum* (bactérie méthanogène hydrogénotrophique = utilise H_2 comme donneur et CO_2 comme accepteur) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	2,4	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanospirillum hungatei* (bactérie méthanogène hydrogénotrophique = utilise H_2 comme donneur et CO_2 comme accepteur) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	5,04	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanococcus marispaludis* (bactérie méthanogène hydrogénotrophique = utilise H_2 comme donneur et CO_2 comme accepteur) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	5,4	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanococcus A3* (bactérie méthanogène hydrogénotrophique = utilise H_2 comme donneur et	15	Jetten et al. (1990)

			CO_2 comme accepteur) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :		
Acétate	K (mg/L)	A/m/P/W	Bactéries : *Methanobrevibacter arboriphilus* (bactérie méthanogène hydrogénotrophique = utilise H_2 comme donneur et CO_2 comme accepteur) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Milieu minéral + extrait de levure + acétate Température : 19°C Durée de l'expérience : Description :	16,8	Jetten et al. (1990)
Acétate	K (mg/L)	A/m/M	Bactéries : Méthanogènes issues d'un réacteur mixte méthanogène Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + acétate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et de l'acétate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale d'acétate	6	Gupta et al. (1994)
Acétate	Vmax (mg/L/j)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices issues d'un réacteur mixte sulfato-réducteur Accepteurs : Sulfates Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + acétate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et de l'acétate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale d'acétate	360	Gupta et al. (1994)
Acétate	Vmax (mg/L/j)	A/m/M	Bactéries : Méthanogènes issues d'un réacteur mixte méthanogène Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + acétate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et de l'acétate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale d'acétate	600	Gupta et al. (1994)
Acétate	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Anaérobies d'eau de mer (A : eau côtière polluée ; B : eau lointaine propre) Accepteurs : Donneurs : Acétate Substrat de croissance : Eau de mer + le donneur ajouté	0,02 (A) – 0,002 (B)	Eguchi et Ishida (1990)

			Température : 1°C Durée de l'expérience : Incubation 1-6h dans le noir Description : Mesure du taux d'assimilation du donneur ajouté par les bactéries par mesure de radioactivité		
Glutamate	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Anaérobies d'eau de mer (A : eau côtière polluée ; B : eau lointaine propre) Accepteurs : Donneurs : glutamate Substrat de croissance : Eau de mer + le donneur ajouté Température : 1°C Durée de l'expérience : Incubation 1-6h dans le noir Description : Mesure du taux d'assimilation du donneur ajouté par les bactéries par mesure de radioactivité	0,093 (A) – 0,02 (B)	Eguchi et Ishida (1990)
Glycolate	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Anaérobies d'eau de mer (A : eau côtière polluée ; B : eau lointaine propre) Accepteurs : Donneurs : Glycolate Substrat de croissance : Eau de mer + le donneur ajouté Température : 1°C Durée de l'expérience : Incubation 1-6h dans le noir Description : Mesure du taux d'assimilation du donneur ajouté par les bactéries par mesure de radioactivité	0,007 (A) – 0,0018 (B)	Eguchi et Ishida (1990)
Glycine	Vmax (mg/L/j)	A/M/W	Bactéries : Anaérobies d'eau de mer (A : eau côtière polluée ; B : eau lointaine propre) Accepteurs : Donneurs : Glycine Substrat de croissance : Eau de mer + le donneur ajouté Température : 1°C Durée de l'expérience : Incubation 1-6h dans le noir Description : Mesure du taux d'assimilation du donneur ajouté par les bactéries par mesure de radioactivité	0,006 (A) – 0,002 (B)	Eguchi et Ishida (1990)
Méthanol	K (mg/L)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices issues d'un réacteur mixte sulfato-réducteur Accepteurs : Sulfates Donneurs : Méthanol Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + méthanol Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et du méthanol, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de méthanol	2,56	Gupta et al. (1994)
Méthanol	K (mg/L)	A/m/M	Bactéries : Méthanogènes issues d'un réacteur mixte méthanogène Accepteurs : Donneurs : Méthanol Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + méthanol Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des	5,34	Gupta et al. (1994)

			nutriments et du méthanol, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de méthanol		
Méthanol	Vmax (mg/L/j)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices issues d'un réacteur mixte sulfato-réducteur Accepteurs : Sulfates Donneurs : Méthanol Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + méthanol Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et du méthanol, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de méthanol	640	Gupta et al. (1994)
Méthanol	Vmax (mg/L/j)	A/m/M	Bactéries : Méthanogènes issues d'un réacteur mixte méthanogène Accepteurs : Donneurs : Méthanol Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + méthanol Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et du méthanol, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de méthanol	960	Gupta et al. (1994)
Formate	Vmax (mg/L/j)	A/s/M	Bactéries : Sulfato-réductrices issues d'un réacteur mixte sulfato-réducteur Accepteurs : Sulfates Donneurs : Formate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + formate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et du formate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de formate	1980	Gupta et al. (1994)
Formate	Vmax (mg/L/j)	A/m/M	Bactéries : Méthanogènes issues d'un réacteur mixte méthanogène Accepteurs : Donneurs : Formate Substrat de croissance : Sels inorganiques + vitamines + formate Température : 35°C Durée de l'expérience : Incubation dans le réacteur pendant 160j puis tests cinétiques pendant 500 min Description : Culture des bactéries dans un réacteur parfaitement mélangé et alimenté en continu par des nutriments et du formate, puis test cinétique = observation de la décroissance d'une concentration initiale de formate	3220	Gupta et al. (1994)
Méthane	K (mg/L)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble)	0,304	Han et al. (1999)

			Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description :		
Méthane	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Méthanotrophes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels inorganiques + méthane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	1,07	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
Méthane	Vmax (mg/L/j)	O/P/W	Bactéries : *Methylomicrobium album BG8* (méthanotrophe exprimant la MMO particulaire, plus lente que la MMO soluble) Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels minéraux de nitrate + atmosphère méthane / air + cuivre Température : 30°C Durée de l'expérience : Description :	991,5	Han et al. (1999)
Méthane	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Méthanotrophes issues du sol d'une ancienne décharge Accepteurs : O_2 Donneurs : Méthane Substrat de croissance : Sels inorganiques + méthane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	3487	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
Propane	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : organo-chlorés Accepteurs : O_2 Donneurs : Propane Substrat de croissance : Sels inorganiques + propane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	0,84	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
Propane	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : organo-chlorés Accepteurs : O_2 Donneurs : Propane Substrat de croissance : Sels inorganiques + propane Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	900	Chang et Alvarez-Cohen (1995)
Toluène	K (mg/L)	O/M/S	Bactéries : Toluène-oxydantes Accepteurs : O_2 Donneurs : Toluène Substrat de croissance : Sels inorganiques + toluène Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	1,02	Chang et Alvarez-Cohen (1995)

Toluène	Vmax (mg/L/j)	O/M/S	Bactéries : Toluène-oxydantes Accepteurs : O_2 Donneurs : Toluène Substrat de croissance : Sels inorganiques + toluène Température : 20°C Durée de l'expérience : Culture des bactéries en réacteur à 20°C Description :	1364	Chang et Alvarez-Cohen (1995)

Tableau A-51 : Paramètres cinétiques de biodégradation issus de la littérature

Légende : codes utilisés

O : aérobie
A : anaérobie
n : dénitrifiante
f : ferro-réductrice
s : sulfato-réductrice
m : méthanogène

P : culture pure
M : culture mixte
E : enzyme dérivée de microorganismes

S : matériel aquifère utilisé comme substrat de croissance
W : expérience en flacon avec des bactéries mobiles dans une phase eau